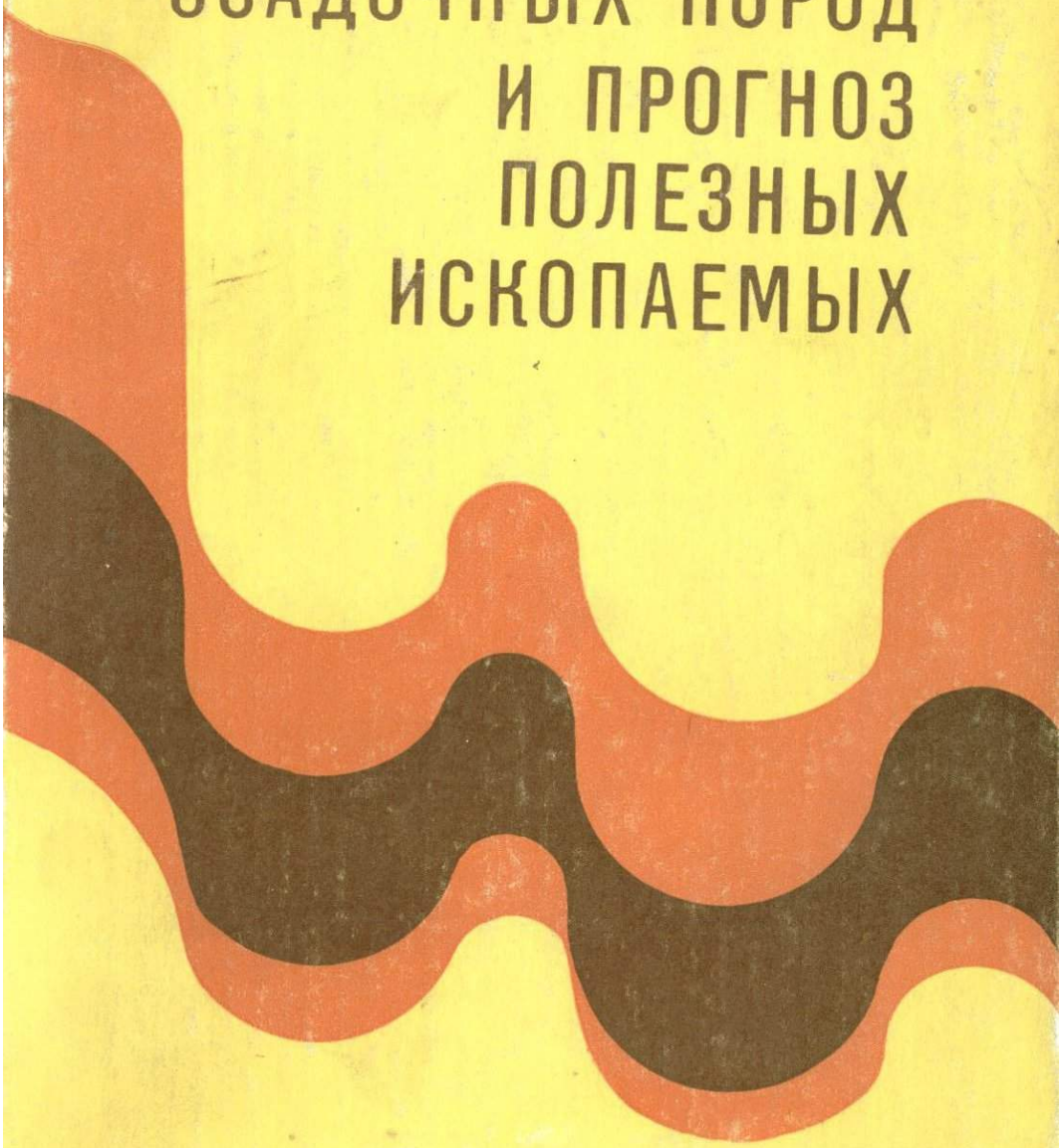


ГЕОХИМИЯ
ОСАДОЧНЫХ ПОРОД
И ПРОГНОЗ
ПОЛЕЗНЫХ
ИСКОПАЕМЫХ



АКАДЕМИЯ НАУК УКРАИНСКОЙ ССР
УКРАИНСКИЙ ЛИТОЛОГИЧЕСКИЙ КОМИТЕТ
ИНСТИТУТ ГЕОХИМИИ И ФИЗИКИ МИНЕРАЛОВ

ГЕОХИМИЯ
ОСАДОЧНЫХ
ПОРОД
И ПРОГНОЗ
ПОЛЕЗНЫХ
ИСКОПАЕМЫХ

МАТЕРИАЛЫ II РЕСПУБЛИКАНСКОГО
ЛИТОЛОГИЧЕСКОГО СОВЕЩАНИЯ

КИЕВ "НАУКОВА ДУМКА" 1978



6892

УДК 552.5:550.4+553.04

В сборнике помещены материалы II Республиканского литологического совещания (Ивано-Франковск, октябрь 1976 г.). Приведены новые данные о литогеохимических особенностях палеогеновых, меловых, каменноугольных и девонских осадочных породах, а также верхнепротерозойских осадочных формациях УССР и БССР; освещены геохимическая эволюция молаас Предкарпатья, процессы серообразования, биохимического карбонатообразования и гидрохимические условия осадочного рудообразования, а также геохимические критерии поисков стратифицированных медных руд Донбасса, нефти и газа в Карпатах и в зонах глубинных разломов Днепровско-Донецкой впадины. Рассчитан на геологов, занимающихся изучением осадочных пород и руд.

Редакционная коллегия

Л.Г.Ткачук (ответственный редактор), Э.Я.Жовинский, П.В.Зарицкий,
Е.И.Литовченко (ответственный секретарь), И.С.Пивовар

Редакция информационной литературы

20805-522

Г—
М221 (04)—78

© Издательство "Наукова думка", 1978

УДК 550.4:552.14:551.734/735(476)

Л.Ф.Ажгиревич, Л.М.Палер, Н.А.Савченко, Э.В.Липцкая,
Э.М.НевмержицкаяГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ВЕРХНЕПАЛЕОЗОЙСКИХ ОТЛОЖЕНИЙ БЕЛОРУССИИ
В СВЯЗИ С УСЛОВИЯМИ ИХ ОСАДКОНАКОПЛЕНИЯ

Изучение закономерностей распределения химических элементов в осадочных отложениях имеет большое значение для корреляции и расчленения фаунистически неохарактеризованных толщ, для восстановления некоторых черт условий седиментации, а также в некоторой степени для разработки геологических основ прогнозирования рудных и нерудных полезных ископаемых.

На западе Восточно-Европейской платформы, в районах Белоруссии и смежной с ней Днепровско-Донецкой впадине и Прибалтике, начиная со среднего девона и до фанеозойского века, проходила полоса аридного засушливого климата. В эту эпоху здесь накапливались мощные толщи галогенных осадков. В каменноугольное и пермское время климат становился влажным и теплым и отлагались песчано-глинистые осадки [1].

Исследованию были подвергнуты породы девона (верхи данково-лебедянских слоев), карбона Припятской впадины. Были выбраны наиболее интересные с точки зрения как условий осадконакопления, так и наличия полезных ископаемых площади: для девона - сланцевосная толща Шатилковской и Туровской депрессий, для карбона - центральная часть Припятской впадины - Заозерная и Ельская площади.

Использованы результаты полуколичественного и приближенного количественного спектрального анализа образцов, отобранных из всех типов пород (песчаников, алевролитов, глин карбонатных и некарбонатных, мергелей, известняков и доломитов). Анализы выполнены на следующие элементы: Be, Sb, Mn, Pb, Ca, Ge, Ag, V, Si, Ti, Co, Ni, Zr, Sr, Ba, Cr, As, Sn, W, Mo, Zn. Элементы Sb, As, Si, Sn, W, Mo, Zn, Ag не обнаружены из-за низкого предела чувствительности спектрального анализа, которые составляют для As - 0,0 п, Sb - 0,0 п, Sn - 0,00 п, W - 0,0 п, Mo - 0,000 п, Si - 0,00 п, Zn - 0,0 п доли процента.

Для выявления некоторых черт условий седиментации по элементарному составу осадочных пород использовано четыре геохимических показателя -

первым является характер распределения элементов по петрографическому профилю пород: песчаники - алевролиты - глины некарбонатные - глины карбонатные - известняки - доломиты (упорядоченный, тип сглаженной модификации, пестрый [37]); вторым - коэффициент упорядоченности в распределении элементов по петрографическому профилю (отношение числа элементов, подчиняющихся упорядоченному типу распределения, к общему числу рассматриваемых элементов); третьим - отношение Sr к Ba ; четвертым - распределение марганца по типам пород.

Распределение химических элементов в отложениях верхнего девона ($D_3 dla$)

Основными породами, слагающими сланценосную толщу Шатилковской депрессии, являются мергели (преобладают), глины карбонатные, реже некарбонатные, известняки и доломиты. Сланценосная толща этой депрессии слагается двумя литологическими пачками: доломитово-мергельной и известняково-мергельной. Породы сланценосной толщи Шатилковской депрессии содержат незначительные концентрации химических элементов, редко превышающие кларки в земной коре. Так, максимальные содержания Co (0,003%), Pb (0,005%), Mn (0,6%), Ba (0,8%) и Sr (0,6%) превышают кларковые, концентрации Si (до 0,006%), Ti (до 0,5%) равны, а Ni (0,005%), Cr (0,006%) и V (0,007%) - ниже кларковых содержаний. Почти все изученные элементы концентрируются в известняках и карбонатных глинах.

Минимальные содержания наблюдаются в мергелях и доломитах. Исключение составляет Mn , распределяющийся по всем типам пород равномерно, а также V , относительно повышенные концентрации которого (0,0005-0,0006%) приурочены к мергелям битуминозным и горючим сланцам. Средние содержания десяти химических элементов (Be , Mn , Ca , V , Si , Ti , Ni , Zr , Ba и Cr) выше в известняково-мергельной пачке, чем в доломитово-мергельной. Содержание Sr выше в доломитово-мергельной пачке, что связано с наличием целестина.

Сланценосная толща Туровской депрессии сложена песчаниками, алевролитами, глинами некарбонатными и карбонатными, мергелями, известняками и доломитами. Химические элементы здесь распределяются следующим образом: Be , Ni и Pb концентрируются преимущественно в глинах карбонатных и некарбонатных; Co , Cr , Ca , Ti и Zr - в песчаниках, алевролитах и некарбонатных глинах; Si - в глинах карбонатных и некарбонатных, мергелях и доломитах; V - в глинах карбонатных и некарбонатных, мергелях, песчаниках и алевролитах; Mn - в доломитах, известняках, мергелях и глинах карбонатных; Sr и Ba - преимущественно в известняках, мергелях и глинах карбонатных. Характерна относительно повышенная концентрация почти всех изученных элементов (Mn , Cr , Ti , Be , Ni , Co , Zr , Sr) в доломитах и известняках. Это, по-видимому, связано с высоким содержанием в последних глинистого материала.

При сравнении характера распределения некоторых химических элементов в породах Шатилковской и Туровской депрессий отмечаются следующие различия: количество элементов, содержания которых превышают кларковые, больше для Туровской депрессии, чем для Шатилковской; содержания Ва и Sr в породах Шатилковской депрессии выше, чем в Туровской, Ва и Sr концентрируются в известняках; Мп в Туровской депрессии приурочен к известнякам, в Шатилковской депрессии в известняках наблюдаются минимальные концентрации этого элемента.

На примере Туровской депрессии хорошо видно, что содержание большинства химических элементов в прибрежных, кластических песчано-алевритовых осадках (западная часть) ниже, чем в тонкозернистых пелагических отложениях (восточная часть). Такое упорядоченное распределение элементов с максимумами в глинах, известняках, доломитах указывает на их поступление преимущественно из растворов. Элементы Со, Sr, Ga, Tl и Zr, максимумы которых падают на песчаники и алевриты, поступали с терригенными минералами, растворы в миграции не имели существенного значения. Кроме того, надо заметить, что намечающаяся согласованность в распределении химических элементов еще не дошла до своего логического конца и сохраняет некоторые черты пестроты. Коэффициенты упорядоченности как для Шатилковской, так и для Туровской депрессий не превышают 0,35-0,40. Разность между минимальными содержаниями элементов в песчаниках и максимальными в глинах невелика. Такой тип упорядоченного распределения элементов можно отнести к сглаженной модификации. Этот тип распределения мог возникнуть при условии, когда наряду с механической дезинтеграцией пород значительную роль начинает играть химическая переработка материала. Под действием ее часть микроэлементов переходит в растворы или сорбируется на мицеллах глинистых минералов, повышая содержание последних в тонкозернистых разностях пород [57]. Но эти процессы не были достаточно сильными, сортировка материала еще не дошла до той стадии, когда вся песчаная фракция очищается от тонкодисперсных частиц. Увеличение роли химического выветривания материнских пород благоприятствовало обеднению малыми элементами песчано-алевритовых пород и обогащению глинистых.

Содержание Мп в породах Шатилковской и Туровской депрессий является хорошим показателем условий осадконакопления. Так, для Туровской депрессии характерно увеличение содержаний Мп от песчано-алевритовых пород к глинистым и далее к карбонатным, т.е. характерен восходящий ряд, наблюдающийся в отложениях гумидных климатических зон [47]. Для Шатилковской же депрессии распределение Мп иное. Здесь характерно незначительное увеличение содержаний элемента от песчаных пород к глинистым, а затем снижение к карбонатным, т.е. здесь наблюдается Л-образный геохимический ряд [27], указывающий на аридизацию климата.

Отношение Sr к Ba в породах Шатилковской и Туровской депрессий больше 1, что указывает на морской режим осадконакопления.

Распределение химических элементов
в отложениях карбона

Основными породами, слагающими каменноугольные отложения, являются глины карбонатные и некарбонатные, песчаники и алевролиты с карбонатным и глинистым цементом, известняки, доломиты, мергели.

НИЖНИЙ КАРБОН

Турнейский ярус.

Малевский горизонт. Распределение химических элементов по петрографическому профилю пород (глины некарбонатные, глины карбонатные, мергели, известняки) довольно согласованное. Наибольшие концентрации Co , Ni , Zr , Ba , Sr , Ga приурочены к глинам карбонатным и мергелям. Элементы Be , Pb , Ce , V , Ti распределены в породах равномерно, а Mn и Sr концентрируются в известняках. Отношение Sr к Ba в породах малевского горизонта больше 1, что указывает на морские условия осадконакопления. Содержание Mn увеличивается от глинистых пород к мергелям и далее к известнякам, т.е. характерен восходящий ряд, наблюдающийся в отложениях гумидных климатических зон (как и в отложениях верхнего девона — $D_3 d1a$).

Кизеловский горизонт. Распределение химических элементов по петрографическому профилю пород (песчаники с глинистым цементом, песчаники с карбонатным цементом, глины некарбонатные, глины карбонатные, известняки, доломиты) следующее: упорядочено ведут себя Ba , Be , V , Co , Ni , Sr , Ga ; пестрый тип распределения характерен для Pb , Ce , Ti ; распределение же Zr можно отнести к типу сглаженной модификации, т.е. разница между содержаниями этого элемента в песчаниках и глинах слишком мала. Такой тип распределения мог возникнуть при условии, когда наряду с механической дезинтеграцией пород значительную роль на водосборной площади играет и химическая переработка материала. Сортировка материала еще не дошла до той стадии, когда песчаная фракция очищается от тонкодисперсных частиц. Коэффициент упорядоченности элементов (0,62) указывает на незначительное преобладание химического выветривания над механической дезинтеграцией и на среднюю сортировку материала.

Характерно поведение такого геохимического показателя, как отношение Sr к Ba : в глинах некарбонатных и песчаниках с глинистым цементом этот показатель меньше 1, а в песчаниках с карбонатным цементом, известняках и доломитах — больше 1. Это указывает на смену морских и пресноводных условий осадконакопления в кизеловское время.

Для Mn характерен восходящий ряд, что присуще гумидным климатическим зонам.

Визейский ярус.

Бобриковский горизонт. Химические элементы в породах Бобриковского горизонта (глины некарбонатные, песчаники и алевролиты с глинистым цементом) распределяются по типу оглаженной модификации. Такой тип распределения элементов характерен для условий, где преобладала механическая дезинтеграция пород, сортировка материала еще весьма слабая и химические элементы равномерно распределяются в глинах, песчаниках и алевролитах, не обогащая тонкозернистые пелагические осадки. Исключение составляют Pb , Ce , Zr , максимальные концентрации которых приурочены к песчаникам и алевролитам, а также Ca , концентрирующийся в глинах. Низкий коэффициент упорядоченности химических элементов (0,23) является следствием не только преобладания механической дезинтеграции пород над химической, но и близостью источников сноса и малой гидродинамической активности водоема. Этот коэффициент указывает на то, что почти все исследованные химические элементы поступали в бассейн с растворами, за исключением Pb , Ce , Zr , которые поступали с терригенными породами.

Отношение Sr к Ba значительно меньше 1, что указывает на пресноводный характер бассейна (континентальные условия - реки, озера, болота).

Тулеский горизонт. Для пород тульского горизонта (глины некарбонатные, песчаники и алевролиты с глинисто-карбонатным цементом, известняки) характерно в основном согласованное распределение химических элементов. Упорядоченному типу распределения подчиняются элементы Be , Ca , V , Co , Sr , Ba , Cr , Pb ; типу оглаженной модификации - Ti , Ni , Zr . Для Ce характерен максимум в песчаниках. Довольно высокий (0,69) коэффициент упорядоченности указывает на то, что в тульское время начинают преобладать процессы химического выветривания, которые были достаточно сильными, чтобы произошла хорошая сортировка материала и обогащение тонкодисперсного материала микроэлементами.

Отношение Sr к Ba значительно больше 1, что свидетельствует о морских условиях осадконакопления.

Содержание Mn , максимальное в известняках и минимальное в глинах и песчаниках, указывает на гумидный климат в период осадконакопления.

Алексинский горизонт. Распределение химических элементов в породах алексинского горизонта (глины некарбонатные, глины карбонатные, песчаники и алевролиты с карбонатным цементом, известняки) подчиняется в основном типу оглаженной модификации. Коэффициент упорядоченности низкий - 0,23. Все это дает основание сделать вывод о преобладании механической дезинтеграции пород над химическим выветриванием, а также о слабой сортировке обломочного материала.

Отношение Sr к Ba больше 1, что указывает на морской режим осадконакопления.

Мл приурочен к известнякам (восходящий ряд распределения), что характерно для гумидных зон.

Михайловский горизонт. Химические элементы в породах михайловского горизонта (глины некарбонатные, глины карбонатные, песчаники и алевролиты с карбонатным цементом, известняки) имеют преимущественно согласованное распределение. Упорядоченному типу распределения подчиняются Be , Ca , Ge , V , Co , Ba , Cr , Pb ; типу оглаженной модификации — Ti , Ni , Zr , Sr . Высокий коэффициент упорядоченности (0,85) является показателем того, что в михайловское время преобладающим было химическое выветривание пород, о чем свидетельствуют повышенные концентрации большинства химических элементов в тонковерстных разностях пород. Процесс химического выветривания был достаточно сильным, сортировка обломочного материала хорошая, песчаная фракция почти полностью освободилась от тонкодисперсных частиц. Это благоприятствовало обеднению мелкими элементами песчано-алевритовых пород и обогащению глинистых.

Отношение Sr к Ba в породах больше 1. Это указывает на морской режим осадконакопления.

Содержания Мл уменьшаются от известняков к песчаникам и алевролитам с карбонатным цементом и далее к глинам карбонатным и некарбонатным. Приуроченность максимальных содержаний Мл к известнякам указывает на гумидный климат в период накопления михайловских отложений.

Веневский горизонт. В породах веневого горизонта (глины некарбонатные, алевролиты с глинисто-карбонатным цементом, известняки) распределение химических элементов (Ca , Ge , V , Ti , Co , Ni , Zr , Sr , Ba , Cr) относится к упорядоченному типу. Коэффициент упорядоченности высокий (0,84).

Однонаправленное распределение химических элементов (приуроченность их к глинистым породам), высокий коэффициент упорядоченности подтверждает преобладание химического выветривания и хорошей сортировки обломочного материала.

Отношение Sr к Ba больше 1, что указывает на морской режим осадконакопления.

Содержание марганца увеличивается от глинистых пород к алевролитам с глинисто-карбонатным цементом и далее к известнякам, т.е. характерен восходящий ряд, наблюдающийся в отложениях гумидных климатических зон.

Намюрский ярус.

Породы намюрского яруса (глины некарбонатные, глины карбонатные, известняки) характеризуются довольно согласованным распределением в них химических элементов. Упорядоченному типу распределения подчиняются Be , Ca , V , Ti , Zr , Sr , Ba , Cr , Pb , типу оглаженной модификации — Ge , Co , Ni . Преобладание упорядоченного типа распределения химических элементов и высокий коэффициент упорядоченности (0,76) подтверждают хорошую дифференциацию вещества как механическую, так и химическую.

Отношение Str к Ba больше 1 указывает на морские условия осадконакопления.

Содержание Mn , повышенное в известняках и более низкое в глинистых породах, свидетельствует о гумидном климате в нампурское время.

СРЕДНИЙ КАРБОН

Башкирский и московский ярусы.

В породах среднего карбона (глины, песчаники, алевролиты, известняки, доломиты) химические элементы не имеют какого-либо определенного согласованного распределения. Так, Be , Ba , Ti , Cr распределяются упорядоченно; Str , Ni , Ca , Zr — по типу сглаженной модификации, а Pb и V — приурочены к терригенным разностям пород (песчаникам и алевролитам). Такое распределение элементов указывает на то, что в среднекаменноугольное время в Припятской впадине, наряду с механической дезинтеграцией пород, значительную роль играло и химическое выветривание. Коэффициент упорядоченности (0,17–0,45) подтверждает среднюю и низкую сортировку материала, а также то, что химические элементы поступали в бассейны как с растворами, так и с терригенными породами.

Характерно поведение стронция и бария. Так, для башкирского яруса отношение стронция к барию больше 1, что указывает на морской режим осадконакопления. Для московского же яруса это отношение либо равно, либо чуть меньше 1, что свидетельствует о неустойчивом режиме и с изменением морских условий котлиментальными.

Распределение Mn в породах среднего карбона в основном подчиняется закону восходящего ряда, что присуще гумидным зонам. Однако надо заметить, что для пород московского яруса (скв. 24, Ю.-Домановича) распределение Mn приближается к Л-образному геохимическому ряду, что характеризует слабую аридизацию климата.

Исходя из изложенного, можно сделать следующие выводы.

В верхнепалеозойских отложениях Припятской впадины химические элементы распределяются преимущественно по типу сглаженной модификации и по упорядоченному типу.

Распределение химических элементов по типу сглаженной модификации ($D_2 dta_1$, $C_1^V bb$, $C_1^V ab$) является следствием, во-первых, преобладания механической дезинтеграции пород над химической, во-вторых, близостью источников сноса и малой гидродинамической активности водоема, а отсюда и слабой сортировкой материала.

Упорядоченный тип распределения химических элементов ($C_1^t ml$, $C_1^t kse$, $C_1^V tl$, $C_1^V mkh$, $C_1^V en$, $C_1^V n$) подчеркивает хорошую механическую и химическую дифференциацию вещества. Химические элементы поступали в зону седиментации в виде как растворов (элементы Co , Ni , Be , V , Ca , Str , Pb , Ba), так и минералов (Ti , Zr).

Отношение Sr к Ba во всех изученных отложениях, за исключением бобриковских, больше 1, что указывает на морской режим осадконакопления. В отложениях бобриковского горизонта отношение Sr к Ba значительно меньше 1, что присуще пресноводным бассейнам, а в отложениях кизеловского горизонта турнейского яруса и в отложениях московского яруса это отношение в карбонатных глинах, известняках и доломитах больше 1, а в некарбонатных глинах и песчаниках с глинистым цементом меньше 1, что свидетельствует о периодической смене морского и пресноводного режимов осадконакопления.

Содержание Mn увеличивается от песчано-алевритовых пород к глинистым и далее к карбонатным, т.е. характерен восходящий ряд, наблюдающийся в отложениях гумидных климатических зон. Исключение составляет девонские породы Шатлыкской депрессии, где распределение Mn иное. Здесь характерно незначительное увеличение содержаний элемента от песчаных пород к глинистым, а затем снижение к карбонатным, т.е. наблюдается L -образный геохимический ряд, указывающий на аридизацию климата. Такое распределение Mn , только менее четко выраженное, типично для пород московского яруса.

Содержание всех химических элементов в породах карбона несколько выше, чем в девонских.

Приотсутствие галлия косвенным образом указывает на континентальный режим осадконакопления в это время [27].

Л и т е р а т у р а

1. Катченков С.М. К характеристике условий осадконакопления по рассеянным химическим элементам. - Геохим. сб., 1961, № 7, вып. 174, с. 109-154.
2. Петренко А.А. Угленосные формации карбоневой седиментации на территории СССР. - В кн.: Угленосные формации некоторых регионов СССР. М.-Л., 1961, с. 6-101.
3. Страхов Н.М., Родионова К.Ф., Залманзон Э.С. Геохимия нефтеносных отложений (нижефранские породы Второго Баку). - Тр. Ин-та геол. наук АН СССР. Сер. геол., 1955, № 66, вып. 155, с. 106-116.
4. Страхов Н.М., Залманзон Э.С., Глаголева М.А. Очерки геохимии верхнепалеозойских отложений гумидного типа. - Тр. Геол. ин-та АН СССР, 1959, вып. 23, с. 155-181.
5. Страхов Н.М. К теории геохимического процесса в гумидных зонах. - В кн.: Геохимия осадочных пород и руд. М., 1968, с. 102-133.
6. Яночкина З.А. Малые элементы-индикаторы условий седиментации. - Литология и полезные ископаемые, 1964, № 2, с. 3-12.

УДК 552.54:550.4(477)

И.М. Афанасьева

ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ЧЕРТЫ ЭВОЛЮЦИИ ПОРОД ФЛИШЕВОЙ ФОРМАЦИИ ЮЖНОГО СКЛОНА СОВЕТСКИХ КАРПАТ

Распределение акцессорных элементов во флишевой формации находится в тесной связи со сложным комплексом геологических процессов, определивших характер формирования этой толщи.

Изменение содержания элементов в ходе геологического времени, что связано с изменением вещественного состава пород в целом, позволяет судить об общей геохимической эволюции и выявить элементы-индикаторы возраста и различных условий, в которых протекали процессы литогенеза. Объектом исследования является толща пород, образовавшаяся в едином бассейне седиментации и в условиях единого — гумидного — типа литогенеза. Изучение закономерностей распределения микроэлементов в сочетании с другими методами геологических исследований дает возможность реконструировать условия палеоседиментации в этой геосинклинальной области.

В истории карпатского флишевого бассейна различаются четыре крупных этапа — котинский, русичанский, карпийский и омбронский, выделенные О. С. Вяловым и Д. Н. Андрусовым [5].

Первый этап охватывает раннемеловое время, когда кордильеры еще не проявились. Второй этап — русичанский — по времени соответствует позднему мелу и периоду появления кордильер. В палеоцен-эоцене (третий этап) влияние кордильер было наиболее значительным. И, наконец, последний этап охватывает олигоценовую эпоху, во время которой наблюдалось выравнивание фаций и роль кордильер значительно уменьшилась.

Флишевая формация южного склона Карпат включает меловые и палеогеновые отложения, мощность которых достигает нескольких тысяч метров. Отложения представляют собой двух- или трехкомпонентный флиш, основными элементами которого являются обломочные, глинистые и реже — карбонатные и кремнистые породы.

Главными компонентами карпатского флиша являются песчаники и аргиллиты. Песчаники по составу соответствуют граувакковым, граувакко-кварцевым и мезомиктово-кварцевым разностям, которые в олигоцене сменяются существенно кварцево-олигомиктовыми разностями. Глинистая составляющая аргиллитов палеогенового возраста представляет собой подлингеральное образование, главными составными частями которой являются гидрослюда, хлорит, смешанослойный минерал типа гидрослюда — монтмориллонит, монтмориллонит и каолинит. В мелу она сменяется устойчивой для зоны глубинного эпигенеза ассоциацией гидрослюда+хлорит.

Сопоставление концентраций элементов проводилось в однотипных по литологическому составу породах в разрезе и на площади. Особое внимание уделялось изучению песчаников и аргиллитов — главных составляющих глинисто-терригенного карпатского флиша. Несмотря на то, что глинистые породы во флишевой формации по сравнению с песчаниками имеют подчиненное значение, они в большей степени характеризуют условия осадкообразования. Эти породы отражают изменение в областях питания, обладают свойством сорбировать элементы, которые к тому же еще захватываются органическим веществом, присутствующим в них нередко в тонкодисперсной форме.

На основе детального минералого-петрографического изучения пород площадь распространения мел-палеогеновых флишевых отложений в пределах

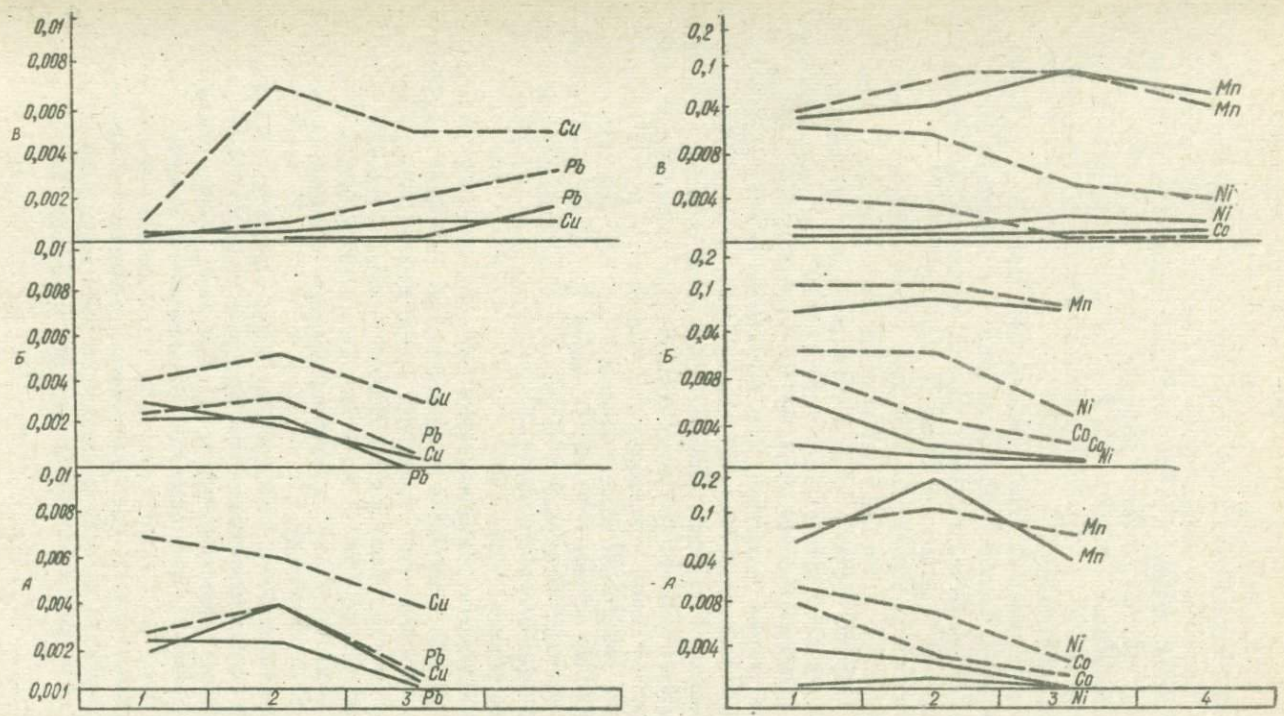
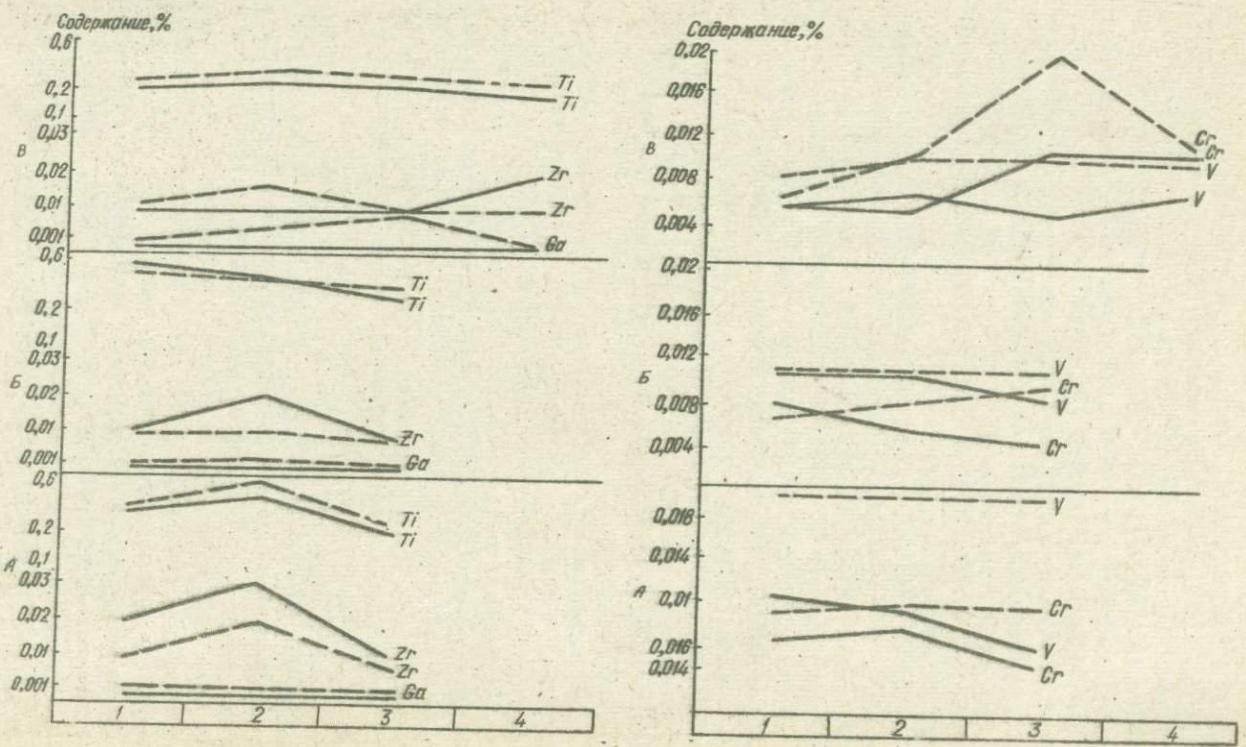


Рис. 1. Распределение элементов в песчаниках и аргиллитах мел-палеогеновой флишевой формации южного склона Советских Карпат: 1 - нижний мел; 2 - верхний мел; 3 - палеоцен-эоцен; 4 - олигоцен; — — — — — песчаники; - - - - - аргиллиты.

южного склона Карпат районирована нами на следующие три зоны: А - юго-восточная; Б - центральная; В - север-западная (рис. 1 и 2).

Наиболее информативными для осадочных пород являются элементы, образующие железо-марганцевую группу [6]. Эта группа объединяет большое число элементов, начиная с геохимически малоподвижных гидролизатов (Al, Ti, Zr, Ga, Nb, Ta), включает подгруппу железа (Fe, V, Cr, Ge), подгруппу халькофильных элементов (Si, Zr, Pb, As) и завершается подгруппой марганца (Mn, Ni, Co, Mo) - наиболее геохимически подвижной в морском седиментогенезе.

На рис. 1 приведены кривые распределения элементов в разновозрастных песчанниках и глинистых породах из различных зон южного склона Карпат. Здесь по горизонтальной оси в хронологической последовательности отложены средние концентрации элементов в породах.

Рассматривая распределение элементов первой подгруппы, можно наблюдать отчетливо выраженный устойчивый максимум содержания титана и циркония в породах верхнего мела. Причем кривые распределения циркония во многом напоминают кривые распределения титана, что свидетельствует о закономерном колебании их количеств. Содержание галлия остается в большинстве случаев постоянным. Лишь в глинистых породах верхнего мела и палеоцен-эоцена север-западной зоны он образует четкий максимум, превышая кларковый уровень. Увеличение содержания циркония в глинистых породах указывает на его частичную миграцию в растворенном состоянии.

Содержание титана в породах обычно превышает кларковый уровень. Особенно это типично для меловых отложений юго-восточной и центральной зон. В отдельных случаях в отложениях эоцена Дуклянской зоны (солевые слои) в песчанниках и алевролитах наблюдаются повышенные содержания титана. Избыточное обогащение солевых слоев титаном связано, вероятно, с природным шлиховым процессом.

На базе основных пород образуются глинистые породы с высоким содержанием титана. Очевидно, в аргиллитах, кроме дисперсно распределенного в породах лейкоксена, носителями титана являются и глинистые минералы. В песчаных породах главные носители титана - ильменит, рутил, реже - анатаз. Как у большинства изученных элементов, у элементов-гидролизатов наблюдается четко выраженная тенденция в изменении содержания элементов по вертикали.

В противоположность элементам-гидролизатам более высокие концентрации элементов подгруппы железа - ванадия и хрома - связаны в основном с глинистыми породами. Содержание ванадия повсеместно превышает кларковый уровень. Эта закономерность сохраняется в целом как для терригенных, так и для глинистых пород. Наиболее высокие концентрации ванадия отмечаются в глинистых породах мела и палеогена юго-восточной зоны, где вместе с медью он образует аномальную зону. В пределах центрального района высокие содержания ванадия наблюдаются в терригенных

породах Черногорской зоны (коэффициент концентрации 8-10) и в глинистых породах великобанской свиты эоцена. В северо-западной зоне, где наиболее полно представлен разрез палеогена, наблюдается овпадение повышенных концентраций ванадия, германия и молибдена. Основная масса ванадия находится в глинистых породах, а также сорбируется органическим веществом вместе с медью, свинцом и хромом. Концентрация ванадия в терригенных породах связана, вероятно, с обломками обугленного растительного детрита, где он накапливается совместно с молибденом и германием.

Кривые распределения хрома в целом подобны кривым распределения ванадия, лишь в глинистых породах палеоцен-эоцена хром образует отчетливо выраженный максимум содержания. Это особенно резко выражено в породах северо-западной зоны, где рост содержания хрома в песчаниках продолжается и в олигоцене. Основными носителями хрома являются ультраосновные породы, содержащие хромшпинелиды. Разрушение хромшпинелидов при эпигенезе сопровождается выносом хрома и железа и привносом алюминия и кремния, что приводит к образованию хромсодержащего хлорита и гидрослюда (фуксита). У хрома выражена тенденция к изменению его содержания в разрезе. Изменения содержания ванадия более четко фиксируются на площади.

Содержания элементов халькофильной подгруппы (Pb, Si) также изменяются в зависимости от стратиграфического положения. Кривые распределения свинца и меди в целом напоминают кривые распределения ванадия и хрома. Концентрация этих элементов контролируется количеством глинистых минералов, органического вещества и пирита. Наиболее высокие концентрации меди отмечаются в меловых породах юго-восточной зоны, где вместе с ванадием этот элемент образует аномальную зону. Свинец концентрируется в породах обычно в количествах, превышающих кларковые содержания. Наиболее высокие содержания свинца зафиксированы в меловых отложениях юго-восточной и центральной зон, в эоцене северо-западной зоны (волоснянские, сольские, гуснянские слои), где местами коэффициент его концентрации достигает II, а также в олигоцене. К этой группе относится цинк, наиболее высокие содержания которого отмечаются в породах Магурской зоны (коэффициент концентрации 65) и олигоцене. Цинк вместе со свинцом и оловом образует зоны геохимических аномалий. Судя по характеру распределения халькофильных элементов в породах, концентрация меди, цинка и свинца контролировалась главным образом адсорбцией, дополненной органическими реакциями и осаждением в богатой сульфидами восстановительной среде. Порода палеогена южной части центральной зоны обогащена серебром, которое концентрировалось, по-видимому, органическим веществом. По данным пробирного анализа, породы зоны Мармарошского массива и Утесов зон содержат II - 28 г/т серебра.

Элементы марганцевой подгруппы - Mn - Ni - Co - пользуются повсеместным распространением, и их содержания часто в 10 раз и более превышают кларковый уровень. В распределениях этих элементов наблюдается

четкая вертикальная зональность. Наиболее обогащены никелем и кобальтом меловые породы юго-восточной и центральной зон. Никель и кобальт содугствуют обычно друг другу в породах, хотя несколько отличаются по своим геохимическим свойствам. Наиболее высокие содержания никеля и кобальта наблюдаются в аргиллитах. Никель входит в состав решетки глинистых минералов, замещая алюминий, и присутствует в виде адсорбированных ионов. На концентрацию никеля и кобальта также существенно влияет наличие в породах органического вещества. Часть никеля и кобальта концентрируется в пиритах.

Еще одним весьма геохимически подвижным элементом этой подгруппы является молибден, который в заметных количествах (близких к кларковым и превышающих кларк) концентрируется в породах палеогена. Наиболее высокое содержание молибдена наблюдается в кремнистых аргиллитах олигоцена. Повышенное содержание молибдена в этих отложениях объясняется сильной восстановительной оредой этих осадков, содержащих много органического вещества и пирита.

Марганец является наиболее активным мигрантом в марганцевой подгруппе, на что указывает его повышенное содержание в терригенно-карбонатных и карбонатных породах. Марганец образует заметные концентрации в пестроцветных отложениях верхнего мела центральной зоны и эоцена северо-западной зоны (вышковские слои).

Данные изучения распределения и концентрации элементов в главных типах пород, слагающих карпатский флиш, в разрезе и на площади дают возможность выделить группу руководящих корреляционных элементов, наиболее четко реагирующих на положение в разрезе каждой анализируемой группы пород. Для флишевых образований, развитых на южном склоне Карпат, такими корреляционными элементами являются никель, кобальт, хром и молибден. Это послужило основанием для выделения меловой никель-кобальтовой и палеогеновой хром-молибденовой геохимических провинций, в пределах которых выделяются аномальные зоны. Ванадий в равной степени обогащает породы мела и палеогена.

Для геохимической характеристики пород определенное значение имеет сопоставление отношений пар элементов, близких по своим физико-химическим свойствам. Ряд таких пар элементов был предложен А. П. Виноградовым [1]. Нами была составлена геохимическая диаграмма отношений пар наиболее типичных элементов, характеризующих долю участия основных, ультраосновных, кислых и других пород в формировании мел-палеогеновой флишевой толли (рис. 2).

Характер распределения содержаний акцессорных элементов по основным петрографическим типам пород флиша — песчаники — алевролиты — аргиллиты — известняки — дает возможность различить три типа распределения: а) упорядоченный с резким возрастанием содержаний элементов в аргиллитах (контрастная модификация); б) переходный к упорядоченному типу

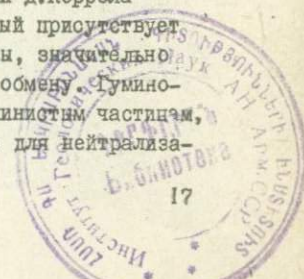
и в) пестрый. В большинстве случаев изученные элементы характеризуются упорядоченным типом распределения. Причем обычно характерно выравнивание содержаний элементов в песчаниках и алевролитах. Такая сглаженность в распределении элементов в песчаниках и алевролитах свидетельствует о недостаточной дифференциации материала в отложениях мутьевых потоков при формировании первого элемента флишевого ритма. Формирование третьего - глинистого - элемента ритма связано с нормальной седиментацией и проходило в иных геохимических условиях. Пестрым и переходным к пестрому типу распределения элементов характеризуются главным образом породы верхнего мела и отложения палеогена Мармарошской и Утесовой зон. Нарушение согласованности в распределении элементов указывает на приток новой порции обломочного материала. По-видимому, тектонические подвижки, происходящие на границе нижнего и верхнего мела в первом случае и на границе мела и палеогена - во втором, приподняли области питающих провинций, и масса нового обломочного материала стала поступать в бассейн седиментации.

Учитывая контрастность в распределении элементов по петрографическому профилю с образованием максимумов содержаний в глинистых породах, можно прийти к выводу о том, что основная масса акцессорных элементов мигрировала в виде субколлоидных взвесей и металлоорганических соединений.

5892

Упорядоченный и переходный к упорядоченному типу распределения элементов не характерны для пород геосинклинальных областей и особенно для флишевых формаций. Образование карпатского флиша происходило в большинстве случаев в условиях быстрого подъема территорий питающих провинций и быстрого захоронения незрелого материала. Упорядоченный тип распределения элементов отмечали Н.В. Логвиненко и В.Г. Космачев [4] для пород таврической флишевой формации Крыма. Но в этом случае упорядоченное распределение элементов образовалось на стадии седиментогенеза в связи с интенсивным химическим выветриванием в областях сноса. Чем же вызвано такое почти повсеместное резкое увеличение содержаний элементов в аргиллитах?

Концентрация элементов в бассейне седиментации контролировалась, главным образом, процессами сорбции глинистым веществом, дополненной органическими реакциями. Большое значение имеет катионный обмен. Избыток заряда на глинистом минерале отрицательный; он притягивает катионы из раствора, нейтрализуя этот заряд. Причем двухвалентные катионы действуют более активно, чем одновалентные. Исследованиями Д. Каррола (1959) было показано, что органический материал, который присутствует в глинах и образует с ними органо-минеральные комплексы, значительно увеличивает способность глинистых минералов к ионному обмену. Гуминовые кислоты дают дополнительный отрицательный заряд глинистым частицам, который притягивает дополнительные катионы из раствора для нейтрализации заряда.



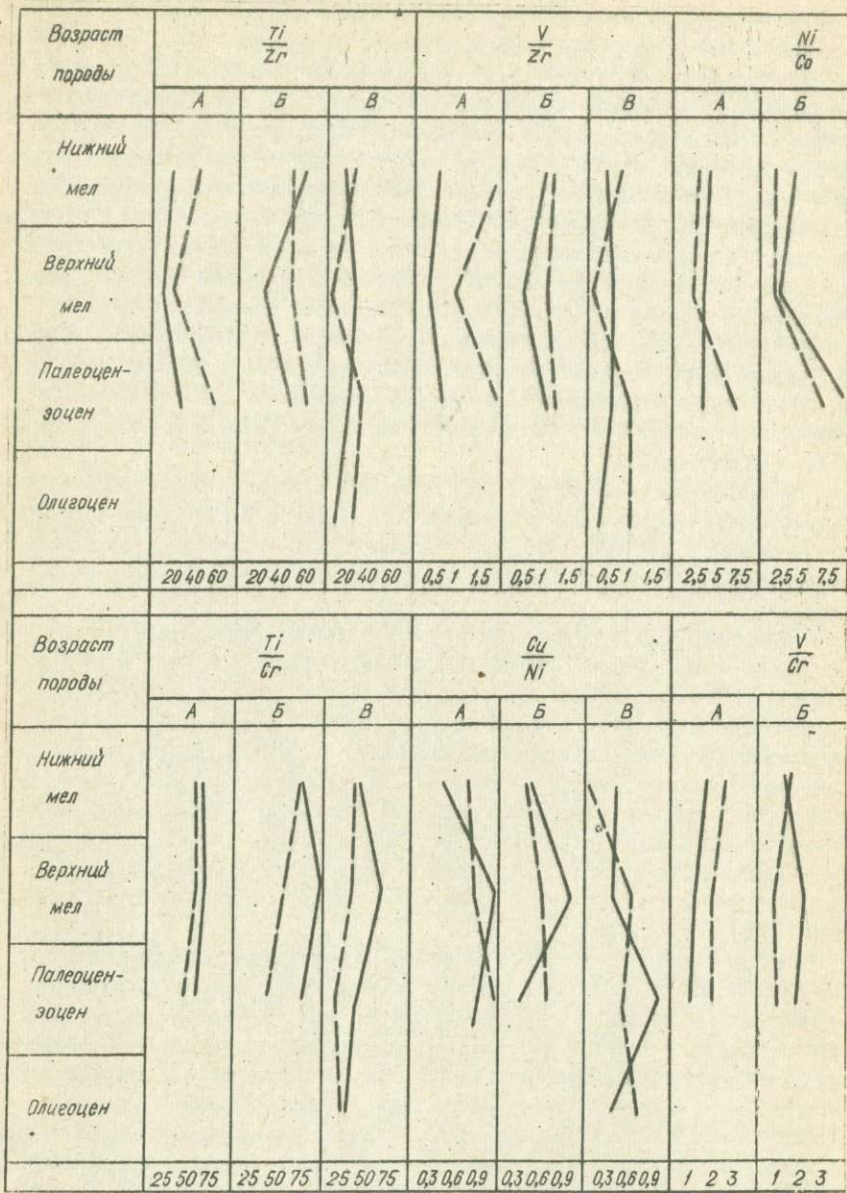
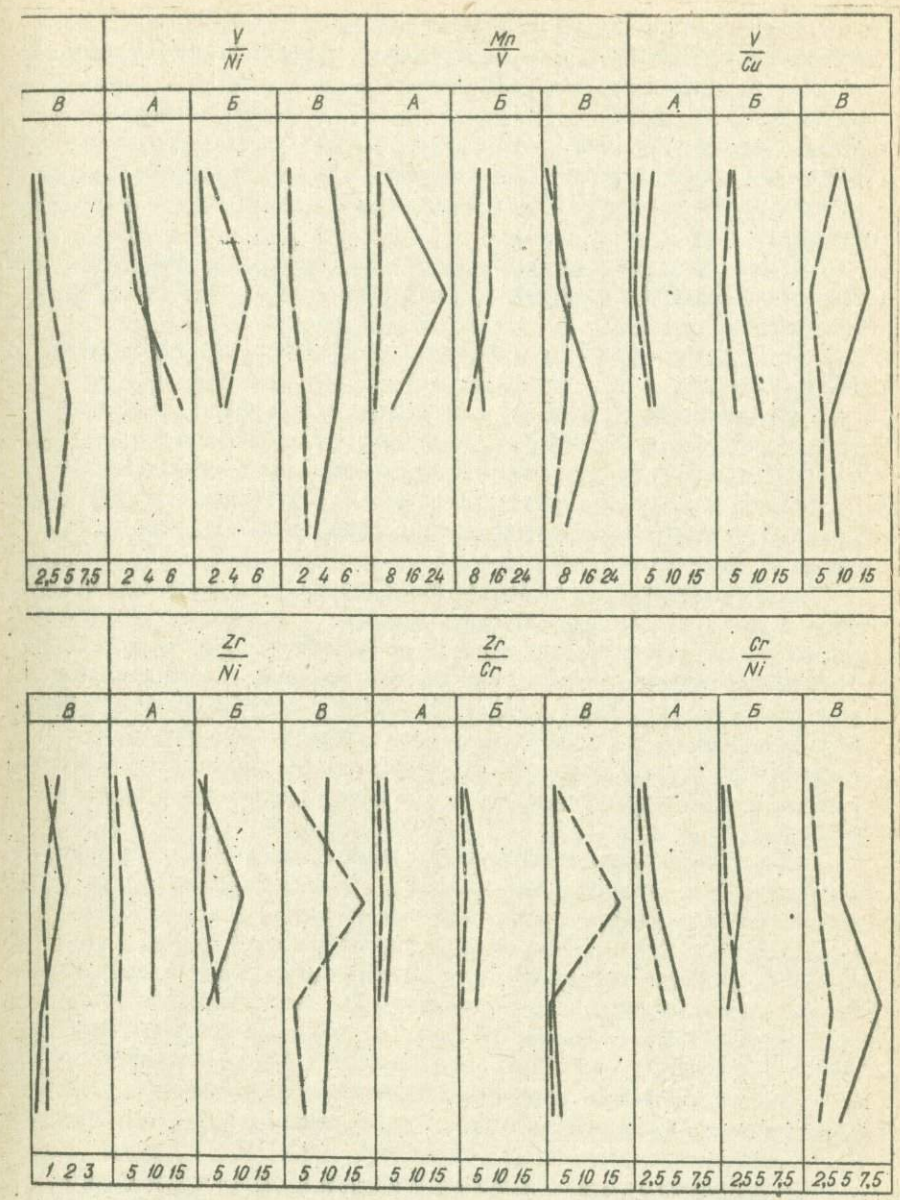


Рис. 2. Изменение отношений пар элементов в песчаниках и аргиллитах
 — — — — — песчаники; - - - - - аргиллиты.



мел-палеогеновой флишевой формации южного склона Советских Карпат:

Для концентрации элементов имеет значение и такой фактор, как динамика среды. В районах развития подводных донных течений осуществляется большое насыщение природных сорбентов. На основе экспериментов, проведенных Е.В.Рожковой и О.В.Щербаком [57], а также С.Ф.Винкуровым и Э.Г.Васильевой [27], было показано, что величина значения геохимического обогащения рудных элементов для условий динамической сорбции увеличивается в десятки раз по сравнению с аналогичными величинами в статических условиях.

Кроме того, дополнительная сорбция микроэлементов глинистым веществом осуществлялась в процессах постседиментационного преобразования пород.

Основная масса акцессорных элементов концентрировалась в стадию седиментогенеза.

Диagenетические процессы, сопровождающиеся накоплением сероводорода, приводят к образованию коллоидов сульфида железа, с которыми осаждаются такие элементы, как никель, кобальт, медь, цинк и молибден. В диagenезе образуются различные карбонатные конкреции, в которых высокие кларки концентраций дают марганец, свинец, кобальт, реже серебро и цинк.

Флишевые породы мел-палеогенового возраста испытали сильное погружение и несут на себе признаки преобразований, характерные для стадии глубинного эпигенеза. С этой стадией связаны интенсивные процессы внутрислойного растворения нестойких компонентов пород и минералов под действием интерстиционных поровых вод, когда наряду с основными компонентами в раствор переходят акцессорные элементы и концентрируются в глинистом веществе и органике. Так, вероятно, происходит дополнительная сорбция таких элементов, как никель, кобальт, хром, свинец, олово и титан.

На различных стадиях литогенеза большая роль в накоплении элементов принадлежит органическому веществу. В ходе геологического развития карпатской геосинклинали наиболее благоприятные условия, когда шло интенсивное накопление реакционно способного органического вещества, совпадает с эпохой максимального прогибания в нижнем мелу и периодом затухания геосинклинального режима в олигоцене. Известный интерес представляют собой скопления битумов, которые выполняют трещины и образуют цемент в песчаниках. Можно допустить, что во время тектоно-магматической активизации такого рода образования могли генерироваться из битуминозных сланцев под влиянием высокой температуры и поступать по разломам и трещинам в верхние структурные этажи.

В заключение следует отметить, что геохимическая специализация отдельных эпох флишенскопления определялась прежде всего составом источников сноса.

Нижнемеловой этап развития охватывает период, когда происходило растяжение континентальной (сильической) коры и образование океанической коры, с чем связано поступление большого количества материала за счет основного вулканизма.

В верхнем мелу, в связи с углублением эрозионного среза, в бассейн попадает очень разнообразный материал. Увеличивается роль пород среднего и кислого состава, метаморфических образований. В этот период большинство элементов образуют устойчивые максимумы содержаний. В палеоцене появляются элементы, характерные для ультраосновных пород, что свидетельствует о какой-то активизации мантийного вещества.

В олигоцене в областях питающих провинций увеличивается доля осадочных пород.

Исследования распределения и концентрации ряда аксессуарных элементов во флишевой формации дополняют наши знания о геохимических особенностях морского литогенеза подвижных зон, позволяют наметить основные этапы геохимической эволюции и выделить зоны, специализированные на те или иные элементы.

Геохимические аномалии, хотя и не представляют практического интереса, но часто служат хорошими поисковыми признаками россыпных и сорбционно-гемогенных месторождений.

Л и т е р а т у р а

1. Виноградов А.П. Геохимия редких и рассеянных химических элементов в почвах. М., Изд-во АН СССР, 1952. 278 с.
2. Винокуров С.Ф., Васильева Э.Г. Об условиях эпигенетической концентрации рудных элементов в буроголубых отложениях. - Литология и полезные ископаемые, 1973, № 3, с. 130-134.
3. Вялов О.С., Андрусов Д.Н. О необходимости разделения палеогена флишевой зоны на две главные зоны - карпийскую и омбронскую. - В кн.: Материалы VI съезда КБГА. К., 1965, с. 118-120.
4. Логвиненко Н.В., Косячачев В.Г. Особенности геохимии диагенеза терригенного флиша. - В кн.: Геохимия осадочных пород и руд. М., 1968, с. 284-295.
5. Рожкова Е.В., Щербак О.Б. Сорбция свинца на различных горных породах и возможная ее роль в образовании месторождений. - Изв. АН СССР. Сер. геол., 1956, № 2, с. 13-24.
6. Страхов Н.М., Волков И.И., Лисицына Н.А. К познанию механизма распределения элементов в Тихом океане. - Литология и полезные ископаемые, 1973, № 3, с. 3-29.

УДК [550.42:/551.763.022.4+551.781.022.4/](477.7)

Н.М. Баранова, Н.Н. Пихоцкая, В.Х. Геворкьян, Л.М. Фролова

НЕКОТОРЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ РАЗМЕЩЕНИЯ МАЛЫХ ЭЛЕМЕНТОВ
В ЛИТОФАЦИАЛЬНЫХ КОМПЛЕКСАХ МЕЛА
И ПАЛЕОГЕНА СЕВЕРНОГО ПРИЧЕРНОМОРЬЯ

В осадочном чехле Украинского щита и в зоне его обрамления известны рудопоявления и повышенные содержания некоторых малых элементов.

Влияние пород докембрия щита и их корн выветривания на осадкообразование в Северном Причерноморье было выявлено многими исследователями этих регионов.

В основу доклада положены результаты химического и спектрального полуколичественного анализов проб петрографически и фациально различных пород мелового и палеогенового возраста. Приводились определения комплексов малых элементов в породах разных стратиграфических горизонтов мела и палеогена на разных участках исследованной территории, устанавливалась связь с коренными источниками, выявлялась приуроченность отдельных элементов к конкретным типам пород. Данные спектрального анализа были систематизированы в выборки по принципу - регион, стратиграфическое положение, фация, тип пород, которые затем обрабатывались методом вариационной статистики на ЭВМ "Минск-22".

Как выяснено авторами, формирование пород разных по минеральному составу и набору малых и редких элементов обусловлено выносом взвешенного и растворенного вещества, образовавшегося в ходе выветривания материнских пород питающих провинций на Украинском щите, и фациальными условиями его осаждения в морском бассейне Причерноморья или континентальных водоемах на щите. Поэтому представляет интерес выявление закономерностей размещения малых элементов в седиментационном бассейне мела и палеогена юга Украины.

На юге Украины в течение мела и палеогена неоднократные изменения режима осадконакопления от морского до континентального в исследуемой толще обусловили четкую закономерность в размещении геохимических ареалов, выраженную в двух аспектах: вертикальном - литостратиграфическом и горизонтальном - литофациальном.

В трех крупных стратиграфических интервалах - нижнем мелу, верхнем мелу и палеогене - выделены следующие литофациальные комплексы.

I. В нижнем мелу: а) в неокоме - континентальный пестроцветный глинисто-каолиновый, бокситоносный комплекс; б) в апте - морской песчано-глинистый углистый комплекс; в) в альбе - морской кремнисто-глинистый комплекс.

II. В верхнем мелу - в сеноман-маастрихте - морской кремнисто-терригенно-карбонатный комплекс, несколько различающийся в разрезе по преобладанию кремнисто-терригенных пород в сеномане и мергельно-меловых пород в турон-маастрихте.

III. В палеогене: а) в палеоцен - верхнем эоцене - морской терригенно-карбонатный комплекс; б) в олигоцене - морской терригенный и в) в палеоцен-олигоцене - континентальный углисто-терригенный и терригенный комплексы.

В каждом из этих комплексов, в зависимости от района, выявляется определенный набор малых элементов, встречающихся в повышенном содержании. Литофациальные комплексы нижнего мела и палеогена характеризуют-

оя большими наборами элементов (до 30), которые довольно идентичны, особенно в разных по возрасту континентальных и морских мелководных фациях. В морских же комплексах верхнего мела содержания их преимущественно низкие.

Наиболее четко геохимические ареалы прослеживаются в горизонтальном аспекте при изменении фациальных условий осадконакопления в конкретном интервале времени на различных участках Северного Причерноморья. По литофациальному районированию территории Северного Причерноморья были выделены следующие области, характеризующиеся развитием пород преимущественно однотипных литофациальных комплексов:

I. Развития пород континентального комплекса нижнего мела (неокома) и песчаного глинисто-каолинового углистого нижнего палеогена. Выделяется на север от западного продолжения Конковского разлома, примерно по широте городов Вознесенск - Марганец - Орехов.

II. Развития прибрежно-морских и мелководных комплексов, типичных для всего мела и палеогена, отличающаяся преимущественным накоплением терригенных отложений, участками кремнистых и карбонатных. Ориентировочно ограничивается на юге широтным разломом с.Раздельная - г.Николаев - г.Мелитополь.

III. Преимущественного развития морских относительно глубоководных глинистых или мергельно-меловых пород с малым привнесом терригенного материала характерна для верхнего мела и палеогена. Выделяется к югу от широтного разлома Николаев - Мелитополь.

Для каждого стратиграфического горизонта в этих областях в плане названных комплексов наблюдается определенная закономерность в размещении большинства малых элементов: мелководный морской и континентальный отличаются наибольшим разнообразием состава элементов с общей тенденцией увеличения их количества и содержаний в направлении к Украинскому щиту; в относительно глубоководном комплексе, при малом наборе элементов, выявляется тенденция их убывания к центру Причерноморской впадины с преобладанием в повышенных количествах только стронция.

Континентальный комплекс рассматривается здесь в целом, как комплекс разнофациальных отложений. Изучение поведения малых элементов велось, в соответствии с принятыми принципами литофациального районирования территории, по трем регионам: Побужскому, Приднепровскому и Приазовскому.

Для Побужского региона характерны высокие содержания V , Cr , Zr , Mo и Rb , геохимический фон которых примерно в 2 раза превышает кларковые значения. В породах нижнего мела средние содержания этих элементов более высокие, чем в породах палеогена, и составляют соответственно 0,02; 0,06; 0,2 и 0,01%. Содержание Mo одинаковое - 0,004%. Вследствие того, что в этом регионе континентальная толща сложена в основном глинистыми породами, коэффициенты вариации элементов даже в разновозраст-

ных глинах близкие. Значения таких коэффициентов колеблются в пределах 60–85%. Отмечается сильная корреляционная связь между V , Cr , Zr , Mo и Rb , превышающая 0,7. Имеются и некоторые различия в содержании малых элементов. Например, в породах нижнего мела более высокие содержания La (0,01%), Bi (0,008%), Sc (0,006%) при значениях геохимического фона ниже кларка; в породах же палеогена эти элементы или отсутствуют, или характеризуются нижекларковыми содержаниями; в них выявляются в повышенных содержаниях Ti (до 0,8%) и Ba (до 3,0%).

В Приднепровском регионе область распространения континентального комплекса палеогенового возраста ограничена. Единственным элементом, который присутствует почти постоянно в повышенном содержании во всей континентальной толще, является Zr (0,03–0,1%), геохимический фон которого превышает кларк, достигая значений 0,034% при коэффициентах вариации 92–121%. Ga , V , Ni , Sn , Y , Yb , Nb и другие установлены многими анализами в переменных содержаниях от ниже- до вышекларковых.

В Приазовском регионе, преимущественно в Конкско-Ялынской впадине, был изучен литофациальный континентальный комплекс неокома и палеогена преимущественно озерно-болотных фаций. На восточном склоне Приазовского массива на малые элементы исследовался континентальный комплекс неокома. В результате выявлено, что с ним связываются аномальные содержания Mn (до 3%) при геохимическом фоне 0,12%, Ti более 3% и Zr до 0,3%, для которых фон равен кларку. Кроме указанных элементов, на Восточном Приазовье в дестроктетных глинах отмечаются повышенные содержания Li (0,02%), Sc (0,006%) и Ag (0,08%).

Из палеогеновых отложений раздельное исследование песков и глин таких разрезов позволило установить в последних обычно более высокие содержания многих малых элементов. Так, среднее содержание (%) в глинах Ni – 0,004, в песках – 0,003, Ti – 0,4 – 0,2, Co – 0,008–0,002, V – 0,023–0,006, Zr – 0,078–0,060 и т.д., что обусловило различие в величинах коэффициентов вариации. Например, коэффициент вариации Co в глинах равен 498%, в песках – 253%, Ti – соответственно 187 и 94%, V – 478 и 92% и т.д. Все названные элементы характеризуются сильной парной корреляционной связью с цирконием.

Известно, что в осадочных породах распределение содержаний элементов зависит от характера их нахождения; они могут образовывать концентрации в одном минерале или быть рассеянными во многих. Учитывая генезис и условия образования исследуемых нами пород, частоту встречаемости конкретного элемента и его связь с породами и минералами, можно высказать некоторые соображения относительно закона распределения данного элемента. Распределение содержаний элементов в породах происходит по нормальному закону, когда элемент может присутствовать в нескольких формах в породе, и логнормальному, когда преобладает одна из них.

Выявлено, что в континентальном литофациальном комплексе, в зависимости от генетического типа пород, разные малые элементы подчиняются разным законам распределения. Так, в песках континентального комплекса логнормальный закон распределения наиболее характерен для марганца; все другие малые элементы подчиняются преимущественно нормальному закону распределения. В глинах же континентального комплекса резко преобладает логнормальный закон распределения для всех элементов за исключением иттрия, который имеет нормальный закон распределения.

Морской мелководный литофациальный комплекс нижнего мела и палеогена отличается разнообразным составом малых и редких элементов. Постоянно повышенные содержания показывают в основном те элементы, которые не имеют широкого распространения. К ним относятся Mo , Rb , Sn , Ag , La , Nb , Hf и др. Комплекс этих элементов изменяется вдоль южного склона Украинского щита и является наиболее богатым в породах Конско-Ялнской впадины и восточного склона Приазовского массива, где были установлены Mo , Nb , W , Ag , Sc , Sn , R , Ge , Ga , Hf , La , Y , Yb , Str , Ba , Zn и др. Содержания многих элементов в разновозрастных породах близкие. В пределах, например, Побужского региона содержание Ti достигает 1-3%, V - 0,04-0,06%, Cr - 0,3-0,4%, Zr - 0,05-0,06%, Rb - 0,005-0,006%, Nb - 0,01%, Li - 0,02% и т.д. В пределах Конско-Ялнской впадины содержание Rb составляет 0,008-0,01%, Zr - 0,2-0,3%, Sn - 0,008% и т.д. Единичные высокие содержания широко распространенных малых элементов Mn , Ni , Co , Ti , V , Zr , Si , Ga , Y , Str обусловили редкое проявление сильной корреляционной связи разных элементов. Только в Побужском регионе во всех исследуемых породах выявлена сильная корреляционная связь Ni с Si , V , Y , Mn ; V с Cr , Ti и Zr и т.д.

Морской относительно глубоководный литофациальный комплекс отличается обедненным составом малых и редких элементов, отражающим удаленность от областей выноса вещества в целом и преобладание биогенного карбонатнакопления. Это выражается как в отсутствии Hf , W , Sc , Bi , Nb и других редких элементов, так и в почти постоянном нижекларковом содержании широко распространенных элементов. На фоне преимущественно карбонатных отложений из редких элементов находится постоянно в кларковых и вышекларковых содержаниях только стронций, местами появляется барий.

Распределение малых элементов в разных породах морских литофациальных комплексов подчиняется разным законам. В песках для хрома и меди характерен логнормальный закон, для остальных элементов - нормальный и логнормальный. В мергелях и известковистых глинах логнормальный закон распределения характерен для Zr , Si и Str ; для Mn же, Ni , Ti , V , Ga и Y преобладает нормальный закон.

На исследуемой территории южной Украины в распределении малых и редких элементов в разных регионах и литофациальных комплексах намечаются следующие закономерности:

1. Преобладающее количество элементов в породах мела и палеогена связано с терригенными породами — песками, алевритами и глинами континентального и морского мелководного комплексов; поэтому возникает прямая зависимость количества элементов и их содержаний от состава материнских пород преимущественно Украинского щита. Благоприятными фациальными факторами терригенной седиментации определяются более широкое распространение и повышенные содержания редкометаллических минералов или минералов-носителей, преимущественно из группы глин, с которыми связаны Ti , Zr , V , Cr , Ni , Be , Hf , Sc , Y , Yb , La , Nb и т.д. Менее распространены элементы, появляющиеся в результате осаждения из растворов и коллоидов; это Sr , Ba , Mn , P , Si , Ag , Mo , приуроченные к более специфическим условиям, возможно, осаждающиеся с участием биогенных процессов и являющиеся поэтому геохимическими индикаторами условий осадкообразования.

2. В генетически различных породах мелового и палеогенового возраста набор малых и редких элементов имеет преимущественно терригенное происхождение. По постоянному преобладанию в породах Ti и Zr , а также Sr мел-палеогеновую морскую карбонатно-терригенную формацию Северного Причерноморья в геохимическом отношении можно назвать титано-цирконово-стронциевой. В этой толще выделяются элементы, которые могут иметь значение при стратиграфическом расчленении формаций.

3. Тип закона распределения малых элементов в породах различных комплексов определяется фациально-генетическими условиями их образования и влиянием на осадконакопление биогенного, терригенного или хемогенного факторов, а также процессами диагенетического преобразования осадков.

4. Перспективными на малые и редкие элементы являются литофациальные комплексы в следующих регионах:

А. П о б у ж с к о м — континентальный литофациальный нижнемеловой комплекс на V , Cr , Zr , Pb , Mo ; морской мелководный комплекс палеогена — на Ti , Zr , Cr , Pb , Ba , Mo , La , Nb , Gd .

Б. П р и а з о в с к о м — мелководный морской и нижнемеловой литофациальный комплекс на Zr , La , Pb , Mo , Sn ; аналогичный палеогеновый комплекс на Zr , Pb , La , Y , Yb , Sc , Mo , Nb , Ag , Sn , P , Gd , Hf , Se , N , Bi , Cd .

Е. И. Бульчин

ПАРАГЕНЕТИЧЕСКИЕ АССОЦИАЦИИ ЭЛЕМЕНТОВ
В КАУСТОБОЛИТАХ ЗАПАДА УКРАИНЫ

Ассоциацией минералов в минералогии, элементов и изотопов в геохимии называем совместное их присутствие, которое выявляется при изучении содержаний указанных выше составных частей какой-то геохимической, геологической системы (минерал, порода, руда и т.д.). В математическом выражении это будут величины, связанные функционально, или, точнее, стохастически (статистически). Таким образом, ассоциацией элементов будем называть группу элементов, связанную положительными или прямыми коэффициентами корреляционной связи. Соответственно можно считаться с существованием антагонистических ассоциаций, где элементы будут характеризоваться отрицательными, т.е. обратными корреляционными связями.

Данные понятия требуют некоторого дополнения.

Ассоциацией элементов могут быть элементы, характеризующиеся в бинарной, или более многокомпонентной системе отрицательными (обратными) связями, когда эти элементы выполняют одну и ту же функцию, например заполняют одни и те же узлы кристаллической решетки. Это изоморфные цирконий и гафний в цирконе, калий, алюминий, силиций в полевых шпатах и т.д. При рассмотрении системы в целом, где данная кристаллическая форма является только составной частью, те же элементы будут связаны положительной корреляционной связью, а величина коэффициента корреляции будет значительно ниже.

Величина коэффициента корреляции является мерой ассоциации элементов.

Фактором, который приводит к возникновению ассоциации, является близость химических и (или) физических свойств химических элементов и их соединений в виде минералов.

Близость химических и физических свойств элементов приводит к явлениям изоморфизма при кристаллизации их соединений, к соосаждению минералов с близкими химическими и физическими свойствами и тем самым общим миграционным способностям, одинаковым адсорбционным свойствам, общей биогенной аккумуляции, близким способностям к комплексообразованию и т.д.

В связи с этим периодическая система элементов, как их наиболее общая классификация, может быть основой для прогноза ассоциаций элементов в геологических объектах, в том числе и в каустоболитах, аналогично, как это было сделано В.И.Вернадским и А.Е.Ферсманом для изоморфизма.

Если поискать аналогии между определенной ассоциацией элементов и ассоциацией парагенетических минералов и принять во внимание их генезис (единный или унаследованный химическим составом минералогический про-

цесс), то в таком смысле можно говорить и об определенной парагенетической ассоциации элементов, хотя аналогия в данном случае является довольно условной.

К известным ассоциациям элементов в геологических объектах относятся элементы, связанные явлением изоморфизма, как например хром - никель, калий - рубидий, тантал - ниобий, цирконий - гафний, алюминий - галлий в магматических образованиях, уран - молибден в минералах урана, стронций и барий в карбонатных породах.

В бурных углях Украины Е.С.Бурксер и Г.И.Корниенко установили такую ассоциацию, как германий - циркон - свинец - галлий - бериллий - скандий. В.В.Киржков и С.В.Парадеев в углях мезозойского возраста - германий - галлий - ванадий, А.Идзиковский и В.Тшебятковский в каменных углях Силезского бассейна - германий - свинец - цинк, К.Погребницкий и К.Медведев в углях Донбасса и Кузбасса - ванадий - галлий - никель - кобальт. Для сапропелитов характерна ассоциация свинец - цинк - медь - никель - ванадий - молибден.

Факторами, вызывающими эти ассоциации, являются различные явления, среди которых главное значение имеют неорганические минералы-примеси, как наиболее совершенно организованные частицы вещества каустобиолитов. В случае, когда механическое разрушение пород преобладает над химическим, в каустобиолитах можно установить эндогенные ассоциации типа ванадий - марганец - хром - никель - кобальт - медь - титан или цирконий - бериллий - стронций. В связи с развитием процессов выветривания эндогенные "связи" элементов исчезают, что приводит к исчезновению таких "эндогенных" ассоциаций, как магний - железо - марганец, железо - ванадий, молибден - вольфрам.

В.И.Смирнов в этих образованиях выделяет "углефильную" группу элементов, характеризующуюся отрицательной связью с "вольной" частью бурных углей и "золотфильную" группу с положительной связью с золотной частью этих углей. Наиболее "углефильными" элементами в данном случае оказались германий, молибден, бериллий, иттрий, кобальт, хром, никель.

Изучение коэффициентов корреляции между концентрациями элементов позволило выделить такие ассоциации, как германий - молибден, иттрий - молибден - барий, никель - кобальт - хром - медь (молибден - ванадий), титан - галлий - цирконий - (ванадий - хром - бериллий - барий), марганец - стронций - барий.

Ориентируясь на парные коэффициенты корреляции, можно сделать вывод, что наиболее тесной ассоциацией в данном случае будет титан - цирконий - марганец.

Ассоциация германий - молибден, по мнению В.И.Смирнова, вызвана их металлоорганическими свойствами и функциями, а также миграцией в водорастворимой форме. Ассоциация никель - кобальт - хром - медь является биогенной, ассоциация титан - галлий - цирконий - хром трактуется как

терригенно-глинистая. Ассоциация марганец - стронций - барий связана с карбонатной формой нахождения.

Изучение коэффициентов корреляции между элементами в графитоидных породах Мармарошского массива выявило наличие таких тесно связанных пар элементов, как магний - железо, марганец - железо, кальций - стронций и особенно хром - ванадий (зависимость почти функциональная - $K_K 0,9-1,0$). Тесная связь кальция и магния, наблюдающаяся в ряде случаев, как показало минералогическое исследование, обусловлена карбонатной формой нахождения этих элементов.

Изучение геохимии элементов, входящих в состав каустобиолитов запада Украины, позволило автору по вопросу их ассоциаций сделать такие выводы.

1. Около половины (точнее 40-60%) пар элементов связано положительными корреляционными связями. Среди них около 20% характеризуются связями с K_K больше 0,5 и только 3-5% всех пар элементов связано коэффициентами корреляции больше 0,7.

2. Если распределить коэффициенты корреляции какого-нибудь элемента с другими на оси $-1, 0, +1$, то видно, что большинство коэффициентов корреляции распределяется на участке низких положительных значений, между 0,5 и 0.

3. Отрицательные коэффициенты корреляции между концентрациями элементов встречаются редко или очень редко. В нашем случае их не больше 1%. В этом отношении несколько отличаются золы нефтей, где до 10% пар элементов связано отрицательными связями.

4. Доверительные интервалы коэффициентов корреляции между концентрациями элементов указывают на возможные их пределы колебаний ($r - t \frac{1-r^2}{0,95 \sqrt{n}} < \rho < r + t \frac{1-r^2}{0,95 \sqrt{n}}$). Найденные нами значения являются вероятными и случайными в определенном доверительном интервале и, таким образом, нет смысла придавать им какое-то абсолютное значение. С уменьшением r доверительные интервалы заметно увеличиваются, а коэффициенты корреляции теряют информативную ценность. В этой связи можно сказать, что поиски ассоциаций элементов на такой базе, как широкие пределы коэффициентов корреляции, являются менее эффективными, в значительной степени вероятностными, приблизительными и неточными.

Рассмотрим наиболее четко выраженные парные ассоциации элементов.

В каменных углях Львовско-Волынского каменноугольного бассейна такими парными ассоциациями (с коэффициентом корреляции больше 0,7) будут: ванадий - цирконий и хром - никель.

В золе нефтей западно-украинской нефтегазоносной провинции нет ни одной пары элементов, связанной коэффициентом корреляции больше 0,7. Среди пар с коэффициентами корреляции между 0,5 и 0,7 можно назвать три: бериллий - кобальт, ванадий - никель и хром - кобальт.

В графитоидах и графитоносных породах Мармарошского массива среди парных ассоциаций, характеризующихся высоким коэффициентом корреляции, следует назвать ванадий - хром (в отдельных случаях коэффициент корреляции равен единице), хром - марганец, хром - никель (аналогичная пара в каменных углях Львовско-Волынского бассейна), магний - железо ($r = 0,95$) и титан - железо.

Следует отметить, что не для всех элементов имеется возможность оценить коэффициенты корреляции, потому что популяции ряда элементов находятся вне пределов чувствительности аналитических методик.

Среди хорошо коррелируемых элементов чаще всего повторяются титан, ванадий, хром, марганец, железо, кобальт, никель, цирконий, олово. В геохимических классификациях это в основном элементы литофильные и сидерофильные. Среди халькофильных элементов, коррелирующихся в меньшей или в большей степени с упомянутыми выше, следует назвать свинец, серебро, молибден, цинк, галлий, германий.

Корреляцию элементов можно интерпретировать с помощью аналитических классификаций, очень четко характеризующих поведение, аналогии свойств в водном растворе в присутствии гидроксильных ионов, ионов сероводорода в различных концентрациях водородного иона, учитывая изоморфизм элементов в природных образованиях - минералах и комплексобразующие свойства, а также тенденцию к накоплению в жидких углеводородах - нефтях. Пары хорошо коррелируемых элементов в одной классификационной единице позволяют думать, что фактор, поставленный в основание ее, может быть актуальным, как причина корреляции.

Пользуясь указанной методикой, парные ассоциации элементов распределены на две группы:

а) когда корреляцию можно объяснить с точки зрения геохимических и аналитических классификаций и изоморфизма;

б) когда данную корреляцию указанными выше факторами объяснить нельзя.

Изоморфные элементы выделены отдельно в группу а'.

С геохимической точки зрения наибольший интерес представляет группа б. Эти ассоциации элементов можно объяснить действием какого-то особого фактора, действующего в каустобиолитах, как например органического вещества. В первую очередь, конечно, здесь можно считаться с комплексобразованием. Это гипотеза, которую в дальнейшем нужно будет доказать.

Следует заметить, что отнесение пар элементов к определенным группам в ряде случаев бывает затруднительным, потому что эндогенные, гипогенные ассоциации, возникшие в высокотемпературных условиях и в особой среде силикатного расплава или гидротермального раствора, могут не быть актуальными для гипергенных условий.

Халькофильность элементов для условий возникновения и преобразования каустобиолитов лучше оценивать с точки зрения аналитической химии,

т.е. к халькофильным элементам нужно относить элементы 4-й и 5-й аналитических групп.

Из указанных выше пар элементов к группе а) следует отнести: ванадий - цирконий, ванадий - хром, хром - марганец, титан - цирконий, марганец - цирконий, титан - ванадий, титан - хром, ванадий - никель, хром - галлий, кобальт - никель; к группе б): магний - железо, хром - марганец, железо - титан, хром - никель, титан - никель - титан - олово, ванадий - олово, кобальт - свинец, сурьма - галлий, висмут - галлий.

К группе а) следует отнести группу элементов, хорошо известных в изоморфных рядах: хром - никель, кобальт - никель, магний - железо, ванадий - хром, титан - марганец, титан - галлий.

Интересно добавить, что изоморфные пары с точки зрения их химических свойств могут быть отнесены к группам а) и б). Решающим фактором здесь является размер соответствующего иона. На этом примере видна вся сложность интерпретации установленных ассоциаций.

Ассоциация типа кобальт - никель, кобальт - цинк, сурьма - галлий, медь - свинец, цинк - галлий, молибден - свинец, медь - галлий, галлий - свинец, галлий - молибден встречаются в парагенезисах сульфидных руд и, по всей вероятности, в каустобиолитах также будут связаны с сульфидами.

Ассоциация марганец - молибден в метаморфических графитовидных породах северо-западного окончания Мармарошского массива свидетельствует о распространении пиролизит-псиломелановых образований, для которых данная пара элементов является характерной.

Германий в каустобиолитах запада Украины не входит в состав каких-нибудь ассоциаций и характеризуется только удаленной связью с мышьяком. В бурных углях Закарпатья германий коррелируется с молибденом. Все это дает основание предполагать хотя бы для части германия общую форму нахождения с этими элементами в минералах типа сульфидов, гидроксидов. В австрийских каустобиолитах германий коррелируется с бериллием и галлием, что может быть связано с такой формой нахождения, как элементо-органические комплексы.

Сравнение ассоциаций, вытекающих из коэффициентов корреляции между элементами в углях Львовско-Волынского каменноугольного бассейна, с результатами их растворения в воде, кислоте, щелочи, т.е. фазового химического анализа, что дает предпосылки для изучения формы нахождения другим методом, показало совпадение выводов относительно таких пар, как лантан - цинк, кобальт - никель, никель - цинк, кобальт - цинк, галлий - молибден. Но в ряде случаев такого совпадения не наблюдается, что может быть обусловлено рядом причин, возможно, аналитическими ошибками. Вопрос этот довольно сложен и требует дальнейшего изучения.

Сравнение ассоциаций элементов, встречающихся в золе нефтей, с ассоциациями элементов в углисто-керогеновых образованиях (чершце аргиллиты) в ряде случаев позволило заметить определенную аналогию. В то же

время между ними имеются и четкие различия. Например, для углисто керо-
геновых образований очень характерными ассоциациями являются никель -
кобальт, хром - ванадий. Такие ассоциации в золах нефтей не установлены.

Высокие значения коэффициентов корреляции таких элементов, как ва-
надий, цинк, галлий с "вольной" частью углей указывают на то, что эти
элементы прядурочены главным образом к "неорганическому" компоненту ка-
устобойлитов.

Изучение корреляционных связей между элементами в геологических
объектах, в том числе в каустобойлитах, представляет очень интересную
область исследований с точки зрения поисков формы нахождения элементов.

Главным условием успеха этих научных изысканий в первую очередь
является повышение качества аналитических работ.

УДК 546.16+552.5+551.72

Э.Я. Жовинский

ФТОР В ВЕРХНЕПРОТЕРОЗОЙСКИХ ОСАДОЧНЫХ
И ОСАДОЧНО-ВУЛКАНОГЕННЫХ ФОРМАЦИЯХ
ИГО-ЗАПАДА ВОСТОЧНО-ЕВРОПЕЙСКОЙ ПЛАТФОРМЫ

Изучение геохимии отдельных элементов - их закономерностей распре-
деления в различных минералах и породах, условий миграции, накопления и
других вопросов помогает в решении геологических и поисковых задач.

В связи с этим особое внимание, на наш взгляд, представляет изуче-
ние геохимии фтора. Знание закономерностей распределения фтора в лито-
сфере и определение условий его миграции имеет большое теоретическое и
практическое значение. С одной стороны, это важно для определения воз-
можной дифференциации и интеграции фтора при процессах седиментации, ли-
тогенеза и гипергенеза и возможного образования флюоритовой либо других
фторовых минерализаций. С другой стороны, знание геохимического поведе-
ния фтора при взаимодействии подземных вод с вмещающими их породами по-
зволяет прогнозировать возможные содержания фтора в подземных водах и,
таким образом, заранее определять возможность использования подземных
вод в питьевых и технических целях. Кроме того, закономерность распре-
деления фтора в отдельных минералах осадочных пород (фосфаты, слюды и др.)
позволяет устанавливать характер и степень вторичного преобразования
осадочных пород и решать другие геологические вопросы.

Основные сведения о распределении фтора в осадочных породах приве-
дены в работах А.П. Виноградова [1, 3], К.У. Корренса [9], Е.С. Иткиной [6],
П.В. Комарова [7] и многих других авторов. Особый интерес представляют
исследования А.П. Ронова и др. [12] о геохимии фтора в осадочном цикле и
Е.В. Петракова [11] о распределении фтора в осадочных породах Придне-
стровья.

Необходимо отметить, что геохимическое поведение фтора прежде всего обусловлено химическими свойствами фтора как наиболее активного элемента группы галогенов. Реакционная способность фтора, самая высокая среди неметаллов, определяет стремление его к полной достройке внешнего электронного слоя. Поэтому фтор не встречается в природе в виде простого вещества. Являясь сильным окислителем с окислительным потенциалом выше озона, он взаимодействует почти со всеми веществами.

Наиболее высокой изученностью геохимии фтора характеризуются верхнепротерозойские осадочные и осадочно-вулканогенные формации юго-запада Восточно-Европейской платформы. Они привлекли особое внимание исследователей после открытия в них ряда месторождений и рудопроявлений флюорита и полиметаллов. Формирование этих формаций отражает важный этап геологического развития юго-западной окраины Восточно-Европейской платформы — активизации вулканической деятельности и образования основных структурно-тектонических элементов этой территории. Здесь выделяется несколько формаций (табл. 1).

Т а б л и ц а 1

Схема формационного расчленения отложений верхнего протерозоя

Формация	Свита	Слои
Терригенно-глинистая мелководная	Каниловская	Комаровские Бакотские Тимковские
	Нагорная	Калюские Джуржевские
	Ярышевская	Зиньковские Броницкие Бернашевские Лядавские
Терригенная прибрежно-морская	Могилевская	Ямпольские Ломозовские Ольчедаевские
Терригенно-вулканогенная	Каменная	Гусятинские Городокские
Пестроцветная континентальная	Грушковская	Заречанские Мурафские

Наиболее древние верхнепротерозойские образования пестроцветной континентальной формации (пощеская серия) представлены мощной толщей (до 600 м на Волни) песчаников, алевролитов, аргиллитов, участками с дайками и силлами (?) основных изверженных пород. На Приднестровье с ними коррелируется грушковская свита (песчаники, алевролиты, аргиллиты).

Образования терригенно-вулканогенной формации (берестовецкая-каменная свиты) представляют значительный интерес, так как отражают этап вулканической деятельности. На Волни среди образований этой формации

(мощностью до 500 м) преобладают вулканические породы и реже смешанные. На Подолии формация характеризуется преобладанием в разрезе пирокластических, смешанных и типично осадочных пород.

Формирование терригенной прибрежно-морской формации (могилевская свита) отражает начальный этап прогибания юго-западной окраины Восточно-Европейской платформы, когда были благоприятные условия для накопления осадочных пород мощностью до 100 м и более.

Отложения терригенно-глинистой мелководной морской формации (валдайская серия) мощностью до 400 м представлены различного состава песчаниками, алевролитами и аргиллитами. Часто переслаивание их между собой придает формация флишеидный характер.

Изучение распределения фтора в минералах и породах верхнепротерозойских осадочных и осадочно-вулканогенных формаций позволило установить, что они в целом характеризуются вышекларковыми содержаниями фтора и неравномерным его распределением как на площади, так и в вертикальном разрезе.

Минеральный анализ пород показал, что основными носителями фтора являются флюориты, фосфаты, слюды, глинистые минералы. Наибольшие количества фтора связаны с тремя последними, а флюорит развит локально в песчаниках могилевской свиты (с.Бахтын, с.Сказаныц и др.). Незначительные его концентрации отмечены также южнее, в районах г.Сорски, г.Каменка и др.

Значительно влияют на среднее содержание фтора в осадочных отложениях фосфатные породы. Высокие содержания фтора концентрируются во фторапатите. Из него состоят фосфоритовые конкреции калосских слоев, фторапатит часто выделяется в виде цемента замещения в песчаниках ямпольских (косоуцких) и джуржевских слоев. Содержание фтора в апатите колеблется от 1,2 до 3,2%. Часто относительно высокие концентрации фтора встречаются в глауконитах — до 0,3%.

Почти все разности пород верхнего протерозоя характеризуются высоким содержанием слюдяных и глинистых минералов. Распределение фтора в слюдяных минералах обусловлено прежде всего их первичным составом, а также степенью эпигенетического преобразования.

Глинистые минералы характеризуются неравномерным содержанием фтора. Минимальные количества (менее 0,005%) отмечены в каолинитах. Колебание содержания в них фтора обусловлено наличием посторонних примесей. Максимальные количества (до 1,1% и более) типичны для монтмориллонита.

Глинистые породы образованы различными ассоциациями глинистых минералов, среди которых основная роль принадлежит каолиниту, монтмориллониту, гидрослюдам и в меньшей мере — диакиту, галлуазиту, хлориту. Характер распределения глинистых минералов в отдельных стратиграфических подразделениях может быть представлен (сверху вниз):

калосские слои — гидрослюда (примесь фосфатов);

бронницкие слои - монтмориллонит (80-85%), примесь кластического материала;

бернашевские слои - высокощелочные слюды типа иллита с примесью монтмориллонита;

лядавские слои - гидрослюда, монтмориллонит, каолинит.

Фтор в глинистых породах концентрируется преимущественно в монтмориллоните и гидрослюдах. Преобладающий глинистый минерал породы контролирует содержание фтора.

Так, преобладание в составе лядавских аргиллитов гидрослуд повышает содержание фтора до 0,2%. А в бернашевских аргиллитах, где присутствует гидрослюда и даже монтмориллонит, но они подчинены смешанослойным минералам, максимальное количество фтора составляет 0,1%.

Обогащение фтором отдельных прослоев глиен монтмориллонитового состава, возможно, связано с преобладанием первичного вулканогенного материала. Подтверждением этому служит некоторое обогащение фтором монтмориллонитизированной коры выветривания (0,2-0,3%) по сравнению с подстилающими их туфами и туффитами (0,1-0,15%). Не исключена возможность, что вновь образованный монтмориллонит сорбировал фтор из подземных вод.

Карбонатные породы развиты очень редко (соколецкие, калусские слои). Содержание в них фтора (до 0,05%) прямо зависит от примеси глинистого материала и его состава.

Нижнюю часть разреза составляют в основном обломочные породы. Грубообломочные породы представлены гравием, галечником, брекчией. По химическому составу они близки к подстилающим их мигматитам и гранитам. Этим объясняются их близкие значения содержаний фтора (0,01-0,07 вес.%). Наиболее высокие содержания фтора характерны для биотитов пегматоидных гранитов. При гидратации биотитов происходит уменьшение содержания фтора на 5-10% и более от общего количества. Песчаные отложения широко развиты среди отложений верхнего протерозоя. Содержание в них фтора изменяется от 0,005 до 0,56%. Распределение фтора в различных типах песчаников тесно связано с их минеральным составом. Минимальные количества фтора (0,005-0,05%) характерны для ямпольских (косоуцких) песчаников кварцевого состава. При переходе к олигомиктовым, мезо- и полимиктовым песчаникам, содержащим примеси обломков пород и цемент до 25%, содержания фтора могут увеличиваться до 0,12-0,20%. В данном случае фтор распределяется в терригенном материале и цементе - слюдах, апатите, флюорите, в меньшей степени - в глинистых минералах цемента.

Аномальные содержания фтора в песчаниках джуржевских слоев (до 0,56%) объясняются наличием фосфатного цемента аутигенного происхождения. Реже аномалии фтора (до 3-15%) обусловлены замещением карбонатного цемента флюоритовым.

Алевриты верхнего протерозоя характеризуются средними содержаниями фтора 0,05-0,136%. Исключение составляют алевриты джуржевских,

кальских слоев, содержащих местами значительные количества фторапатита, чем и обусловлены в них повышенные значения фтора до 0,121-0,163 вес. %.

Фосфатные породы верхнего протерозоя (кальские слои) представлены своеобразными образованиями, которые получили в литературе название подольских фосфоритов. Они отличаются от обычных разновидностей правильной округлой формой и радиально-лучистым строением.

Фосфоритовые конкреции состоят из фосфатного вещества - апатита (56-63%), кальцита (35-43%) и рассеянных тонких листочков глинистого материала и органического вещества. Содержание фтора до 2,8-3,2 вес. % указывает, что основную массу фосфоритов составляет фторапатит.

Минимальные содержания фтора отмечены в вулканических (базальты, гиаобазальты), пирокластических и смешанных породах - от следов до 0,07%.

Изложенные выше данные о распределении фтора в обломочных и глинистых породах позволяют сделать вывод о том, что основным носителем фтора является терригенный материал (слюды, фосфаты, глаукоцит, флюорит и др.). Кроме того, привнос фтора происходил подземными водами и его отложение связано с аутигенным минералообразованием фосфатов и флюорита.

Изучение особенностей распределения фтора в разрезе верхнего протерозоя позволяет использовать их для стратиграфического расчленения и корреляции этих палеонтологически немых толщ. Максимальные содержания фтора в песчаных и глинистых породах выявлены для кальских, джуржевских и лядавских слоев (табл. 2). Это делает их маркирующими горизонтами по фтору. Корреляцию древних докембрийских толщ более целесообразно проводить по отдельным скважинам (рис. 1), так как в них более четко

Т а б л и ц а 2
Распределение фтора в отложениях верхнего протерозоя

Слой	Порода	Среднее содержание, %
Комаровские (Ферапонтьевские)	Песчаник	0,031
	Алевролит	0,059
	Аргиллит	0,080
Соколецкие (бакотские)	Песчаник	0,033
	Алевролит	0,052
	Аргиллит	0,054
	Известняк	0,050
Салкупские (тимковские)	Песчаник	0,020
	Аргиллит	0,065
Кальские	Песчаник	0,392
	Алевролит	0,123
	Аргиллит	0,102

Слой	Порода	Среднее содержание, %
Джуржевские	Песчаник	0,143
	Алевролит	0,065
	Аргиллит	0,075
Бронницкие	Алевролит	0,09
	Аргиллит	0,08
	Туффит	0,15
Бернашевские	Песчаник	0,054
	Алевролит	0,080
	Аргиллит	0,120
Лядавские	Алевролит	0,06
	Аргиллит	0,106
Ямпольские	Песчаник	0,054
	Алевролит	0,057
Ломозовские	Алевролит	0,136
Ольчедневские	Песчаник	0,060
	Песчаник аркозовый	0,045
Гусятинские	Базальт	0,035
	Базальт выветрелый	0,062

отражены эпохи фторонакопления. При обобщении материала для региона сглаживаются резкие перепады в содержании фтора и картина распределения фтора в стратиграфическом разрезе становится менее читаемой.

Породы верхнего протерозоя преобразованы на разных стадиях диагенеза и катагенеза, что обусловлено рядом причин и отражено в изменении физических, химических и других свойств пород и аутигенном минералообразовании. Основным фактором эпигенетического преобразования пород является температура, давление, подземные воды (их химический состав и гидродинамический режим), вещественный состав пород, тектонический режим. Определение условий равновесия в системе раствор — порода на примере фтор-иона при разных физико-химических параметрах позволяет определять влияние и значимость каждого из перечисленных факторов.

Установлено [15], что своеобразным индикатором литогенеза является содержание фтора в биотитах и гидробиотитах осадочных пород. Различная скорость выноса фтора из биотитов характерна для каждой определенной зоны литогенеза. При медленном выносе фтора биотиты преобразуются в гидробиотиты с высоким содержанием в последних вермикулитовых слоев (25%) и имеют большую степень воучиваемости. Это характерно для биотитов тех зон литогенеза, где породы не связаны с зонами тектонических нарушений и зон вулканической активизации и характеризуются погружением.

При быстром выносе фтора биотиты слабо гидратируются и конечные их продукты плохо воучиваются. Это типично для осадочных пород, расположенных в зонах тектонических нарушений, где происходит пульсирующая ак-

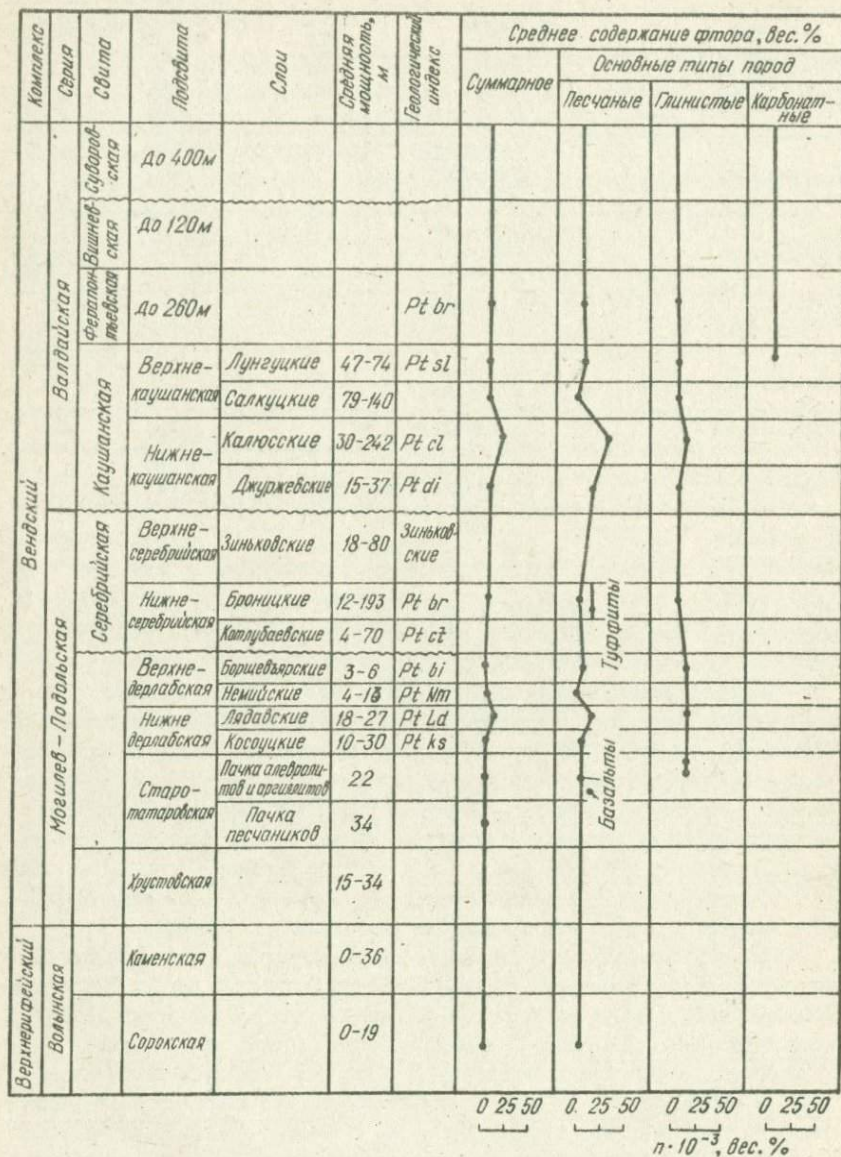


Рис. 1. Распределение фтора в разрезе осадочных и осадочно-вулканогенных формаций верхнего протерозоя.

тивизация, изменяющая физико-химические условия среды. Определение скорости выноса фтора является своеобразным индикатором этапов литогенеза и позволяет решать вопрос о геохимических особенностях этого процесса, что важно для познания закономерностей геохимической дифференциации и интеграции рудного вещества при процессах литогенеза.

Кроме того, Л.Г.Ткачуком, Э.Я.Жовинским [15] предложена методика определения продолжительности эпигенетического преобразования пород по содержанию фтора в слюдах (рис. 2).

Зависимость содержания фтора в слюдах (и их гидратированных разновидностей) от степени кристалличности, с одной стороны, и степени кристалличности от времени процесса (гидратации) - с другой, позволило установить, что

$$\Delta t = f(F),$$

где Δt - продолжительность эпигенетического преобразования, а F - содержание фтора в слюде.

Эта методика позволяет также определить степень влияния на процесс эпигенетического преобразования осадочных пород таких факторов, как зоны тектонических нарушений, резкая смена гидрохимических и гидродинамических режимов и других, что важно при изучении геохимического поведения фтора в осадочных породах.

Для определения характера и особенностей насыщения подземных вод фтором, а также для расшифровки аномальных содержаний фтора нами применяется термодинамический анализ условий равновесия системы раствор - порода. Полученные материалы позволяют составлять гидрохимические карты "насыщения" фтора, на которых исключаются "ложные" аномалии, связанные с зонами тектонических нарушений, и более четко определяются рудные (флюоритовые, фосфоритовые) аномалии.

В 1962 г. на территории Подольского Приднестровья было открыто Бахтинское месторождение флюорита [5]. При дальнейших поисковых и геологосъемочных работах были найдены новые рудопоявления и месторождения флюорита, среди которых наиболее крупные: В.Ольчедаевское, Новоселовское, Скавинское, Жеребиловское, Липчанское и др.

Флюоритовые рудопоявления приурочены к осадочным породам верхнего протерозоя (преимущественно к песчаным породам). Флюорит образует цемент типа "замещения" в песчаниках ольчедаевских и ямпольских слоев. Реже встречаются рудопоявления флюорита в виде прожилков.

Наиболее полно изучено Бахтинское рудное поле. Здесь выделяются две рудные залежи, приуроченные к ольчедаевским слоям. Каждая залежь представлена горизонтально разоблаженными телами линзовидной формы мощностью до 4,5-4,7 м с содержанием флюорита от 5 до 48-50%. В целом на месторождении преобладают некондиционные руды. Аналогичный характер носят рудопоявления других месторождений.

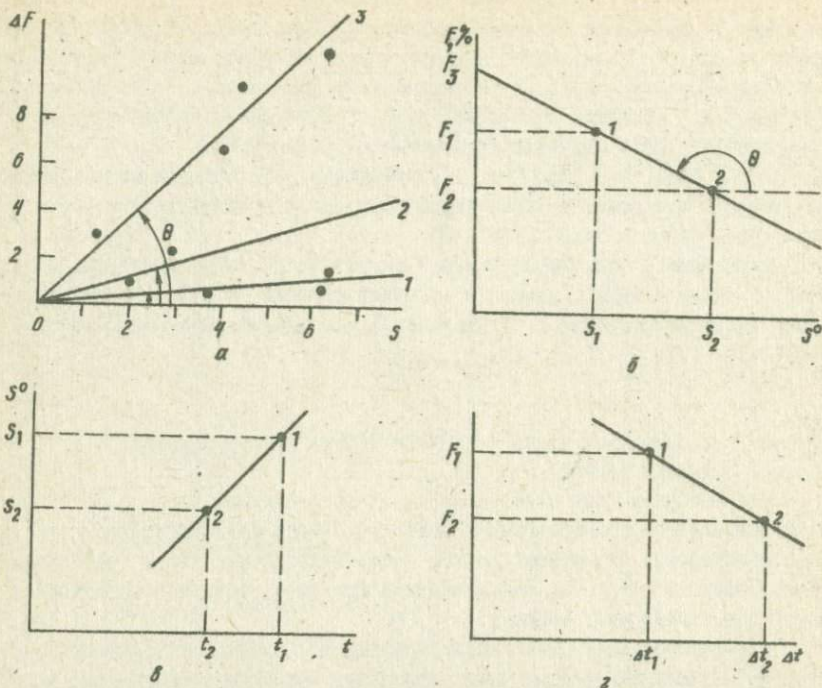


Рис. 2. Определение продолжительности эпигенетического преобразования пород по содержанию фтора в слюдах: а - зависимость интенсивности выноса фтора от ширины рефлекса 001 при гидратации биотитов различных месторождений; б - зависимость содержания фтора в слюдах от степени кристалличности; в - зависимость степени кристалличности слюд от времени их гидратации; г - зависимость продолжительности эпигенетического преобразования слюд (гидратации) от содержания в них фтора.

Виднунто несколько гипотез о происхождении флюорита "бахтынского типа". Первая гипотеза объясняет происхождение флюорита при низкотемпературном гидротермальном процессе [47]. Вторая гипотеза [5, 87] трактует, что флюорит образуется при эпигенетических процессах. Близка к ней идея осадочно-эпигенетического ("метаморфогенного") происхождения флюорита [137].

Осадочно-эпигенетическую трактовку происхождения флюорита в последнее время снова подтверждают. Однако остается дискуссионным вопрос об источниках поступления фтора. С.В.Нечаев и В.А.Великанов доказывают первично-седиментационную природу накопления фтора и металлов. При этом С.В.Нечаев [107] указывает, что фтор поступает с водными растворами при разрушении коры выветривания Украинского щита.

Изучение петрогеохимических особенностей рудопоявлений с применением термодинамического анализа позволило установить [137], что источни-

ком фтора являются терригенный материал Украинского щита и Галицийской складчатой области и, кроме того, высокоминерализованные "метаморфизованные" растворы в зонах тектонических нарушений.

Уже то, что рудопоявления приурочены к району развития осадочно-вулканогенной формации, указывает также на связь с вулканизмом верхнепротерозойского времени, когда значительные массы рудных элементов были привнесены с глубин и сохранились на дневной поверхности либо в виде пирокластического материала, образующего многосотметровую толщу, либо сорбировались осадочными породами. Роль вулканогенных образований в формировании осадочно-метаморфогенного рудопоявления юго-запада Восточно-Европейской платформы огромна. Поэтому вулканогенные образования должны также учитываться как возможный источник поступления фтора и полиметаллов, что позволит более правильно выявлять основные поисковые критерии на флюоритовые и полиметаллические месторождения полезных ископаемых в пределах юго-западной окраины Восточно-Европейской платформы.

Анализ подземных вод территории показал, что в зонах тектонических нарушений происходит значительный перенос фтора глубинными растворами. Если учитывать фактор времени, то привнесенного количества может быть достаточно для формирования рудопоявлений флюорита. Максимальный привнос фтора и интенсификация процессов эпигенеза древних осадочных толщ могли происходить в периоды тектонической активизации территории в четыре периода с абсолютным возрастом соответственно 720-700, 600-560, 510-455 и 325-223 млн. лет [14].

Исследования флюоритовых рудопоявлений позволили выдвинуть стратиграфо-тектонические критерии поисков [10]. Наиболее эффективна, на наш взгляд, гидрогеохимическая методика поисков с применением для расшифровки аномалий термодинамического анализа разбавленных водных растворов (вода - порода).

Стратиграфо-тектонические критерии поисков могут быть эффективными для региональной оценки территории при постановке поисковых работ, исходя из первично-осадочного накопления фтора. Но при дальнейшем эпигенетическом перераспределении фтора и образовании мелких локальных тел некоторые закономерности стратиграфо-тектонического распределения оруденения будут нарушаться. И в данном случае единственно эффективным будут гидрохимические методы поисков. При этом могут быть выявлены конкретные аномалии фтора, природа которых расшифровывается при проведении соответствующих термодинамических расчетов, определяющих физико-химические условия в системе раствор - порода.

Гидрохимический метод с предварительным термодинамическим анализом можно рекомендовать не только при поисках флюорита, но и других полезных ископаемых, имеющих не только эпигенетический, но и иной генезис.

Следовательно, в заключение можно отметить, что изучение геохимии фтора позволяет решать геологические задачи, имеющие большое теоретическое и практическое значение.

Л и т е р а т у р а

1. Виноградов А.П. Фтор в природе. - Гигиена и санитария, 1937, № 3, с.11-26.
2. Виноградов А.П. Геохимия редких и рассеянных химических элементов в почвах. М., Изд-во АН СССР, 1957. 278 с.
3. Виноградов А.П. Среднее содержание химических элементов в главных типах изверженных горных пород. - Геохимия, 1962, № 7, с.555-572.
4. Виноградов Г.Г., Древин А.Я., Жовинский Е.Я. Нові дані про тектоніку і металогенічні особливості Поділля. - Геол. журн., 1963, № 3, с.111-116.
5. Жовинський Е.Я. Флюорита Придністров'я та їх генезис. - Геол. журн., 1965, № 4, с.76-79.
6. Иткина Е.С. К геохимии фтора в осадочных породах. - В кн.: Геохимия и гидрохимия нефтяных месторождений. М., Изд-во АН СССР, 1963, с.75-90.
7. Комаров П.В. К геохимии фтора. - В кн.: Геохимия, минералогия, петрография. М., 1969, с.5-24.
8. Копельович А.В. Эпигенез древних толщ юго-запада Русской платформы. М., 1965, 312 с.
9. Корренс К.У. Геохимия галогенов. - В кн.: Физика и химия Земли. М., 1962, с.239-307.
10. Нечаев С.В. Закономерности размещения и генезис полиметаллического оруденения юго-западной окраины Украинского щита. - В кн.: Материалы по минералогии, петрографии и геохимии осадочных пород и руд, вып. 1. К., 1971, с.80-109.
11. Петраков Е.В. Геохимия фтора в водах Молдавского артезианского бассейна. Автореф. канд. дис. Л., 1973. 28 с.
12. Ронов А.Б., Гирич Ю.П., Ермишкина А.И. и др. Геохимия фтора в осадочном цикле. - Геохимия, 1974, № 11, с.1587-1611.
13. Ткачук Л.Г., Жовинский Э.Я. Эпигенетические процессы и образование некоторых месторождений полезных ископаемых Подольского Приднестровья. - Геол. журн., 1970, № 5, с.14-29.
14. Ткачук Л.Г., Жовинський Е.Я., Зайдіс Б.Б. Геологічні періоди епігенетичного перетворення домезозойських порід південно-західної частини Східно-Європейської платформи. - Допов. АН УРСР. Сер. Б, 1973, № 3, с.222-225.
15. Ткачук Л.Г., Жовинський Э.Я. Определение продолжительности эпигенетического преобразования пород по содержанию фтора в слюдах. - Докл. АН УССР. Сер. Б, 1977, № 3, с.218-220.

УДК 552.5:550.4

П.В.Зарицкий

ПЕРЕРАСПРЕДЕЛЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И МЕТОДИКА ОЦЕНКИ ГЕОХИМИЧЕСКОЙ ПОДВИЖНОСТИ ЭЛЕМЕНТОВ В ДИАГЕНЕЗЕ

Наличие в осадочных породах диагенетических минеральных образований (рассеянных микроскопических выделений и скоплений в виде конкреций, по трещинам сокращения конкреций-септарий) свидетельствует о химико-минеральной гетерогенности пород, о неравномерном распределении в них ряда химических элементов. И эта неравномерность распределения является результатом в той или иной мере энергичного перераспределения вещества, мобилизованного и генерированного в диагенезе. Для количественной оценки макроскопически наблюдаемых стяжений (осадков, конкреций) обычно используют коэффициент конкрециенности - $K_{\text{к}}$. Способы определе-

ния его различны. Чаще всего, особенно при работе с керновым материалом, конкреционность определяют линейным способом [187]. Такой коэффициент представляет собой выраженное в процентах отношение суммарной мощности конкреционных тел к мощности соответствующего интервала разреза (слоя, пачки пород, свиты и т. д.). Известны также метод абсолютных масс, по которому количество конкреций выражается в килограммах на кубический метр породы [207], метод объемного содержания конкреций на кубический метр породы [4, 17]. Были предложения считать K_k как отношение суммарной площади сечения конкреций к замеряемой площади вмещающих пород и т. п. Определение весовых или объемных коэффициентов целесообразно вести для конкреций, имеющих рудный характер и залегающих в рыхлых или слабо литифицированных отложениях. В породах литифицированных и при работе с керном буровых скважин удобно определять K_k линейным методом, тем более, что между линейными и весовыми коэффициентами существует несомненная корреляция [227].

Приведем некоторые примеры. K_k каменноугольных отложений Донбасса, вычисленный нами по скв. 41 с общей мощностью изученного разреза около 25 тыс. м в различных районах бассейна, составляет в среднем 1,5%. Конкреционность угленосной формации Печорского бассейна - 3-4% [17], Карагандинского бассейна - 1,5-2% общей мощности разреза [167], содержание конкреций в угленосных свитах верхней перми Кузбасса колеблется от 1 до 8% [17]. Для отложений безугольных K_k всегда ниже, чем для угленосных. K_k неокома Саратовского Поволжья составляет в среднем 0,21%, апта - 0,56% [4], для майкопских отложений в разных районах Центрального Предкавказья колеблется от тысячных долей до 0,4% [207].

Изучением конкреционной продуктивности карбонатных конкреций угленосных отложений было показано, что она находится в прямой зависимости от угленосности соответствующих интервалов разреза [10, 11, 177]. В разрезе карбона Донбасса имеется два максимума угленакопления в интервалах свиты $S_2^5 - S_2^7$ среднего и свиты S_1^3 нижнего карбона, которым в точности соответствуют два максимума образования карбонатных конкреций. Конкреционность свит, характеризующихся непромышленной угленосностью, приближается к таковой безугольных отложений других формаций. Так, для свиты S_1^2 в Амвросиевском районе, не содержащей углей, K_k составляет всего 0,07%, тогда как во Владимировском районе, где в верхней части свиты есть пласты угля, он поднимается до 1%, а в самой нижней части свиты, совершенно лишенной пластов и прослоев угля, снова снижается до 0,04%. То же наблюдается и для самой верхней свиты донецкого карбона S_3^3 , особенно ее верхней части, где K_k падает до 0,14%.

Таким образом, количественная корреляция между конкреционностью (в основном, правда, магnezияльно-железистых и смешанно-карбонатных конкреций) и угленосностью проявляется не только во времени, но и в пространстве, для отложений не только разновременных, но и одновозрастных, сменяющих друг друга на площади единого бассейна осадконакопления.

Специальным исследованием [14] показано, что увеличение K_k реализуется не пропорциональным увеличением числа конкреций, а относительным ростом числа крупных конкреций. Логическим завершением тенденции к увеличению размеров конкреционных тел при повышении угленосности осадочных толщ являются огромные скопления сидеритовых руд, приуроченные к отличающимся повышенной угленосностью паралическим бассейнам передовых прогибов (Великобритания, Гур, Северная Америка и др.).

При оценке интенсивности диагенетического минералообразования и перераспределения вещества нельзя упускать из вида и диффузно рассеянные в породах диагенетические минералы (карбонаты, сульфиды, силикаты, фосфаты и т.п.). Вещество для образования этих минералов мобилизовано процессами диагенеза и, безусловно, испытало перемещение в пространстве. Масса этих минералов также находится "на балансе" диагенеза. Более того, масса стянутых в конкреции элементов составляет обычно лишь небольшую часть вещества, мобилизованного или генерированного в диагенезе.

Повышенное содержание диагенетических карбонатов в угленосных толщах и в известной мере в отложениях безугольных (в виде конкреций и в цементе пород) заставляет внести соответствующую поправку в представление о распространенности карбонатов в осадочной оболочке Земли — стратифере, основанное на учете только седиментационных карбонатов.

Для суждения об интенсивности диагенетического перераспределения вещества в осадках помимо коэффициента конкреционности используют и другие количественные показатели, вычисляемые при сравнительном изучении распределения элементов в конкрециях и вмещающих их породах. Особое значение имеют два таких показателя: коэффициент относительной концентрации — $K_{ок}$ и коэффициент абсолютной концентрации или стягиваемости — $K_{от}$. Применительно к карбонатным конкрециям эти коэффициенты вычисляются по химическому анализу растворимой в соляной кислоте части конкреций и вмещающих их пород. $K_{ок}$ представляет собой отношение содержания элемента в конкреции к содержанию его во вмещающей породе. Впервые этот показатель в качестве меры геохимической подвижности элементов в диагенезе был использован Н.М. Страховым [21] при изучении диагенетических образований в осадках современных водоемов, а затем широко использовался и при изучении древних отложений [4, 5, 7, 23 и др.]. $K_{от}$ является выраженным в процентах отношением количества элемента, стянутого в конкреции, к исходному (до перераспределения) содержанию его в осадке.

Специально проведенная сравнительная оценка обоих коэффициентов показала наличие между ними четкой корреляции [12]. Показано также, что для количественной оценки диагенетического перераспределения вещества необходимо вычислять оба эти коэффициента, поскольку они не заменяют, а дополняют друг друга. По вычисленным коэффициентам можно построить ряды элементов, которые характеризуют не только степень концентрации, но в известной мере и степень геохимической подвижности элементов. Пос-

ледовательность в расположении элементов в рядах, построенных по тому и другому коэффициентам, сохраняется как для случая существенно Са-карбонатных (I), так и для железисто-карбонатных (II) конкреций:

	Fe	→ P	→ Mg	→ Mn	→ Ca	(I)
по K _{OK} :	0,7		1,2	5,2	7,2	17,7
по K _{СТ} :	2,5		4,3	18,0	21,7	42,9
	Ca	→ Mg	→ Mn	→ P	→ Fe	(II)
по K _{OK} :	1,2		3,6	5,5	8,0	22,9
по K _{СТ} :	3,7		9,1	14,3	20,0	41,1

Однако, если коэффициент стягиваемости лучше отражает интенсивность диагенетического перераспределения вещества, то коэффициент относительной концентрации в целом лучше и нагляднее отражает геохимическую подвижность элементов при конкрециообразовании. Для обоснования этого положения обратимся к приведенным выше рядам элементов. K_{СТ} в первом случае составляет 2,5%. Это самая малая величина по сравнению с K_{СТ} других элементов ряда. Но по ней нельзя судить о реальной миграционной способности железа в данном случае. В то же время K_{OK} железа составляет 0,7, т.е. меньше единицы, что ясно указывает на неподвижность железа в данном случае, почему оно и не дало повышенной концентрации в конкрециях.

В литературе немало примеров, когда значение K_{OK} как показателя геохимической подвижности элементов в диагенезе переоценивается, абсолютизируется [2, 23, 24]. Дискуссия по этому вопросу стала предметом специальной работы [12]. На материалах по изучению конкреций донецкого карбона было показано, что K_{OK} является мерой геохимической подвижности тех элементов, условия для интенсивной миграции которых в диагенезе были неблагоприятными. Это относится ко всем карбонатным компонентам в случае формирования существенно Са-карбонатных конкреций, когда даже наиболее подвижный элемент - Са переходит в твердую фазу (ряд I). В противном случае при формировании существенно Fe-карбонатных конкреций (ряд II) высокая миграционная способность при неблагоприятных условиях для осаждения карбоната кальция обусловила удаление массы кальция из слоя осадка.

Следовательно, степень концентрации химических элементов в диагенетических конкрециях, выражаемая K_{OK}, определяется не только миграционной способностью их в диагенезе, но и способностью их к переходу в твердую фазу в конкретных условиях среды в осадках различных фаций. Одной высокой миграционной способности недостаточно для возникновения высоких концентраций элемента в конкрециях, как не могут возникнуть высокие концентрации его и в случае иммобильности элемента. Для этого необходима оптимальная геохимическая подвижность элемента в сочетании с условиями, благоприятствующими его осаждению. Другими словами, конкреции образуют не элементы, максимально подвижные в конкретных условиях среды в осадке, и не элементы, неподвижные в этих условиях, а элементы, для которых ре-

ализуются благоприятные условия как для их мобилизации (перехода в иловые растворы), так и для осаждения в виде диагенетических минералов. Нельзя также игнорировать и действие других причин, способствующих или препятствующих совместной концентрации ряда элементов (химическое сродство, кристаллохимический отбор, химическая дифференциация) [15].

Эволюция физико-химических условий (рН и Eh) в осадках с ходом времени отражается на диагенетических конкрециях изменением химико-минерального состава их в радиальном направлении, что приводит к зональному строению конкреций. Правда, в случае раннедиагенетических конкреций диапазон изменения химико-минерального состава невелик и такое изменение носит постепенный характер. Большой интерес в этом отношении представляют случаи нахождения в одном и том же слое породы существенно-Fe-карбонатных конкреций и конкреций Ca-карбонатных с текстурой конус в конусе или нарастания конкреций с такой текстурой на первые или же, когда крупные конкреции с фунтиковой текстурой заключают в себе более мелкие Fe-карбонатные конкреции.

Такое совместное нахождение резко различных по составу конкреций нетипично для конкреций раннедиагенетических, для которых характерна строгая закономерная связь вещественного состава с фациальным характером вмещающих их пород [5, 7, 17 и др.]. Уже одно это обстоятельство наводило на мысль о одновременном образовании конкреций различного состава, а с учетом условий залегания и других моментов позволило сделать вывод о позднедиагенетическом образовании известковых конкреций с текстурой конус в конусе [8]. Вместе с тем совместное нахождение одновременных по образованию конкреций давало уникальную возможность проследить с помощью описанных выше методов изменение геохимической подвижности главных конкрециеобразующих элементов в течение диагенеза. Результаты такого изучения могут быть подsumмированы в виде рядов элементов, построенных по коэффициентам относительной концентрации (по возрастанию ее степени):

конкреции раннедиагенетические: $Mn \rightarrow Ca \rightarrow P \rightarrow Mg \rightarrow Fe$;
 конкреции позднедиагенетические: $Fe \rightarrow P \rightarrow Mg \rightarrow Mn \rightarrow Ca$.

В числовом выражении $K_{ок}$ для конкреций позднедиагенетических для Fe, Mg и P меньше единицы, т.е. эти элементы в позднем диагенезе не мигрировали. В раннем диагенезе при пониженных значениях рН илового раствора и значительной концентрации CO_2 , образующейся при биохимическом разложении органического вещества, создавались благоприятные условия не только для редукции Fe, но и для перераспределения значительных масс его в осадке, что приводило к образованию Fe-карбонатных конкреций. Постепенное повышение рН илового раствора, обусловленное уменьшением генерации CO_2 и дегазацией осадков, приводило к снижению интенсивности диагенетической миграции Fe, Mg, P и, в конечном счете, к прекращению такой миграции, прекращению роста Fe-карбонатных конкреций.

Миграция массы углекислого кальция с образованием известковых конкреций с фунтиковой текстурой происходила уже в новой геохимической обстановке в осадках. Изменение физико-химических условий к позднему диагенезу в сторону повышения рН приводило к известной нивелировке условий в осадках различных фаций, что и определяло смену разнообразных по составу раннедиагенетических конкреций чисто известковыми образованиями в виде конкреций с фунтиковой текстурой или кальцита в контракционных трещинах конкреций-септарий (в том числе и сидеритового состава).

Таким образом, изменение миграционной способности ведущих конкреццееобразующих элементов во времени, обусловленное прогрессующим и направленным изменением физико-химических условий в осадках в течение диагенеза, является еще одной характерной особенностью диагенетического перераспределения вещества.

Из изложенного выше можно видеть, что действительная геохимическая подвижность ведущих конкреццееобразующих элементов на определенном этапе диагенеза может быть установлена в результате сравнительного количественного изучения распределения их между всеми возникшими на этом этапе диагенеза аутигенными образованиями, в состав которых входят данные элементы, и субстратом.

В этой связи представляет особый интерес вопрос о возможности участия в диагенетическом перераспределении вещества многих малых и редких элементов. Этот вопрос также имеет свою историю. Первоначально на ряде примеров спектроскопически качественно было установлено наличие ряда малых элементов в конкрециях. Причем некоторыми исследователями было подмечено, что содержание большинства из этих элементов выше во вмещающих породах, чем в конкрециях (в частности, карбонатных). На основании этого факта был сделан вывод, отрицающий наличие малых элементов в иловых растворах, и все эти элементы рассматривались как неподвижные в диагенезе [6, 20, 23 и др.]

Такое положение сложилось в связи с тем, что к тому времени в этом отношении изучались преимущественно карбонатные конкреции. И это не случайно. Карбонатные конкреции составляют подавляющую массу (до 90%) конкреционных образований в породах гумидных поясов и их изучение, как это видно из всего изложенного, позволяет вскрыть основные закономерности перераспределения веществ в диагенезе. Однако Н. М. Страхов [22] тогда же предостерегал от формулирования широких обобщений о миграции малых элементов в стадии диагенеза на основании распределения их только в карбонатных стяжениях.

Проведенное специально изучение геохимической подвижности малых элементов в диагенезе [9, 14, 19 и др.] позволило показать, что реальное распределение элементов между аутигенными образованиями осадков определяется химической дифференциацией вещества в ходе конкреццееобразования, кристаллохимическим отбором, возможностью фиксации их в той или иной

форме (изоморфная примесь, соосаждение и т.п.) в диагенетических минеральных образованиях, равно как и возможностью элементов переходить в иловый раствор в условиях диагенеза.

Даже при наличии в иловых растворах многих малых элементов карбонатные конкреции располагают крайне ограниченной возможностью к фиксации их, в частности в форме изоморфных примесей. К таким элементам относятся лишь *Mn*, замещающий как *Fe*, так и *Ca*, и *Sr*, замещающий *Ca* в структурах карбонатов. Зато в конкрециях дисульфида железа относительно концентрируются иные элементы: *Ni*, *Co*, *Cu*, *Hg*, *Mo*, *Zn*, *Pb*, *As* и др. Становится очевидным, что эти элементы не концентрируются в раннедиагенетических карбонатных конкрециях не потому, что они якобы отсутствовали в иловых растворах, а по другим причинам (кристаллохимический отбор и т.п.). Надо также указать и на такие несомненные свидетельства миграции в диагенезе, в том числе и в особенности в диагенезе позднем, многих малых элементов (*Ba*, *Pb*, *Zn*, *Si*, *Mi*, *Co*, *Hg*, *Sr* и др.), как широко распространенные позднедиагенетические минеральные новообразования по трещинам сокращения конкреций-септарий (барит, галенит, сфалерит, халькопирит, миллерит и т.п.), содержащие, в свою очередь, ряд элементов-примесей в своем составе.

Таким образом, большинство из упомянутых и многие другие малые элементы входят в состав различных диагенетических образований в качестве минералообразующих элементов или элементов-примесей, а следовательно, принимают участие в диагенетической миграции вещества, находясь в тех или иных количествах в иловых растворах. Однако представление об участии тех или иных, в том числе малых, элементов в диагенетической миграции вещества в осадках можно составить только на основании сравнительного количественного изучения распределения их в различного рода и состава диагенетических минеральных образованиях конкреционной и иной природы и вмещающих их породах.

Применение описываемой здесь методики позволило выявить отдельные особенности диагенетического перераспределения вещества в различных в отношении гранулометрического состава и фацциальной принадлежности породах донецкого карбона Л157.

Изучение диагенетических минеральных образований в полифацциальных циклически построенных толщах позволило также установить явление геохимического взаимодействия в диагенезе соседних в разрезе разнофацциальных слоев Л137. Примером воздействия морских осадков кровли угольных пластов на отложения торфяного болота являются широко развитые в верхней части пластов угля карбонатные, сульфидные и кремнистые конкреционные образования. В свою очередь, погребенные торфяники оказывают исключительно сильное и важное по своим последствиям обратное геохимическое воздействие на вмещающие их породы, как основной "генератор" диагенетической углекислоты. Продуцирование больших масс углекислоты вызывает интенсификацию

ное перераспределение и образование карбонатов Са, Mg, Fe и Mn и обуславливает высокую конкреционную продуктивность угленосных отложений по сравнению с отложениями безугольными.

Тонкие стороны геохимии диагенеза осадков и конкрециеобразования удается расширить также благодаря применению весьма перспективного метода - изучения изотопного состава химических элементов диагенетических минеральных образований [3].

Л и т е р а т у р а

1. Беленко Н.Г. Корреляция верхнепермских угленосных отложений Кузнецкого бассейна литологическими методами. Автореф. канд. дис. Л., 1968. 24 с.
2. Бровков Г.Н. Конкреции угленосных отложений аалена Дагестана. - Докл. АН СССР, 1960, 135, № 3, с.705-708.
3. Виноградов В.И., Зарицкий П.В. Изотопный состав серы баритовых конкреций в киевском мергеле Донбасса. - Докл. АН СССР, 1968, 180, № 2, с.459-461.
4. Виталь Д.А. Карбонатные конкреции в мезозойских отложениях Русской платформы. - В кн.: К познанию диагенеза осадков. М., 1959, с.196-237.
5. Зарицкий П.В. Карбонатные конкреции угленосных отложений как показатели фацциальных условий осадконакопления. - Докл. АН СССР, 1956, 110, № 4, с.634-637.
6. Зарицкий П.В. О малых элементах в карбонатных конкрециях угленосной толщи Донецкого бассейна. - Докл. АН СССР, 1957, 115, № 5, с.1002-1005.
7. Зарицкий П.В. Конкреции угленосных отложений Донецкого бассейна. Изд.-во Харьков. ун-та, 1959. 240 с.
8. Зарицкий П.В. К вопросу о времени образования карбонатных конкреций с текстурой конус в конусе. - Докл. АН СССР, 1963, 151, № 1, с.189-192.
9. Зарицкий П.В. О геохимической подвижности малых элементов в диагене-зе. - Докл. АН СССР, 1965, 163, № 3, с.724-727.
10. Зарицкий П.В. Минералогия и геохимия диагенеза угленосных отложений Донецкого бассейна. Автореф. докт. дис. Харьков, 1966. 54 с.
11. Зарицкий П.В. Изменение интенсивности конкрециеобразования в разрезе и на площади развития каменноугольных отложений Донбасса. - Докл. АН СССР, 1967, 177, № 3, с.666-669.
12. Зарицкий П.В. Об интенсивности диагенетического перераспределения вещества. - Литология и полезные ископаемые, 1968, № 2, с.119-130.
13. Зарицкий П.В. О геохимическом взаимодействии соседних в разрезе радиоциальных слоев. - Докл. АН СССР, 1968, 180, № 1, с.208-210.
14. Зарицкий П.В. К вопросу о зависимости между угленосностью и конкрециеносностью, числом и размером конкреций. - Докл. АН СССР, 1970, 191, № 3, с.671-673.
15. Зарицкий П.В. Минералогия и геохимия диагенеза угленосных отложений. Ч.2. Изд.-во Харьков. ун-та, 1971, 176 с.
16. Коперина В.В. Состав и условия осадконакопления надкарагандинской, наддолинской и шаханской свит Карагандинского бассейна. - Тр. Лабор. геологии угля АН СССР, 1956, вып. 4, с.234-241.
17. Македонов А.В. Парагенезис углей и конкреций воркутской серии Печорского бассейна. - Изв. АН СССР. Сер. геол., 1957, № 8, с.77-85.
18. Методы изучения осадочных пород. В 2-х томах. Т.2. М., Госгеолтехиздат, 1957. 564 с.
19. Озерова Н.А., Зарицкий П.В., Лапутина И.П. К вопросу о диагенетической миграции ртути. - Литология и полезные ископаемые, 1969, № 4, с.129-134.
20. Прякина Ю.А. К геохимии майкопских отложений Центрального Предкавказья. - Изв. АН СССР. Сер. геол., 1958, № 1, с.26-42.

21. Страхов Н.М. Диагенез осадков и его значение для осадочного рудообразования. — Изв. АН СССР. Сер. геол., 1953, № 5, с.12-49.
22. Страхов Н.М. Основы теории литогенеза. В 2-х томах. Т.2. М., Изд-во АН СССР, 1960. 574 с.
23. Тимофеева В.В. Фашиально-геохимические условия образования диагенетических сидеритовых руд (на примере верхнеаваленских отложений Дагестана). — Литология и полезные ископаемые, 1963, № 1, с.86-97.
24. Халифа-Заде Ч.М., Аббасова С.М. Сидеритовые залежи Дагестана. М., Изд-во АН СССР, 1963. 112 с.

УДК 552.57:550.4

Л.Н.Зверев

НЕКОТОРЫЕ ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ СРЕДНЕКАМЕННОУГОЛЬНЫХ ОТЛОЖЕНИИ ВОСТОЧНОЙ ЧАСТИ ДНЕПРОВСКО-ДОНЕЦКОЙ ВПАДИНЫ

Перспективы угленосности Днепровско-Донецкой впадины до последнего времени связывались с отложениями нижнего и среднего карбона в основном южной краевой зоны западного продолжения Донбасса. Нахождение углей в различных участках Днепровско-Донецкой впадины подтверждает мнение о возможной угленосности всей депрессии. Кроме того, в настоящее время обращается большое внимание на необходимость комплексного использования угля и продуктов его обогащения для попутного извлечения из них редких и малых химических элементов, а также получения синтетических материалов и других химических продуктов. Собранные материалы последних лет дают возможность осветить некоторые стороны литолого-геохимических особенностей и угленосности отложений среднего карбона в восточной части Днепровско-Донецкой впадины.

Материалом для настоящих исследований послужили данные различных трестов ("Артемгеология", "Днепрогеология", "Луганскгеология", "Киевгеология", "Харьковнефтегазразведка"), полученные при бурении более 150 скважин на уголь. В ряде этих выработок было выполнено профильное опробование в комплексе с геолого-петрографическими наблюдениями. В процессе исследований было просмотрено около 47 000 п.м. керна, детально изучено более 1 300 образцов и шлифов горных пород, выполнено свыше 250 микропалеонтологических определений, порядка 3500 полуколичественных и около 200 количественных спектральных анализов, свыше 300 химических анализов, использованы данные термических анализов, шликерного опробования, электромагнитной сепарации, гранулометрического состава, микрокристаллохимического анализа, установлен характер среды (концентрация водородных ионов-pH и окислительно-восстановительный потенциал-Eh) и др.

Как показали исследования, в строении среднего карбона (свит $C_2^I - C_2^7$) принимают участие те же литологические разности пород, которые обычны для угленосных формаций Донецкого бассейна и его западного продолжения: различные обломочные, глинистые, карбонатные и углистые породы мощностью

до 2000 м. Они отмечены в юго-восточной и северо-восточной части на глубине более 200 м, в центральной - более 1400 м; залегают согласно на нижнем карбоне. Распределены неравномерно как по мощности, так и по простиранию, характеризуются большой изменчивостью и многократным переслаиванием различных фаций.

Песчаники (26,5%) и алевролиты (28,2%) преимущественно мелко- и среднезернистые. Обломочный материал (38-90%) представлен в основном кварцем, полевым шпатом и слюдой. Цемент (10-62%) по составу неоднородный - глинистый, кремнисто-глинистый, карбонатно-глинистый, железисто- и опалово-карбонатно-глинистый; по типу - контактный, поровый и базальный; по способу образования - выполнения пор и пустот, коррозионный, регенерационный и кристаллизационный; по характеру - беспорядочно зернистый и аморфный. Песчаники и алевролиты характеризуются бедной акцессорной и рудной минерализацией; иногда слюдяные, с обильным растительным детритом и углистым веществом; с разнообразными текстурно-структурными признаками (мощность 18-20 м, изредка 30-35 м).

Аргиллитоподобные глины и аргиллиты (36,8%) - полиминеральные, содержат конкреции, принадлежат к различным литогенетическим типам, нередко алевролитистые, с растительным детритом, сажастыми и углистыми примазками (мощность 11-17 м, реже 20-25 м).

Известняки (7,7%), являющиеся маркирующими горизонтами, сложены карбонатным или карбонатно-глинистым веществом (преимущественно кальцитом, реже доломитом и анкеритом). Установлены водорослево-фораминиферовые, органогенно-алевролитовые, органогенно-хемогенные и доломитизированные типы известняков (мощность 0,05-2,7 м, в центральной и северо-восточной части нередко более 10 м).

Углистые породы (0,8%) представлены углями, углистыми аргиллитами и углистыми алевролитами. Угли характеризуются простым и сложным строением, содержат прослои углистых аргиллитов и алевролитов; принадлежат к гумилитам, липтобиолитам и смешанным группам. Они представлены матовыми, полуматовыми, блестящими и полублестящими разностями, трещиноватыми, слабо карбонатизированными и пиритизированными. Пирит образует небольшие скопления в трещинах, налеты на поверхностях отдельности и псевдоморфозы по растительным остаткам. Минеральные включения в угле сингенетического (пирит), эпигенетического (кальцит, реже пирит) и терригенного (кварц, полевой шпат, слюда) характера (мощность 0,05-2,7 м). Некоторые угли резко сокращаются по мощности и, теряя площадное распространение, замещаются обломочным материалом. Привнос и накопление последнего связан с морскими размывами, характерными для прибрежных мелководных участков. Это подтверждается присутствием в кровле и почве угольных пластов и прослоев морских отложений (известняков, песчано-глинистых пород с "известковыми почками", глинистых, кремнистых и сидеритовых стяжений и др.).

Отложения среднего карбона обычно несут следы начальных эпигенетических изменений (коррозия породообразующих и аксессуарных минералов и др.).

Особенностью среднекаменноугольных отложений является большая фациальная изменчивость их, многократное переслаивание континентальных (37,6%), прибрежно-морских (40,7%) и морских (21,5%) отложений, а также наличие различных циклов седиментации — трансгрессивных, реже однородных и регрессивных. Частые колебательные движения, имевшие место в среднем карбоне, несомненно сказались на угленосности. Из 72 циклов седиментации, выделенных в разрезах свит $C_2^1 - C_2^7$, 14 безугольных и 58 содержат угольные пласты. При этом 46% выделенных циклов имеют рабочие угольные пласты.

Всего в восточной части Днепровско-Донецкой впадины разведано 80 угольных пластов и прослоев, из которых 37 достигает рабочей мощности (0,5–2,7 м). Распределение угольных пластов по свитам неравномерное, но близкое к соседним районам (коэффициент промышленной угленосности в юго-восточной части в Лозовском районе 0,9; Самарском районе 1,4; в центральной части в Шебелинско-Петровско-Красноскольском районе 0,4; в северо-восточной части в Лисичанском районе 0,7; Старобельско-Сватовском и Купянско-Харьковском районах по 0,4). Угли преимущественно распространены в юго-восточной части впадины. При этом 68% всех угольных пластов сосредоточено в свитах C_2^2 , C_2^4 , C_2^6 и C_2^7 , остальные свиты (C_2^1 , C_2^3 и C_2^5) слабо угленосные. Они характеризуются различной угленосностью. Наиболее угленасыщенные свиты C_2^6 и C_2^7 имеют коэффициент угленосности на 14,7 и 37,5% выше, чем в Западном Донбассе. В разрезах этих свит угольные пласты характеризуются определенной устойчивостью и выдержанностью как по мощности, так и по простиранию. Они сближены и сосредоточены в разрезах свиты относительно небольшой мощности. В свитах C_2^2 и C_2^4 коэффициент угленосности сходен с Западным Донбассом. Однако угольные пласты этих свит, хотя и достигают рабочей мощности, но преимущественно не выдержаны по простиранию. В остальных свитах (C_2^1 , C_2^3 и C_2^5), вследствие влияния размывов, отдельные угольные пласты и прослои теряют площадное распространение, залегают в форме небольших линз, либо вовсе выпадают из разрезов. Выклинивание пластов угля сопровождается здесь загрязнением угольной массы минеральными примесями, а сами угли постепенно переходят в углистые аргиллиты и алевролиты. По степени углефикации угли свит $C_2^7 - C_2^4$ близки к каменным длиннопламенным, а свит $C_2^3 - C_2^1$ — к переходным от длиннопламенных к газовым. Образование углей шло преимущественно в прибрежно-морских и прибрежно-континентальных условиях.

С фаціальными особенностями связаны распределение органического вещества и различия в геохимических окислительно-восстановительных обстановках. Содержание $C_{орг}$ в песчаниках (0,63%), алевролитах (0,78%), аргиллитах (1,67%) и известняках (0,41%) по отношению к углям (в расчете на 100 м толщины разреза свиты) указывают на некоторую несоизмеримость органического вещества в углях с органической массой, рассеянной во вмещающих породах, и отличается от подобного отношения, рассчитанного для продуктивной толщи Донбасса. Среда образования отложений среднего карбона характеризуется изменчивыми физико-химическими условиями, непостоянной концентрацией водородных ионов (рН) и окислительно-восстановительным потенциалом (Еh), которые зависят от геохимической обстановки бассейна, годового и температурного режима, притока пресных вод, растительного и животного мира. Величины рН (3,0-12,8) свидетельствуют о кислой и щелочной обстановках осадконакопления, а Еh (от +400 до -100 мВ) указывают на кислородную, малоокислородную и сероводородную среды. Такое разнообразие геохимической обстановки осадконакопления, многократное переслаивание пород внутри фаций, как и сама фаціальная изменчивость отложений, влияют на характер распределения и концентрацию в них некоторых химических элементов.

В целом распределение и концентрация различных химических элементов в угленосных отложениях определяется в первую очередь условиями генезиса. Этот фактор и приводит к варьированию их содержаний в довольно широких пределах. Однородные литологические разности пород, которые не претерпели различные вторичные изменения химического состава, вследствие активного взаимодействия с рудоносными растворами, дают неравномерную концентрацию, местами повышенное либо пониженное содержание того или иного химического элемента по сравнению со средней величиной, характерной для породы.

В количественной оценке средних содержаний и степени равномерности распределения элементов в горных породах прочное место завоевывают различные методы математической статистики, основанные на теории вероятности [3]. Результаты этих исследований подвергаются различного рода статистической обработке с использованием в большинстве случаев логнормального распределения (логнормальный закон Н.К.Раузовского). К такому экспериментальному материалу, даже основанному на ограниченном числе различных определений, часто подбирается множество теоретических формул, которые сравнительно объективно отражают характер наблюдений. Однако при любом эксперименте и виде анализа все результаты в той или иной степени дискретны. При этом нередко одинаково оцениваются как химические, так и различные спектральные анализы, для которых методика, чувствительность, степень точности и надежность определений неодинаковы. Но если чувствительность определений тем или иным методом относительно близка, то точность снижается от химических в сторону полуколичественных спектральных

анализов. Отсюда химический метод анализа значительно повышает надежность определения большинства элементов. В литературе в порядке постановки вопроса отмечалась возможность сравнения данных химических и спектральных анализов при литологических исследованиях [17].

Нами была установлена корреляционная зависимость между результатами этих анализов для обломочных, глинистых и карбонатных пород среднего карбона (между химическими и количественными спектральными анализами; химическими и полуколичественными спектральными анализами; количественными и полуколичественными спектральными анализами). Такая зависимость обусловлена расчетом необходимых параметров, особенно коэффициентом корреляции, который был определен на ЭВМ (по теории корреляции этот коэффициент может указывать как линейную, $r = 1$, так и криволинейную, $r = 0$, связь), а также характером корреляционного поля с эмпирической и теоретической линиями регрессии. Для каждой литологической разности пород (кроме углей) между этими анализами выведены соответствующие уравнения регрессии, характеризующиеся как прямой, так и обратной линейной регрессии и лишь иногда дающие криволинейную зависимость, близкую к параболической функции, рассчитанной по способу наименьших квадратов методом последовательного исключения - методом Гаусса.

Расхождение между данными, полученными из уравнения регрессии, и средними арифметическими величинами химических и различных спектральных анализов, в основном не превышает $\pm 0,3 - \pm 16$ отн. %. Лишь в тех случаях, когда открытие элементов различными методами варьирует в широких пределах или когда сильно влияют минеральные примеси, величины относительных отклонений между соответствующими анализами возрастают до $- \pm 25 - \pm 38\%$.

Выведенные формы связи (уравнения регрессии) между химическими и различными спектральными анализами дали возможность широко применять вместо химических анализов высокопроизводительные и менее трудоемкие массовые полуколичественные спектральные анализы при оценке фоновых и аномальных концентраций некоторых химических элементов.

Для вычисления основных статистических характеристик литологических разностей пород использован принцип обобщенных и расчетных показателей. По соответствующим графикам рассеяния вычислены средние квадратические отклонения, коэффициенты изменчивости или степень однородности, выведены оценки достоверности вычислений статистической характеристики (средней арифметической или средней ошибки), установлены показатели точности, а именно метод доверительных пределов. Этот метод при геохимической обработке экспериментальных данных в какой-то мере отвечает тем же требованиям (располагает вариационными рядами, сравнительной однородностью рассматриваемых пластов осадочной толщи, литологическими разностями пород, одинаковой текстурой и структурой, близким минералогическим составом и т. д.) и практически мало (на $\pm 5 - \pm 8\%$) отличается.

от статистических характеристик, рассчитанных по методикам А.А.Беуса и С.В.Григоряна, В.И.Смирнова [2], В.И.Романовского и И.А.Одесского и других авторов.

Эти расчеты показали, что для отложений среднего карбона восточной части Днепровско-Донецкой впадины, как и для всего Донбасса [4], свойственны определенное постоянство, однообразие и относительная упорядоченность в распределении таких химических элементов, как *Ba, Sr, Ga, V, Ni, Co, Cu, Pb, Zn, Cr* и др. Большинство вмещающих пород, особенно вблизи почвы или кровли угольных пластов и прослоев, имеют повышенную (в 3-4 раза выше весового кларка земной коры) концентрацию некоторых малых и редких элементов (в песчаниках и алевролитах увеличивается содержание *Fe, V, Cr, Ni, Pb, Be* и др.; в глинистых породах — *Ba, Co, Zn, Ga, Fe, Sc* и др.; в известняках — *Sr*). Для углей характерна неравномерная концентрация этих элементов (от десятых долей кларка до пяти кларков).

Определенный геохимический интерес представляют собой угольные включения (линзы угля, тонкие углистые прослойки мощностью 2-5 см, углефицированные обломки древесины и др.), содержание которых в породах различно. Если во вмещающих породах континентальных фаций (поймы и русла рек) угольные включения составляют десятые и даже сотни доли процента, то в фациях болотных и прибрежно-морских они достигают 7-10%. Во всех угольных включениях концентрация *V, Cr, Ti, Cu, Zn, Pb, As, Hg, Ni, Co, Sr, Ba, Fe* и других изменчива. Среди них наиболее характерными являются элементы с высоким зарядом и малым ионным радиусом (*As, Mo, Ge, V, Cr* и др.), менее типичны *Zn, Pb, Co* и др. Концентрация этих элементов нередко в 2-10 раз превышает среднее содержание их в угле и его золе (например, *As, Cr, Ni, V* и др.) и в 10-16 раз выше их весового кларка в литосфере (например, *Fe* [5]). Вблизи зон местных разломов и куполовых структур нередко повышается концентрация *U, B, Hg, As, Sc* и др. (содержание их в песчано-глинистой толще иногда в несколько раз превышает кларковое).

В целом относительное постоянство, однообразие и упорядоченность в распределении микроэлементов в отложениях среднего карбона восточной части Днепровско-Донецкой впадины отвечает геохимическим особенностям угленосных отложений Донбасса и подчинено общим законам осадконакопления [4]: одни элементы поступают в виде взвесей; другие, находящиеся в растворенном состоянии, переходят в осадок вследствие изменения физико-химических условий среды, сорбционного поглощения коагулирующими коллоидами, при соосаждении с карбонатом кальция и за счет биогенного извлечения. Некоторые закономерности поступления отдельных химических элементов отражены связью содержания этих элементов с различными гранулометрическими фракциями нерастворимой части пород и их фильтратами. Закономерность между общим содержанием нерастворимых остатков и концентрацией тех или иных элементов в породах выражена слабо.

Для выяснения миграционной способности элементов во всех литологических разностях пород, фациях и свитах среднего карбона применен корреляционный статистический метод анализа (по коэффициентам парной корреляции оценивается степень согласованности корреляционной связи между соседними и последующими элементами, строится статистическая модель ряда подвижности элементов от наименее подвижных к наиболее подвижным элементам по треугольной матрице). На основании большого количества математических расчетов, выполненных на ЭВМ с помощью соответствующей программы, установлены следующие ряды подвижности элементов для литологических разностей пород среднего карбона:

для песчаников - Ga, Ni, V, Cr → Zr, Pb, Be → Co, Zn → Cu, Ba, Sr;

алевролитов - Ga, Cr, V, Ni → Zr, Pb, Co, Zn, Be → Cu, Ba, Sr;

аргиллитов - V, Ni, Ga, Cr, Zr → Pb, Be, Co → Zn, Cu, Ba → Sr;

известняков - Ga, V, Ni, Cr, Zr, Be → Ba, Co, Pb → Cu, Zn → Sr;

углей - V, Cr, Ga, Mo, Ni, Be, Ti → Zr, Pb, Co → Zn, Cu, Ge → Ba, Sr.

Полученные ряды миграции элементов во многом сходны с рядом Н.М.Страхова для отложений свиты C_2^b Донецкого бассейна [4].

Л и т е р а т у р а

1. Залманзон Э.С., Лизунов Н.В. О сравнимости данных химического и спектрального анализа при литологических исследованиях. - Докл. АН СССР, 1952, 86, № 6, с.1163-1166.
2. Смирнов В.И. Подсчет запасов минерального сырья. М., Гостеолиздат, 1950. 342 с.
3. Современные методы минералогического исследования. В 2-х частях. Ч.2. М., Недра, 1969. 317 с.
4. Страхов Н.М. Основы теории литогенеза. М., Изд-во АН СССР, 1963. 550 с.
5. Широков А.З., Седенко С.М. Германий в основных типах осадочных горных пород. - Литология и полезные ископаемые, 1965, № 2, с.167-172.

УДК 550.4:553.623.54

Ю.Я.Кацнельсон, А.А.Нырков

НЕКОТОРЫЕ ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ РАЗЛИЧНЫХ ТИПОВ ГЛАУКОНИТОВ ВОЛГО-ДОНСКОГО РЕГИОНА

Положительные результаты исследований возможных направлений использования глауконита в различных отраслях народного хозяйства побудили авторов выяснить некоторые критерии оценки качества глауконитового сырья и попытаться установить зависимость между эффективностью практического применения глауконита и его химическими, минералогическими, структурными параметрами. Настоящее сообщение посвящено геохимическому аспекту проблемы. Изучались глобулярные глаукониты из залежей палеогенового и верхнемелового возраста, опробованных на выходах и по керну скважин в пределах Волго-Донского региона (юг Восточно-Европейской платформы) на территории северо-восточного Приазовья, восточной окраины Донбас-

са, книгого склона Воронежской антеклизы. В процессе полевых работ отобрано более 50 образцов глауконитосодержащих пород (пески, песчаники, алевролиты, глины) из различных стратиграфических горизонтов. Из отобранных образцов после их отмывки выделялся мономинеральный глауконит по обычной методике, заключающейся в электромагнитной сепарации с последующей доочисткой под бинокуляр. Кроме того, для отдельных образцов осуществлено разделение глауконитовых зерен в тяжелых жидкостях на плотностные фракции (относительно темно- и светло-зеленые зерна). По данным химических и спектральных анализов глауконитов (в целом и раздельно по плотностным фракциям, районам, стратиграфической принадлежности, характеру вмещающих пород, фацальной приуроченности) с помощью статистических методов [13] рассчитаны и построены зависимости содержания отдельных макро- и микроэлементов от концентрации железа, алюминия, калия. Ниже анализируются данные статистической обработки общих проб и плотностных фракций глауконита, а также некоторые другие материалы. В связи с ограниченным объемом сообщения и большим числом построенных корреляционных диаграмм (овыше 40), иллюстрирующих характер и степень связи между элементами, эти графики не приводятся; помещена лишь небольшая часть составленных таблиц (табл. 1-4).

Т а б л и ц а 1

Химический состав глауконитов (средние значения, %)

Компонент	Общие пробы (76 анализов)	Фракции	
		Светло-зеленый цвет (8 анализов)	Темно-зеленый цвет (8 анализов)
SiO_2	51,3	51,1	50,9
Al_2O_3	6,9	6,7	6,9
Fe_2O_3	20,3	24,3	21,0
FeO	1,3	0,4	1,8
CaO	1,7	1,3	1,3
MgO	3,4	3,1	3,3
SO_3	0,2	0,1	0,1
TiO_2	0,8	0,4	0,3
P_2O_5	0,4	0,3	0,3
K_2O	6,5	6,2	7,9
Na_2O	0,3	0,1	0,1
B_2O_3	0,09	0,03	0,03
П. п. п.	6,7	5,9	5,8
Влага гигроскопическая	2,8	5,1	3,2
Органическое вещество	0,3	0,4	0,4

Таблица 2

Малые элементы в глауконитах (средние значения, %)

Элементы	Общие пробы (76 анализов)	Фракции	
		Светло-зеленый цвет (8 анализов)	Темно-зеленый цвет (8 анализов)
Марганец	0,021	0,011	0,006
Никель	0,004	0,008	0,008
Кобальт	0,0013	0,0012	-
Титан	0,26	0,095	0,07
Ванадий	0,012	0,011	0,007
Хром	0,015	0,0085	0,010
Цирконий	0,0054	0,007	0,006
Медь	0,0019	0,0014	0,0018
Цинк	0,0036	0,004	0,0006
Галлий	0,0018	0,0012	0,0013
Бериллий	0,00032	0,0003	0,0003
Иттрий	0,001	0,0002	0,001

Геохимию глауконитов Восточно-Европейской платформы, преимущественно ее центральных районов, изучали Л.И.Горбунова [2], А.П.Яснев [15], В.Н.Холодов [12], Т.А.Степанова [10], И.С.Боровская [1], С.А.Коваль [4] и др. Исследования вмещающих фосфориты глауконитсодержащих осадков позволили выяснить корреляционные связи между редкими и основными породообразующими элементами в этих отложениях [1,10]. И.С.Боровской [1] установлены сравнительно высокие положительные коэффициенты корреляции никеля и кобальта с железом, а ванадия, хрома, галлия - с алюминием. Глаукониты некоторых площадей характеризуются повышенным количеством редкоземельных элементов [8,10,12], которые, возможно, связаны с железом и калием [12].

Наши данные свидетельствуют о том, что "мономинеральные" глаукониты изучаемой территории обычно содержат неоднородные зерна, различающиеся по плотности, цвету, показателям преломления, структурному типу, химическому составу*. С определенной степенью условности можно выделить глауконитовые зерна двух типов (разновидностей): темно- и светло-зеленые. По химическому составу (см. табл.1) темно-зеленая разновидность глауконита отличается от светло-зеленой, главным образом, повышенным содержанием закисного железа и окиси калия, несколько пониженной концентрацией окисного железа, а также низкотемпературной воды. Намечается прямая связь марганца, никеля, кобальта, ванадия, цинка с окисным железом; бора - с закисным железом и калием; некоторых других элементов (титан, медь, галлий) с алюминием (табл.4).

С точки зрения извлекаемости (доступности растениям, возможности использования в рыбном хозяйстве и др.) большое значение имеют формы

* Химические и спектральные анализы выполнены в Центральной лаборатории ВДТУ, дифрактометрические анализы - в Новочеркасском политехническом институте.

Таблица 3

Элементы кристаллохимических формул глауконитов (средние значения)

Катионы	Общие пробы (76 анализов)	Фракции		
		Светло-зеленые (8 анализов)	Темно-зеленые (8 анализов)	
Межслоевые	K^{1+}	0,61	0,58	0,73
	Na^{1+}	0,04	0,02	0,02
	Ca^{2+}	0,09	0,07	0,07
	Сумма	0,74	0,67	0,82
Октаэдрические	Al^{3+}	0,38	0,27	0,34
	Fe^{3+}	1,12	1,34	1,15
	Fe^{2+}	0,07	0,02	0,11
	Mg^{2+}	0,38	0,33	0,36
	Сумма	1,95	1,96	1,96
	Заряд	-0,60	-0,52	-0,59
Тетраэдрические	Si^{4+}	3,74	3,69	3,72
	Ti^{4+}	0,05	0,02	0,02
	Al^{3+}	0,21	0,29	0,26
	Заряд	-0,21	-0,29	-0,26
Суммарный заряд		-0,81	-0,81	-0,85
Железистость	$\frac{Fe^{3+}}{Fe^{3+} + Al_{IV}}$	0,75	0,83	0,78
Емкость катионного обмена, мг·экв/100г		36,6	43,9	22,5
Содержание в структуре разбухающих слоев, %		До 5; 5-10; 10-15; 15-20; 20-25	15-20; 20-25	До 5; 5-10; 10-15

вхождения элементов в глаукониты. По этому признаку микроэлементы, в частности, можно разделить на: 1) входящие в решетку минерала; 2) адсорбируемые на поверхности частиц; 3) находящиеся в минералах-узниках и захваченные при кристаллизации; 4) механические примеси. Очевидно, из глауконита в первую очередь могут быть извлечены элементы, адсорбируемые на поверхности частиц, а также составляющие в нем хорошо растворимую механическую примесь других минералов. Последнее было показано У.И. Феношиной и др. [17] на примере кальция и фосфора при исследовании процесса разложения глауконита некоторыми органическими кислотами.

Рассмотрение зависимостей между малыми элементами и основными минералообразующими компонентами в глауконитах (см. табл. 4) показывает,

Таблица 4

Корреляционные связи между элементами
и минералообразующими компонентами в глауконитах

Компоненты, элементы	Fe_2O_3		Al_2O_3		K_2O		FeO
	Общие пробы	Плот- ностные фракции	Общие пробы	Плот- ностные фракции	Общие пробы	Плот- ностные фракции	Плот- ностные фракции
	Коэффициенты корреляции						
Fe_2O_3	X	X	-0,81	-0,82	0,27	-0,51	-0,45
Al_2O_3	-0,81	-0,82	X	X	-0,49	0,16	0,20
K_2O	0,27	-0,51	-0,49	0,16	X	X	0,84
FeO	-0,48	-0,45	0,28	0,20	0,06	0,84	X
SiO_2	-0,47	-0,58	0,48	0,72	-0,78	-0,15	-0,16
CaO	-0,20	0,17	0	-0,50	0,09	-0,07	-0,12
MgO	-0,13	-0,85	0	0,83	0,32	0,18	0,05
B_2O_3	0,15	0,06	-0,30	-0,09	0,23	0,13	0,06
TiO_2	-0,06	-0,25	0,14	0,49	0,05	-0,37	-0,42
Марганец	0,07	0,51	0,37	-0,22	-0,19	-0,52	-0,45
Никель	0,53	0,47	-0,33	-0,55	-0,10	-0,27	-0,29
Кобальт	0,36	0,60	0	-0,24	-0,40	-0,79	-0,62
Ванадий	0,27	0,56	0	-0,16	-0,38	-0,50	-0,32
Хром	-0,16	-0,09	0,56	-0,21	-0,40	0,34	0,12
Цирконий	-0,10	0,59	0,39	-0,23	-0,57	-0,59	-0,40
Медь	0,09	-0,12	-0,08	0,35	0,33	0,17	0,08
Цинк	0,06	0,66	0,05	-0,55	-0,20	-0,67	-0,50
Галлий	-0,41	-0,21	0,44	0	0,28	0,14	0
Бериллий	0,33	-0,19	-0,27	0,19	0,08	-0,12	-0,29
Иттрий	-0,65	-0,39	0,61	0,11	0	0,36	0,34
Иттербий	-	-0,36	-	0,10	-	0,34	0,33

что коэффициенты корреляции между одними и теми же элементами при переходе от общих проб к плотностным фракциям для некоторых элементов а также содержания отдельных элементов существенно изменяются (см. табл. 1 и 2). Это свидетельствует, вероятно, о наличии механических примесей минералов, содержащих марганец, медь, цирконий, бериллий, хром.

Известно, что глауконит может служить носителем биологически активных микроэлементов для обработки растений суспензиями (внекорневой подкормки), приготовленными путем обмена ионов этих элементов и щелочных металлов глауконита. Как показали в своих экспериментах венгерские исследователи О. Либор и Е. Варга [17], путем ионного обмена происходит поглощение глауконитом Zn^{2+} и Cu^{2+} , а при определенных условиях наблюдается полная десорбция обоих катионов. Слабая связь этих малых эле-

ментов с носителем позволяет предположить, что они адсорбируются на поверхности частиц. Такая форма вхождения малых элементов в глауконит обусловлена, по-видимому, тем обстоятельством, что процессы ионообменного поглощения и десорбции с участием щелочных и щелочноземельных металлов происходят на поверхности глауконитовых зерен и не изменяют кристаллическую решетку минерала [5, 11]. В то же время такие элементы, как кобальт и никель, очевидно, изоморфно замещают железо в глауконите [1]. В решетку глауконита входит и титан [11].

Изучение геохимической связи калия, железа, алюминия с другими элементами в глауконитах имеет как теоретическую сторону — познание генетических особенностей глауконитообразования, так и возможность практического приложения в двух направлениях — поисковое значение и оценка качества глауконитового сырья.

Обращает на себя внимание высокий положительный коэффициент корреляции между калием и закисным железом, а также отрицательная связь с ними большинства малых элементов (см. табл. 4). Считается, что глауконит при своем формировании в диагенезе поглощает ионы калия из иловых вод в присутствии разлагающихся органических веществ [6], в то время как концентрированные растворы калия, необходимые для такого поглощения непосредственно из морской воды, отсутствуют в нормальных морских условиях [14]. Отсюда следует, что обогащение глауконита малыми элементами, по-видимому, происходит обычно до его насыщения калием.

Темно-зеленая фракция изучаемых глауконитовых зерен (см. табл. 1-3) характеризуется относительно совершенной структурой с пониженным содержанием разбухающих межслоевых промежутков, повышенной концентрацией калия, закисного железа, пониженным содержанием низкотемпературной воды, обменных катионов и относительно обеднена рядом малых элементов (марганец, кобальт, титан, ванадий, цинк). Глауконитовые зерна, среди которых преобладает эта фракция, пригодны, очевидно, в первую очередь для использования как пигментное сырье (изготовление красок в химической промышленности, цветного объемноокрашенного бетона и изделий из него в строительной индустрии и др.).

Светло-зеленые глауконитовые зерна (см. табл. 1-3) имеют обычно неупорядоченную структуру с повышенным содержанием разбухающих слоев, низкотемпературной воды, отличаются пониженной концентрацией калия, двухвалентного железа, повышенной емкостью катионного обмена, обогащены некоторыми малыми элементами и обладают, по-видимому, лучшими агрономическими и поглотительными свойствами, что определяет преимущественные направления использования глауконита с преобладанием этой фракции.

Отмеченные геохимические черты и структурные особенности глауконитов изучаемого региона, вероятно, носят не только локальный, но и более общий характер. Некоторые из них согласуются с литературными материалами [1, 8, 9, 14, 16, 18].

В работе В.Д.Шутова и др. подчеркивается, что гетерогенность третичных и меловых глауконитов связана с наличием разного числа разбухающих слоев и с изменением катионного состава глауконитов. Относительно узкие или широкие интервалы изменения плотности зерен обусловлены степенью концентрированности процесса их образования [14]. По данным других авторов [18], главные отличия между темно- и светло-зелеными фракциями одной и той же пробы глауконита заключаются в том, что темные зерна по сравнению со светлыми более однородны, богаче SiO_2 , K_2O , беднее H_2O , содержат меньше разбухающих компонентов. Вместе с тем необходимо отметить, что даже отдельно взятое зерно глауконита является гетерогенным [17].

Состав глауконитов отражает условия их образования [2-4, 8, 9, 14, 16, 18]. Имеется реальная возможность, в комплексе используя литологические, геохимические, минералогические, кристаллохимические данные, прогнозировать ожидаемый тип глауконитового сырья, а, следовательно, и его качественные показатели.

Л и т е р а т у р а

1. Боровская И.С. Геохимические особенности фосфоритоносных отложений Вятско-Камского месторождения фосфоритов. - В кн.: Генезис и закономерности размещения фосфоритов. М., 1974, с.92-106.
2. Горбунова Л.И. Глауконит фосфоритоносных отложений мезозоя центральных районов Русской платформы. - В кн.: Генетические типы месторождений осадочных полезных ископаемых. М., 1978, с.61-75.
3. Казаков Г.А., Балашов Ю.А., Братишко Р.И. Глаукониты как показатели климатических условий литогенеза. - Геохимия, 1976, № 5, с.758-764.
4. Коваль С.А. К вопросу о связи химического состава глауконитов с условиями их образования. - В кн.: Литогенез в докембрии и фанерозе Воронежской антеклизы. Воронеж, 1975, с.108-113.
5. Комлев О.И. Про природу іонно-обмінних реакцій на львівському глауконіті. - допов. АН УРСР, 1960, № 2, с.198-200.
6. Лазаренко Е.К. Курс минералогии. М., Высшая школа, 1963. 559 с.
7. Муравьев В.И., Воронин Б.И. Гетерогенность состава глауконитовых зерен. - Литология и полезные ископаемые, 1975, № 3, с.74-84.
8. Начев И. Диагенези глауконити в България. - Палеонтол., стратиграф. и литол. София, 1975, кн.1, с.85-100.
9. Николаева И.В., Бородаевская З.В., Голубева Г.А. Кристаллохимические особенности минералов группы глауконита в решении вопросов палеогеографии, геохронологии и эволюции осадконакопления. - В кн.: Кристаллохимия минералов и геологические проблемы. М., 1975, с.69-74.
10. Степанова Т.А. Геохимические особенности продуктивной толщи фосфоритового бассейна. - В кн.: Металлогения осадочных и осадочно-метаморфических пород. М., 1970, с.194-209.
11. Фенюшина У.И., Геренчук И.К., Цвик С.М. О разложении глауконита органическими кислотами. - В кн.: Вопросы минералогии осадочных образований, кн.7. Львов, 1966, с.67-73.
12. Холодов В.Н., Горюхий С.П., Казанский М.Т. Редкие земли в глауконитах. - Литология и полезные ископаемые, 1966, № 5, с.80-89.
13. Шаратов И.П. Применение математической статистики в геологии. М., "Недра", 1965. 260 с.
14. Шутов В.Д., Кап М.Я., Дриц В.А. и др. Кристаллохимия глауконита как индикатора фациальных условий его образования и постседиментационного изменения. - В кн.: Кристаллохимия минералов и геологические проблемы. М., 1975, с.74-81.

15. Яснев А. П. Распределение микроэлементов в глауконитах Русской платформы. - Докл. АН СССР. Сер. геол., 1966, 168, № 4, с. 914-916.
16. Benter Y. K., Kastner M. Notes on the mineralogy and origin of glauconite. - J. Sediment. Petrol., 1965, 35, p. 155-166.
17. Libor O., Varga E. Biogéológiailag aktív mikroelemek megkötődése és deszorpciója glaukoniton. - Agrók. és talaj., 1963, 12, № 4, p. 621-630.
18. Valetton I., Abdul-Reszak A. Der Glaukonit aus dem Essener Grünsand (Genoman-Krc₂) in Essen. - Mitt. Geol.-Paläont. Inst. Univ. Hamburg, 1974, 43, p. 85-97.

УДК 550.42:551.72/3(476)

А. С. Махнач, В. Е. Бордон, И. И. Урьев, Е. Т. Ольховик

ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ВЕРХНЕПРОТЕРОЗОЙСКИХ И ПАЛЕЗОЙСКИХ ОТЛОЖЕНИЙ БЕЛОРУССИИ И ИХ ПРИКЛАДНОЕ ЗНАЧЕНИЕ

На основе данных количественного, приближенно-количественного спектрального (более 2000 определений) и химического (480 определений) анализов и их математической обработки изучен характер распределения породообразующих и малых химических элементов в породах различных стратиграфических подразделений верхнего протерозоя и палеозоя Белоруссии.

В верхнепротерозойских отложениях республики отмечается общая тенденция к уменьшению вверх по разрезу количества кремнезема в песчано-алевритовых и глинистых отложениях, увеличению содержания K_2O и уменьшению CaO в песчано-алевритовых породах, уменьшению снизу вверх концентрации в глинах окислов трехвалентного железа, магния, калия, фосфора, увеличению содержания в породах органического углерода и уменьшению величины отношения Fe_2O_3 и FeO .

Сравнение кларков микроэлементов в породах рифейского и вендского комплексов показало, что в вендских отложениях увеличиваются фоновые содержания кобальта, ванадия, хрома, галлия, иттрия, но уменьшаются - никеля, марганца, титана, меди, свинца, циркония, иттербия, бериллия, бария, стронция. Некоторые геохимические показатели (коэффициент распределения, коэффициент накопления и др.) изменяются циклично. Установлены изменения ряда параметров по площади в пределах разновозрастных отложений. Так, нормальное геохимическое поле пинской свиты в юго-западной и северо-восточной областях ее распространения заметно разнятся между собой, отмечаются закономерные изменения с юга на север для глуской свиты и т. д. Эта горизонтальная неоднородность достаточно отчетливо отражается на общей геохимической характеристике разреза верхнего протерозоя. На суммарной геохимической карте для этого этапа развития территории Белоруссии выделяются три поля: крайне-юго-западное, юго-западное и центрально-северо-восточное. Закономерное изменение концентраций микроэлементов с юго-запада к северо-востоку не только отражает изменение вещественного состава пород пинской и глуской свит, но в большей мере определяется литогеохимической зональностью ратайчичской

свиты. Конечно, наложение полей разновозрастных отложений несколько осложняет общую картину, однако полученные материалы показывают, что в направлении с северо-востока на юго-запад, в сторону центра вулканической деятельности, увеличивается, в основном, содержания именно тех элементов, максимумы концентраций которых приходится в ратайчицкой свите на юго-западное нормальное геохимическое поле (меди, ванадия, никеля, хрома). Рассмотренные выше факты указывают на существование вертикального и горизонтального рядов нормальных геохимических полей. Они отражают как общую историко-геологическую эволюцию химического состава рифейско-вендских отложений, постепенное изменение (или колебания) условий осадконакопления, качественного состава областей питания и происходящих в них процессов, так и влияние мощных дополнительных источников вещества и энергии, каковыми являются вулканизм и активная тектоническая деятельность.

Сравнительно-геохимические исследования девонских отложений Белоруссии позволили выявить их особенности в различных структурно-тектонических зонах республики. Изучение закономерностей распределения ряда микроэлементов по площади развития отдельных стратиграфических подразделений девона, основанное на исследованиях поведения как отдельных элементов, так и изменения величины коэффициента накопления последних, показало наличие в Белоруссии специализированных геохимических провинций и зон.

Для отложений пярнуско-наровской серии выделяются три зоны с различным характером распределения микроэлементов. Наиболее бедны микроэлементами западные и южные районы (склоны Белорусской антеклизы, Припятская впадина), где коэффициент накопления (R) изменяется от 0,05-0,06 в карбонатных породах до 0,14-0,34 в глинистых (в песчано-алевроитовых 0,1-0,14). Северо-восточная зона (в основном, Оршанская впадина) отличается резким повышением коэффициента накопления элементов в песчаниках и алевролитах (до 0,6) и снижением в глинах и сланцах, т.е. изменением геохимического профиля большинства элементов. В центральной зоне (Воронежская антеклизы, Жлобинская и Латвийская седловины) наблюдается некоторое увеличение коэффициента накопления во всех литологических типах пород (0,25-1,38 в песчаниках и алевролитах, 0,72-1,68 в глинах, 0,22-0,82 в карбонатах).

В старооскольских отложениях отмечается зональность, аналогичная пярнуско-наровской серии, т.е. субмеридионального направления. Западная зона характеризуется коэффициентом накопления порядка 0,03-0,32 (таблица), примерно таким же, что и для западной зоны отложений пярнуско-наровской серии. В восточной зоне (Оршанская впадина, Жлобинская седловина) повышены содержания микроэлементов. Коэффициент накопления здесь изменяется от 0,72 до 1,76. Центральная зона резко сужается. К ней относится лишь Латвийская седловина и примыкающие к ней на юге периферий-

ные участки Оршанской впадины. Здесь наблюдается резкое увеличение коэффициентов накопления микроэлементов в песчано-алевритовых (более чем в 6 раз выше кларка) и глинистых отложениях (в 3 раза выше кларка). В песчаных разностях пород отмечается, в основном, тенденция к накоплению ванадия и циркония, в глинах — тех же элементов и иттербия.

В пашийско-кыновских отложениях, развитых в двух изолированных частях территории Белоруссии — на юго-востоке и северо-востоке, выделяются соответственно две зоны с различными закономерностями распределения микроэлементов. Юго-восточная зона (Припятская впадина) характеризуется относительно низкими коэффициентами накопления элементов: 0,44 в песчано-алевритовых породах, 0,16 — в глинистых и 0,05 — в карбонатных. Северо-восточная зона (часть Оршанской впадины и Латвийская седловина) отличается низкими значениями коэффициента для карбонатных образований (в основном 0,01 и лишь в ее северных частях — до 0,59), но значительными для песчаников (1,51–0,84) и глин (2,95–2,23) за счет повышенных содержаний циркония (0,1–0,2%), иттербия (до 0,0003%), ванадия (до 0,04%), меди (до 0,03–0,05%) и других элементов.

В саргаевских отложениях выделяются те же две зоны, но в обеих значение коэффициентов накопления соответственно ниже.

В семилукских отложениях выделена одна зона с низкими величинами коэффициентов накопления элементов в слагающих горизонт карбонатных породах (см. таблицу).

Геохимические профили коэффициента накопления резко изменяются в Припятской впадине на границе среднего и верхнего девона (Λ -образный профиль переходит в V -образный), а в Оршанской впадине — на границе между пярнуско-наровской серией и вышележащими отложениями девона (V -образный переходит в Λ -образный). На этой границе меняется геохимический профиль в Белорусской антеклизе (V -образный переходит в восходящий). В Латвийской седловине фиксируется изменение характера геохимического профиля на границах пярнуско-наровская серия — староскольский горизонт и средний — верхний девон.

В основных регионах развития девонских отложений — в Припятской и Оршанской впадинах — наблюдается увеличение значений коэффициента накопления снизу вверх по разрезу во всех типах пород от пярнуско-наровской серии до пашийско-кыновского горизонта. В саргаевских и семилукских отложениях отмечается снижение величины этого коэффициента.

Припятская впадина на стадии дорифтовой синеклизы ($D_2 - D_3 sm$) относится к зоне со сравнительно низкими фоновыми значениями коэффициентов накопления (в среднем в 10 раз ниже кларка литосферы). Начиная с воронежского времени происходит постепенное увеличение его значения до кларковых уровней. Одновременно резко увеличивается коэффициент накопления отдельных элементов (свинца до 1,91; циркония — до 5,2–5,9; меди — до 1,7 и др.); причем максимальные кларковые значения большинства элементов характерны для отложений данково-лебедянского возраста.

Коэффициенты накопления микроэлементов в девонских отложениях различных тектонических зон Белоруссии

Тектонические зоны	Породы	Стратиграфические подразделения				
		D_{2p-nr}	D_{2st}	D_{3p-ka}	D_{3sr}	D_{3sm}
Припятская впадина	П	0,18	0,17	0,44		
	Г	0,34	0,25	0,16	0,12	
	К	0,05	0,03	0,05	0,20	0,10
Оршанская впадина	П	0,6	0,94	0,84		
	Г	0,06	1,76	2,25	0,85	
	К	0,12		0,01	0,09	0,1
Белорусская антеклиза	П	0,1	0,18			
	Г	0,14	0,28			
	К	0,06	0,32			
Элбинская седловина	П	0,68	0,72			
	Г	0,72	1,29			
	К	0,22				
Латвийская седловина	П	1,38	6,34	1,51		
	Г	1,68	3,04	2,95	0,55	
	К	0,82		0,59	0,10	

П - песчано-алевритовые породы; Г - глинистые; К - карбонатные.

Исследования геохимических особенностей осадочного чехла, в том числе вертикальной и латеральной зональности, имеют немаловажное теоретическое и прикладное значения.

Теоретические аспекты связаны с изучением геохимических процессов в осадочной оболочке Земли и их эволюцией. Исследования, проведенные на небольшом регионе (БССР) и в отношении части разреза (палеозоя и верхнего протерозоя) осадочной оболочки, позволяют предположить, что нормальное геохимическое поле может явиться той единицей оценки эволюции осадочной оболочки, которая учитывает все многообразие изменяющихся геологических параметров.

Прикладные вопросы, решаемые геохимическими методами, связаны с реконструкцией палеогеографических обстановок времени осадконакопления, корреляцией и расчленением немых осадочных толщ, выяснением генезиса пород, установлением поисковых признаков на различные виды минерального сырья, выяснением металлогенической специализации осадочных образований и т.д.

В какой-то мере часть из этих практических задач затронута в настоящей работе.

Показана принципиальная возможность восстановления по геохимическим данным условий литогенеза не только относительно молодых (мезо- и кайнозойских), но более древних палеозойских и даже верхнепротерозойских отложений.

Выделены элементы-индикаторы возраста различных стратиграфических подразделений, восстановлены окислительно-восстановительные условия осадконакопления, характер выветривания в областях питания, доминирующий способ транспортировки химических элементов.

Изучение, в частности вендских и девонских отложений Белоруссии, позволило установить громадную роль вулканической деятельности как источника химических элементов. Установлено, что в большей части разреза изученные микроэлементы являются кластогенными и поступали в бассейн седиментации в составе взвесей. В этом случае главным фактором, влияющим на распределение элементов, являлись области питания и даже не столько их состав, который определяет качественный набор элементов, сколько характер выветривания (химический или физический) и способ транспортировки. Характер распределения микроэлементов изменяется по площади развития изученных отложений, причем связь с областями питания ослабевает по мере удаления от береговой линии морского бассейна. Существует определенная граница, где элементы утрачивают свой кластогенный характер и все больше отражают геохимическую обстановку в зоне аккумуляции. Следовательно, для выяснения палеогеографических, геохимических и других условий бассейна седиментации следует изучать геохимию пород в центральных его частях, а для характеристики областей питания и выяснения господствующих там процессов — краевые, прибрежные образования.

Ближайшими задачами геохимических исследований осадочного чехла Белоруссии следует считать установление кларковых характеристик всех пород, а также отдельных минералов и гранулометрических фракций, уточнение генезиса пород в тех случаях, когда он не до конца ясен (лапичская свита, вильчанская серия и др.), расширение круга исследуемых химических элементов (ртуть, фтор, бор, золото и др.), выяснение металлогенной специализации стратиграфических подразделений и пород, выявление надежных полевых критериев на различные полезные ископаемые, сопоставление геохимических полей Белоруссии с соседними территориями, в частности с Украиной, и многие другие.

УДК 551.71/72:550.42:553(477)

Л.Г.Ткачук, Е.И.Литовченко

ЛИТОЛОГО-ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ВЕРХНЕПРОТЕРОЗОЙСКИХ ФОРМАЦИЙ ВОЛЬНИ

Верхнепротерозойские образования, известные в геологической литературе как верхний рифей и венд, составляют значительную часть платформенного чехла СССР, имеют большую мощность (до 2000 м) и включают толщи, которые представляют научный интерес или являются перспективными на различные рудные и нерудные полезные ископаемые. Исследуемые отложения

Волны палеонтологически почти полностью немые и стратификация их усложнена, поэтому целенаправленное изучение вещественного состава, выявление литологических и геохимических особенностей, установление закономерностей распределения и накопления малых элементов в формациях являются весьма актуальными.

Формирование верхнепротерозойского комплекса пород на исследуемой территории происходило в различных климатических и седиментационных условиях, при тектонических движениях, связанных с блоковым строением кристаллического фундамента. В связи с этим выделены три формации, сменяющие друг друга во времени: пестроцветно-континентальная (ПК), терригенно-вулканогенная (ТВ) и терригенно-глинистая мелководно-морская (ТГММ).

К пестроцветно-континентальной формации относятся осадки полеской серии. Формирование этих осадков происходило при пульсационных колебательных движениях, что обусловило циклическую седиментацию, характеризующую ритмичностью. Выделяется пять седиментационных циклов II порядка, каждый из которых имеет двух- или трехчленное строение.

В основании циклов залегают флишеподобные пачки преимущественно аргиллитового состава, их сменяют пачки массивных мелкозернистых и алевроитовых песчаников и выше залегают пачки чередования аргиллитов, алевролитов и песчаников. Мощность пачек, представляющих собой циклы III порядка, колеблется от 9 до 217 м.

Окраска пород пестрая с преобладанием красно-бурой, коричневатобурой, что вызвано наличием окислов железа.

Соотношение в пяти циклах II порядка кварца, полевого шпата и обломков пород (рис. 1) свидетельствует о начальном стабильном режиме осадконакопления. Эта часть разреза полеских отложений (I цикл) обычно обогащена кварцем, кластический материал достаточно хорошо отсортирован, а базальный цемент почти отсутствует. Увеличение скорости прогибания привело к накоплению полевых шпатов и обломков пород в отложениях II и III циклов. В этой части разреза среди мелкозернистых песчаников и алевролитов встречаются линзы и прослои крупно- и грубозернистых пород, которые в других случаях сами содержат прослои и линзы алевролитов. Залегают грубообломочные породы со следами внутриформационных размывов. При дальнейшем замедлении скорости прогибания шло разрушение полевых шпатов и снова накапливался кварц (IV-V циклы).

Каждый цикл имеет определенный средний гранулометрический состав (рис. 2) и характерную ассоциацию минералов:

I цикл - барит-турмалин-цирконовую; II цикл - анатаз-цирконовую; III цикл - турмалин-цирконовую; IV цикл - гранат-турмалин-апатитовую и V цикл - турмалин-апатит-цирконовую.

Тяжелые минералы отложений пестроцветной формации, расположенные по степени изменения их содержания в породе, образуют следующие минера-

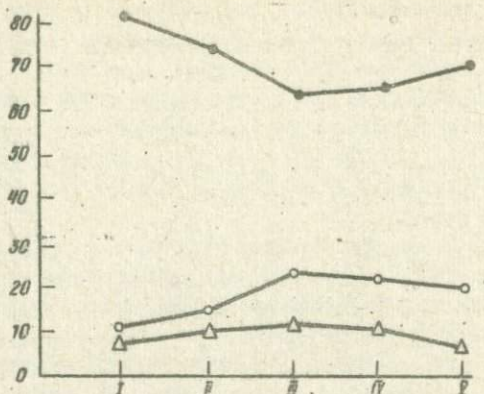


Рис. 1. Соотношение кварца, полевого шпата и обломков пород в седиментационных циклах.

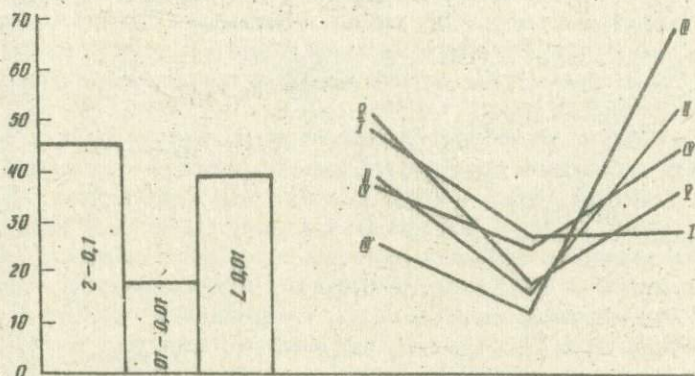


Рис. 2. Средний гранулометрический состав циклов II порядка полеской серии.

логические ряды: для обломочных пород (гравелиты, песчаники, алевролиты) - лимонит-карбонат-ильменит-циркон-лейкоксен-пирит-анатаз-турмалин-апатит-эпидот-биотит-мусковит-рутил-дистен-ставролит-силлиманит; для глинистых пород - ильменит-лимонит-циркон-гидроксида-лейкоксен-турмалин-анатаз-биотит-пирит-эпидот-карбонат-гранат-рутил-ставролит-роговая обманка. Отображая степень относительной концентрации в породе тех или иных минералов, минералогический ряд свидетельствует о порядке рассто-

ний до возможных источников сноса. Количественно этот фактор выражается коэффициентом устойчивости (K_y), представляющим собой отношение суммы содержаний устойчивых минералов к сумме неустойчивых.

Коэффициент устойчивости для отложений полесской серии в среднем равен 1,63. Однако на протяжении формирования циклов II порядка K_y изменялся: для I цикла K_y - 2,88; II - 1,47; III - 1,30; IV - 1,66; V - 1,46. Увеличение K_y для отложений I цикла свидетельствует об относительном удалении источника сноса.

Судя по отношению окисного и закисного железа, равному 2,877 (для глинистых пород) и 1,736 (для обломочных), формирование отложений пестроцветной континентальной формации шло в слабо окислительной среде, чему способствовало отсутствие органики.

Распределение микроэлементов в континентальной пестроцветной формации носит крайне неравномерный характер (рис. 3). Содержание их в породе редко превышает кларковые, лишь для лантана в аргиллитах, иттрия и иттербия в песчаниках, а также никеля в гравелитах, песчаниках и аргиллитах отмечены содержания выше кларковых. Некоторое обогащение пород редкоземельными элементами связано, вероятно, с примесью акцессорных минералов и с полевыми шпатами разрушающихся гранитоидов. Вместе с тем наличие в породах никеля и относительно повышенное количество титана, ванадия, хрома и галлия в песчаниках дает основание утверждать, что осадочная толща образовалась за счет размыва и перестроения продуктов выветривания основных пород.

По сравнению с отложениями терригенно-вулканогенной формации венда в отложениях описываемой формации наблюдается уменьшение содержаний следующих элементов: никеля и кобальта в 2,3 раза, титана, ванадия и хрома в 1,7 раза, меди в 7 раз, свинца в 4 раза, скандия в 3 раза. В то же время увеличивается содержание марганца в 1,4 раза, лантана и иттрия - соответственно в 2,6 и 2,5 раза, иттербия в 1,6 раза. Содержание таких элементов, как марганец, лантан и барий, более высокое в глинистых породах, чем в песчаных (П Δ Г), что, как известно, связано в основном с разрушением минералов материнских пород при химическом выветривании и сорбцией этих элементов во время формирования породы и ее дальнейшего изменения. Химическое выветривание, имевшее место во время формирования осадков полесской серии, свидетельствует о том, что области сноса были немного приподняты и слабо расчленены.

Коэффициент распределения - K_p (отношение количества элементов группы П Δ Г к количеству всех изученных элементов) равен 0,60-0,62, что позволяет отнести распределение элементов к сглаженному типу упорядоченности.

Терригенно-вулканогенная формация (ТВ) представлена сложнопостроенной толщей вулканических, вулканогенно-осадочных и интрузивных пород, формирование которых происходило в условиях прогибающейся Волынской

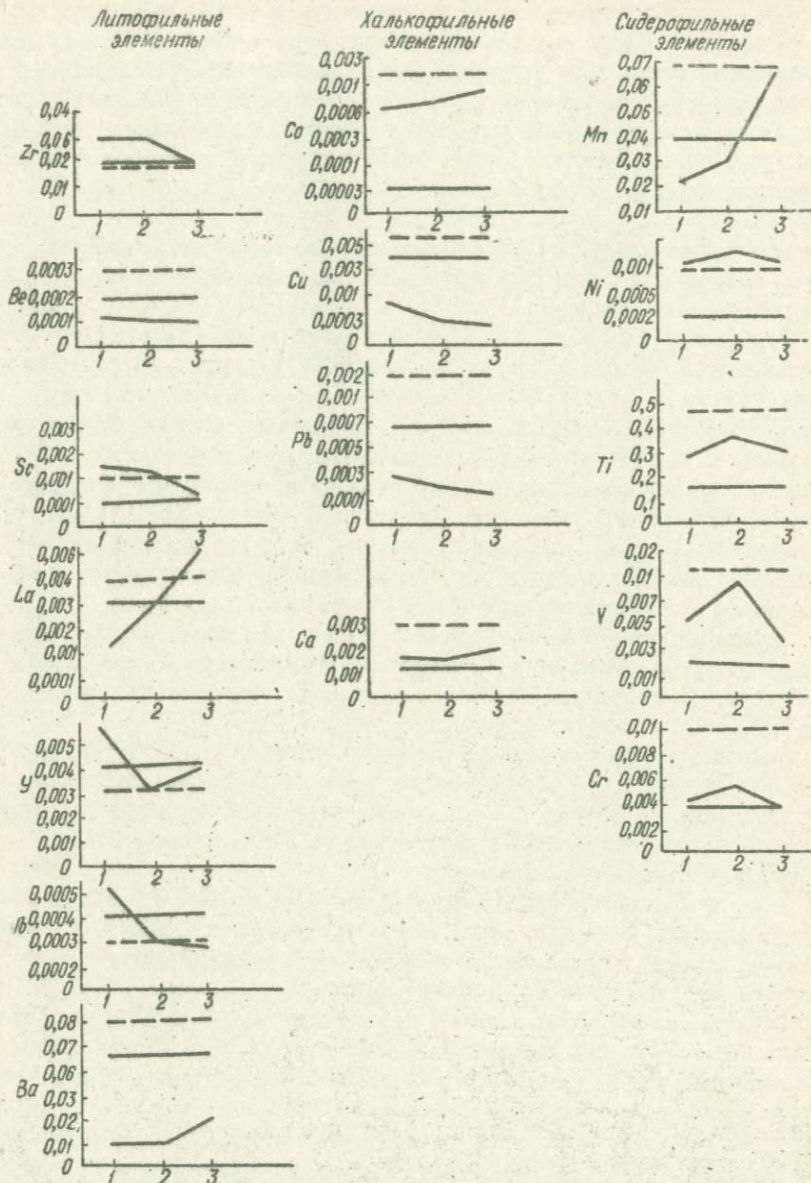


Рис. 3. Распределение микроэлементов в отложениях пестроцветной континентальной формации: 1 - песчаники; 2 - алевролиты; 3 - аргиллиты; горизонтальные линии - кларки: для аргиллитов — — —, для песчаников — — —.

впадины и активной тектонической деятельности. В начале валдайского времени в повышенных участках рельефа накапливались континентальные осадки горбашевской свиты, а на поднятиях происходили многократные излияния базальтовых лав берестовецкой свиты. Отложения горбашевской свиты являются базальтными отложениями формации и представлены аркозовыми песчаниками, гравелитами, конгломератами, почти без примеси парокластического материала; содержат гальку кварца, полевых шпатов, обломков кварцитовидных песчаников и гранитоидных пород. Наблюдаются постепенные переходы между базальтными песчаниками и вышележащими туфами берестовецкой свиты. Последующие проявления вулканизма характеризуются чередованием базальтовых лав с пеглом.

Породообразующие минералы базальтов представлены плагиоклазом, моноклинным пироксеном, оливином (?) и рудными минералами; в основной массе — анальцит, полевые шпаты, палагонит. Вторичные минералы представлены хлоритом, альбитом, цеолитами, халцедоном, кварцем, кальцитом, глауконитом, самородной медью, нонтронитом. Пирокластические породы представлены туфами, туффитами и туфопесчаниками. Цемент туфов и туфопесчаников базального типа, реже состоит из цеолитов, кварца, халцедона, кальцита, гидроокислов железа. Текстура массивная или слоистая. В отдельных районах (г.Ровно) в туфах наблюдается примесь хорошо отсортированного и скатанного терригенного материала.

Породы терригенно-вулканогенной формации (ТВ) также обеднены малыми элементами по сравнению с их кларковыми содержаниями в песчаниках и туфах (рис. 4). Лишь один скандий содержится во всех разностях пород выше кларковых.

Наибольшее содержание малых элементов зафиксировано в песчаниках горбашевской свиты. Для песчаных пород отмечены повышенные количества циркония, скандия, иттрия, галлия, хрома, накоплению которых связано с устойчивыми при выветривании и накапливающимися в терригенных толщах аксессуарными и рудными минералами.

В вулканических породах обнаружены наиболее высокие содержания бериллия, иттербия, кобальта, меди, слегка превышающие кларковые, а также марганца, ванадия, бария. Состав малых элементов свидетельствует о формировании магм в базальтовом и гранитном слое земной коры.

Повышенные содержания никеля в туфопесчаниках связаны с перераспределением этого элемента при процессах выветривания. В отношении других элементов туфы и туфопесчаники характеризуются наименьшими содержаниями.

Коэффициент распределения колеблется в пределах 0,60–0,62, а при увеличении роли химического выветривания на участках сноса он равен 0,68.

Терригенно-глинистая мелководно-морская формация охватывает образования валдайского времени. Нижняя часть формации представлена отложениями гдовского горизонта, сформировавшимися в условиях мелководных бассейнов. Для них характерна косая слоистость, плохая скатанность и сортиров-

ка обломочного материала. В гдовское время формировались конгломераты и гравелиты, залегающие в основании гдовского горизонта, затем аркозовые и кварц-полевощпатовые песчаники, алевролиты с примесью каолинита. В составе конгломератов и гравелитов преобладают обломки базальтов, фельзитов и кварцевых порфиров.

В бассейне р. Припяти в это время отлагалась мощная (до 90 м) толща аркозовых песчаников, алевролитов и туффитов; над ними залегают конгломераты и гравелиты со слоями вулканомяктовых песчаников и алевролитов, которые в каниловское время сменяются песчаниками с доломитовым цементом. Небольшие линзы и прослои гравелитов, которые встречаются среди этих песчаников и алевролитов, уже не содержат обломков эффузивных пород. Верхняя часть разреза формации сложена сероцветной толщей, представленной чередованием песчаников, алевролитов и аргиллитов. Песчаники и алевролиты кварц-полевощпатовые, полевощпат-кварцевые, часто глауконитсодержащие и кварцевые. Последние в верхней части разреза сменяются мелкозернистыми песчаниками и алевролитами с глинистым, гидрослюдастым, участками с карбонатным цементом пленочно-порового типа и типа соприкосновения. Для пород каниловского времени характерна линзовидная и волнистая слоистость.

Минералогические ряды различных пород формации следующие: для песчаников - лимонит-ильменит-циркон-лейкоксен-пирит-карбонат-гранат-рутил-хлорит-глауконит-апатит-анатаз-барит-биотит-ставролит-роговая обманка; для алевролитов - пирит-барит-лейкоксен-хлорит-ильменит-лимонит-циркон-гранат-турмалин-анатаз; для аргиллитов - лимонит-ильменит-пирит-карбонат-гранат-турмалин-биотит-апатит-магнетит-рутил-роговая обманка-хлорит-ставролит-силлиманит-слюда.

Породы терригенно-глинистой мелководно-морской формации как в гдовское, так и в каниловское время характеризуются наиболее повышенным содержанием марганца по сравнению с отложениями пестроцветной континентальной формации (в 9,5 раза), меди (в 7,4 раза), свинца (в 6,4 раза), кобальта (в 5 раз), никеля (в 2,2 раза), циркония (в 1,6 раза), галлия (в 1,3 раза), ванадия (в 1,7 раза), иттербия (в 2,4 раза), скандия (в 1,4 раза) и титана (в 1,5 раза), при этом уменьшается только содержание лантана (в 1,1 раза) и иттрия (в 1,4 раза).

В породах гдовского горизонта (рис. 5) зафиксированы концентрации выше кларковых для скандия, лантана, никеля, титана. Исключение составляют аргиллиты, в которых концентрации выше кларковых отмечены только для бериллия. Интересна тенденция накопления бария, свинца и ванадия в глинистых фракциях гравелитов и песчаников, а марганца во всех типах пород за исключением гравелитов.

Коэффициент распределения для гравелитов и песчаников гдовского горизонта равен 0,50. Распределение элементов относится к переходному подтипу пестрого типа, что является следствием развития в области сноса

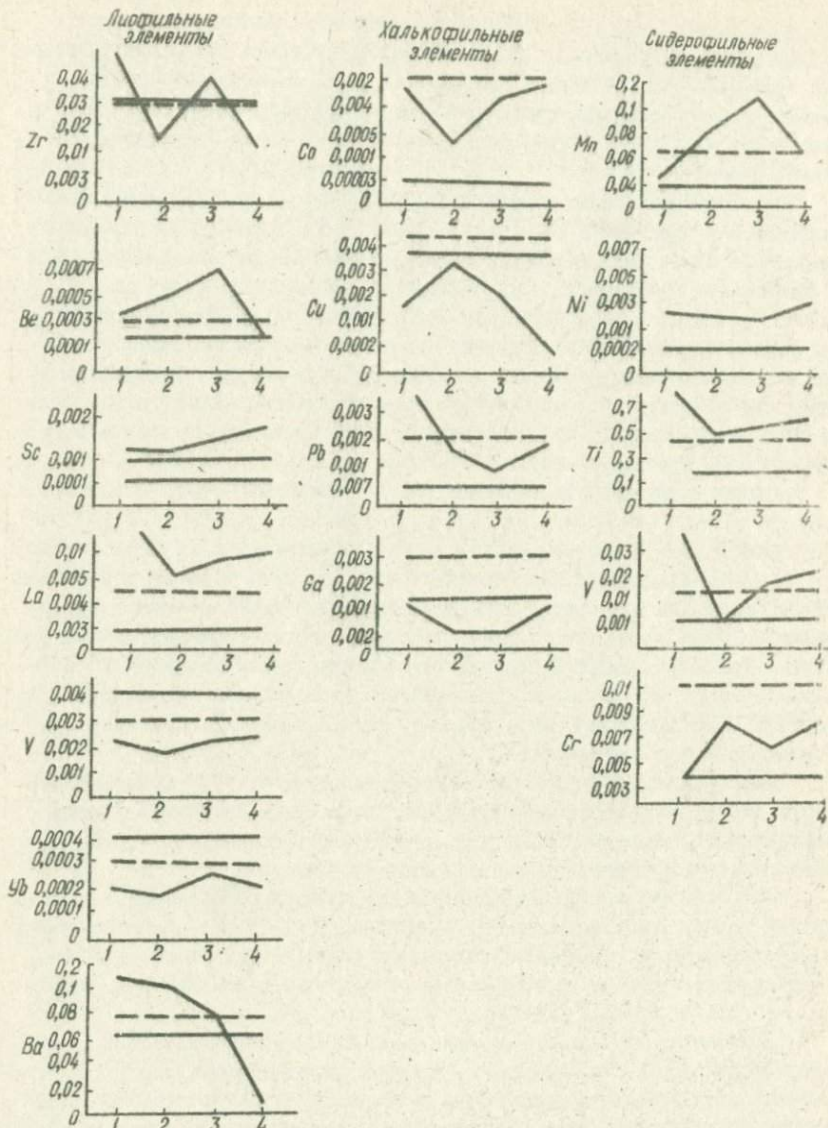


Рис. 5. Распределение микроэлементов в породах гдовского горизонта терригенно-глинистой мелководно-морской формации: 1 - гравелиты; 2 - песчаники; 3 - алевролиты; 4 - аргиллиты; горизонтальные линии - кларки; -- для песчаных пород; -.-.- для глинистых пород.

как химического, так и физического выветривания. Некоторое повышение коэффициента распределения (до 0,85) наблюдается для более тонкозернистых отложений (алевролитов и аргиллитов), что, по-видимому, связано с большей сортированностью материала. Увеличение роли химического выветривания пород области сноса опосредствовало обогащению элементами глинистых пород.

Во всех типах пород каньоловской свиты отмечается содержание выше кларкового у циркония и никеля; в алевролитах и аргиллитах фиксируется повышенное количество скандия и свинца, а содержание никеля возрастает в аргиллитах. Кроме того, в них накапливаются ванадий, медь, свинец, галлий, кобальт, титан, бериллий, скандий (рис. 6), хотя общая тенденция для пород описываемой формации обратная — накопление малых элементов происходит чаще в песчаных породах, чем в глинистых. Распределение элементов относится к контрастному подтипу упорядоченности, коэффициент распределения равен 1, что свидетельствует о преобладании химического выветривания в области сноса.

Анализ коэффициентов вариации (K_v), рассчитанных для 16 элементов, (Mn, Ni, Co, Ti, V, Cr, Zr, Cu, Pb, Ga, Be, Sc, La, Y, Yb, Ba), позволяет судить о роли рассеивания или концентрации в их распределении. По характерным максимальным и минимальным значениям вариации получается, что марганец, никель, медь, скандий, иттербий и барий склонны к накоплению в отложениях терригенно-глинистой мелководно-морской (ТТМ) формации. Ванадий и цирконий накапливаются в отложениях пестроцветно-континентальной (ПК) формации. Склонность к накоплению в двух формациях (в ТВ и ТТМ) проявляют хром, кобальт, галлий и лантан, а во всех трех формациях накапливается титан.

Если проследить изменения величины коэффициента F , равного сумме концентраций микроэлементов группы железа, а также соотношения между содержаниями элементов этой группы, то это позволит судить о роли каждого элемента в отложениях рассматриваемых формаций.

Так, для песчаников и аргиллитов ПК формации коэффициент F состоит из 89% титана, 7,3% марганца, 1,7% ванадия, 1,27% хрома, 0,41% никеля и 0,21% кобальта; в алевролитах содержание титана уменьшается до 88,30%, в аргиллитах до 81%, при этом соответственно увеличивается роль марганца от 7,57% до 1,50% и ванадия от 2,22% до 2,35%.

В песчаных породах ТВ формации роль титана увеличивается и составляет 92,50–95,30% коэффициента F . В туфах, вулканических породах и особенно в туфопесчаниках роль титана резко падает. Его содержание в последних составляет 33,87%, при этом увеличивается роль марганца (42,33%), ванадия (12,0%), хрома (6,35%) и никеля (3,95%). В вулканических породах, где содержание титана несколько выше (52,74%), чем в туфопесчаниках, количество марганца 30%, а роль хрома и никеля заметно уменьшается.

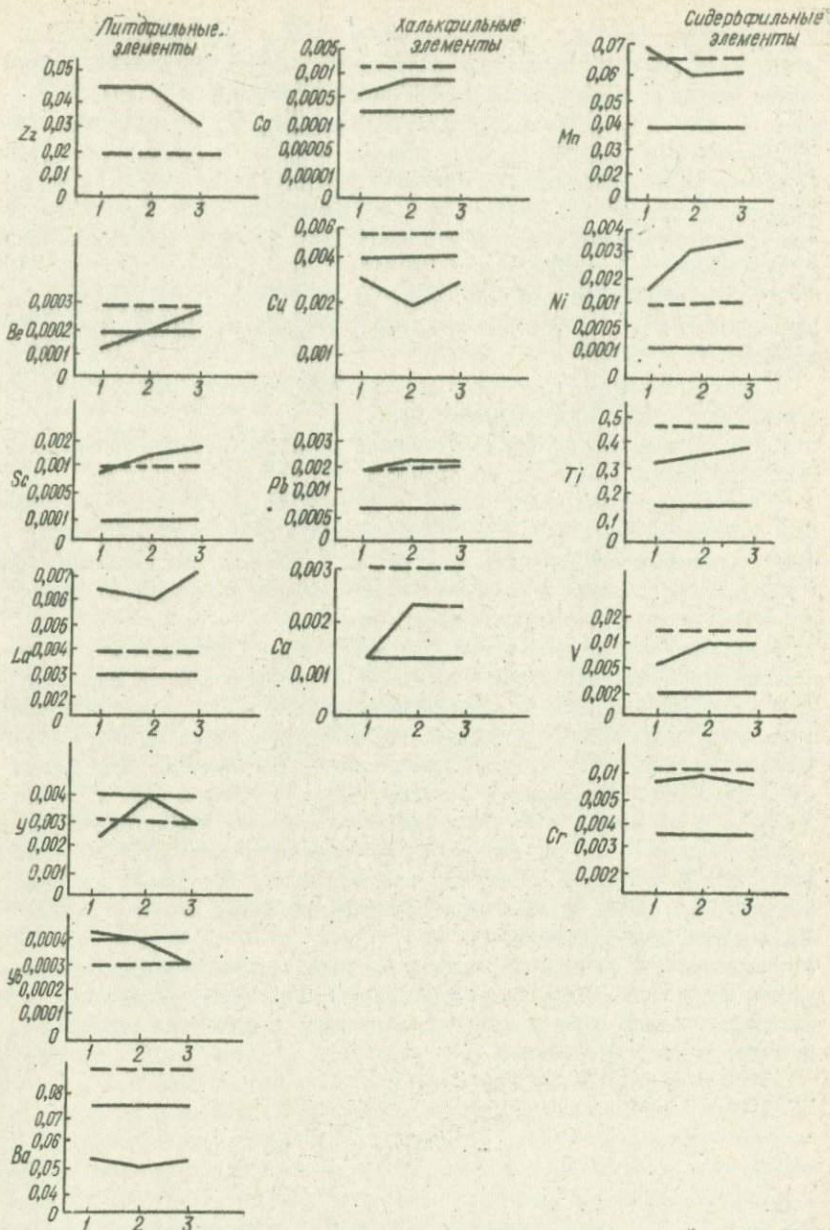


Рис. 6. Распределение микроэлементов в породах канюловской свиты терригенно-глинистой мелководно-морской формации: 1 - песчаники; 2 - алевролиты; 3 - аргиллиты; горизонтальные линии - кларки; — для песчаных пород; - - - для глинистых пород.

Для ТММ формации в составе коэффициента F для песчаников гдвовского горизонта почти полностью отсутствует кобальт, уменьшается количество никеля и ванадия; титан составляет 83,83%, марганец 14,25% и хром - 1,42%. В аргиллитах и гравелитах коэффициент F состоит из титана (82,49-89,38%), марганца (5,62%), ванадия (2,59%), в то время как роль остальных резко уменьшается. В песчаных породах верхней части разреза формации (в объеме котлинского горизонта) коэффициент F состоит из титана (78,93-82,49%) и марганца (13,37-17,52%), ванадий составляет 1,82-2,1%, никель - 0,4-0,75%.

Определение отношений содержания ряда элементов позволило выявить максимальные и минимальные значения, характерные для пород различных формаций.

Для ПК формации характерно максимальное значение отношения титана к ванадию и минимальное ванадия к хрому.

Образования ТВ формации выделяются максимумом отношения ванадия к марганцу, никеля к ванадию.

Отложения нижней части разреза ТММ формации отличаются максимальными отношениями марганца к никелю и ванадия к меди, а также минимальными отношениями галлия к титану и никеля к ванадию. Максимальное отношение никеля к ванадию и минимальное ванадия к меди характерно для верхней части разреза рассматриваемой формации.

Выявлены коррелятивные значения коэффициентов накопления (R) отдельных элементов, позволяющие отличать песчаники различных формаций. Так, песчаники терригенно-глинистой мелководно-морской формации (ТММ) отличаются самым высоким коэффициентом накопления кобальта ($R_{Co} = 161,33$) и малым бериллия ($R_{Be} = 1$). Для пестроцветно-континентальной формации (ПК) характерно наибольшее R бериллия ($R_{Be} = 6$) и наименьшее значение R ванадия ($R = 4,05$), в то время как для песчаников терригенно-вулканогенной формации (ТВ) значение этого коэффициента равно 6,5. Кроме того, песчаники ТВ формации отличаются по коэффициенту накопления скандия, который здесь равен 35,8, в отличие от ПК. формации, где R_{Sc} равен 25,4, а для ТММ формации - 15,0.

Приведенная литолого-геохимическая характеристика формаций в дальнейшем может быть использована для палеогеографических построений, для выяснения условий образования осадочных толщ, а также для решения отдельных вопросов рудогенеза.

В. А. Хоменко

ОСОБЕННОСТИ ЭПИГЕНЕТИЧЕСКИХ ПРЕОБРАЗОВАНИЙ
ПОРОД ДЕВОНА ДНЕПРОВСКО-ДОНЕЦКОЙ ВПАДИНЫ

За последнее двадцатилетие внимание многих исследователей привлекает вторичные изменения осадочных пород. Мощные толщи осадочных пород в ряде регионов Советского Союза изучались А.Г.Коссовской, В.Д.Шутовым, Н.В.Логвиненко, Н.Б.Вассоевичем, Н.М.Страховым, А.В.Копеливичем, М.М.Веселовской, Г.Н.Перозло, А.С.Запорожцевой, Г.В.Карповой, Э.П.Шевяковой, Л.Г.Ткачуком, И.М.Афанасьевой, В.А.Хоменко, П.А.Карповым и другими [1-6, 9, 11-16, 19, 20, 23-28, 30], что дало обширный новый материал по вторичным изменениям осадочных пород.

Расширение сферы исследований о вторичных изменениях осадочных пород потребовало исследования главных компонентов породы, способных охарактеризовать с наибольшей полнотой ее состав и генезис. К ним относятся обломочные породообразующие минералы (кварц и полевые шпаты), глинистые минералы, служащие как бы промежуточным звеном между аутигенными образованиями и обломочными минералами, и аутигенные минералы, которые являются чуткими индикаторами обстановок формирования и изменения осадочных пород.

Развитие литологии за последние десятилетия изменило наши представления об осадочных породах. Твердо установлено, что они представляют собой определенные парагенезис минералов, а образование их происходит в результате целого ряда последовательных и закономерных процессов.

В связи с этим изучение вторичных изменений осадочных пород, помимо теоретического значения, имеет первостепенное практическое значение для понимания генезиса многих полезных ископаемых. Особенно большое значение приобрели работы по изучению эпигенетических преобразований осадочных пород в нефтяной геологии. Ряд задач, связанных с прогнозированием, поисками и разведкой нефтяных месторождений Западно-Сибирской низменности, Волгоградской области и других районов, решаются непосредственным исследованием характера вещественного состава и уровней эпигенетической переработки пород нефтемещающих отложений.

Для обозначения стадий изменения осадочных пород мы пользуемся терминологией и номенклатурой, предложенной Н.М.Страховым [22], А.Г.Коссовской и В.Д.Шутовым [15, 17], Н.М.Страховым и Н.В.Логвиненко [23].

Согласно этим исследователям, постседиментационная история изменения осадочных пород схематически делится на следующие стадии: метагенез - превращение осадка в осадочную породу; эпигенез (катагенез) - начальные изменения осадочной породы и метagenез - глубокие изменения осадочной породы - образование метаморфизованных осадочных пород.

Известно, что физико-механические, минералогические и структурные изменения осадочных пород происходят при повышенных давлениях и температурах в присутствии подземных вод и минерализованных поровых растворов. Образование конкретных парагенезов минералов и структур зависит от первичного состава пород; длительности процессов изменения и тектонических условий региона.

Как уже отмечалось, девонские отложения Днепровско-Донецкой впадины представлены осадочными, осадочно-вулканогенными и вулканогенными породами.

Кровля девона находится на глубинах от 1100 до 3500 м. Иногда опускается ниже на глубину 3700-4000 м. Максимальная мощность девонских отложений составляет 6500 м. На выступах фундамента и в прибортовых частях региона мощность сокращается до 2000-2500 м.

Подземные воды девона представляют собой высокоминерализованные растворы (200-230 г/л) хлоркальциевого типа [287].

Пористость терригенных пород западномихайловской и колайдинской свит 10-27%; останковской, вишняковской и грибовской 2-12%, иногда достигает 15%; парокластических пород 2-12%, местами достигает 29%. В прослоях терригенных пород, заключенных в соленосных отложениях исачковского комплекса и максаконской свиты, пористость снижается за счет заполнения пор вторичным галитом и составляет 3-7%, иногда достигает 17,8%. Пористость доломитизированных известняков степановской и лоевской свит не превышает 5-6% [7].

Для оценки стадии эпигенетического изменения песчаников использовались петрографо-минералогические критерии, предложенные А.Г. Коссовской [16], Н.В. Логвиненко [19], Л.Г. Ткачуком, И.М. Афанасьевой [29], Л.Г. Ткачуком, в.А. Хоменко [30], Г.В. Карповой [17].

Исходя из условий залегания, состава и строения аутигенных образований, а также из степени сохранности неустойчивых к процессам внутрислойного эпигенетического растворения и замещения аллотигенных минералов, можно отметить, что постседиментационное преобразование осадочных пород девонского возраста находится главным образом на стадии глубинного эпигенеза (катагенеза).

Поэтому преобразования пород в стадию диагенеза и начального эпигенеза затуманены широко развитыми процессами глубинного эпигенеза. Не исключена возможность предположения того, что на площадях, где мощность осадочной толщи превышает 5000-6000 м, а следовательно, для этих отложений свойственны высокие термодинамические параметры (давление 2000-3000 атм, температура 200-250°C), может появляться метагенез. Все эти процессы неоднократно сменяли друг друга и привели к очень сложному, порою трудному для распознавания, взаимоотношению конечных их продуктов.

Диагенез. В стадии диагенеза в осадочных породах девона, кроме начального и все увеличивающегося уплотнения, видимо, происходило образование некоторых новых аутигенных минералов и частичная трансформация терригенных минералов. Среди аутигенных диагенетических минералов наиболее распространенными являются карбонаты, главным образом кальцит, доломит, а также пирит. Диагенетический характер этих минералов подтверждается формами их нахождения в породах. Так, пелитоморфный кальцит тонко импрегнирует глинистый материал, цементирует песчаники и алевролиты. Доломит в результате перераспределения образует пятнистые текстуры в доломитизированных известняках и ангидритах. Пирит образует мелкие конкреции, тонкие кристаллики и агрегатные скопления в цементе зернистых пород и в аргиллитах.

Менее вероятными являются процессы диагенетической трансформации терригенных минералов, главным образом слюд (биотита), которые продолжают и значительного развития достигают в эпигенезе. Поэтому тяжело или пока невозможно провести границу между диагенетической и эпигенетической трансформацией слюд или других терригенных минералов.

Эпигенез. Эпигенетические преобразования пород более продолжительны, разнообразны и часто имеют противоречивый характер. Все это привело к более глубокому преобразованию осадочных пород как в текстурно-структурном отношении, так и в отношении их минералогического состава.

Выделяется два этапа эпигенеза: ранний (начальный) и поздний (глубинный) и две стадии - регрессивная и прогрессивная.

Как уже отмечалось, этап начального эпигенеза сильно савуализирован процессами глубинного эпигенеза. Происходит он при давлении, не превышающем 1000 атм, и температуре 100°C [19]. В осадочных породах девона на этом этапе происходили различные химические и физико-химические преобразования: коррозия и растворение неустойчивых минералов - пироксенов, амфиболов, основных плагиоклазов, биотита, эпидота, вулканического стекла, эффузивных пород и др. В щелочных условиях среды обломки полевых шпатов и биотита гидрослюдазируются. Еще в стадии диагенеза большинство пластинок биотита было изменено. Кристаллическая форма минерала нарушена, встречаются деформированные, разбухшие и расщепленные пластинки на отдельные волокна. Кальцит образует зернистые кристаллические структуры цемента, которые часто сопровождаются коррозией обломочных зерен с образованием цементов коррозионного типа (регрессивный эпигенез; [30]). Коррозия наблюдается также и в породах со сферолитовым или сноповидным карбонатным цементом.

Как отмечает В.И. Муравьев [20], коррозионные цементы возникают при интенсивной и длительной циркуляции растворов (активных вод) через породы. При коррозии биотита происходит расщепление пластинок слюды по спайности и проникновение в трещины кальцита с частичным или полным замещением слюды. Наблюдаются всевозможные переходы от слабой коррозии до

полного замещения с образованием псевдоморфоз, при которых исходное зерно или совсем исчезает, или от него остаются только реликты причудливых форм. Продукты растворения минеральных зерен при коррозии их в условиях поровой кристаллизации кальцита не фиксируются в породах, а выносятся растворами, поставляющими карбонат кальция.

Породы, содержащие угольные включения, степень изменения которых соответствует каменным углям типа газовых, по-видимому, находятся на стадии раннего или начала позднего эпигенеза. Отражательная способность витринита у них изменяется от 7,6 до 8,2.

Как отмечает Н.В. Логвиненко: "Все эти изменения напоминают процессы диагенеза (и отчасти выветривания), происходят в сходных или близких физико-химических и термодинамических условиях и являются их естественным продолжением" [19, с. 17].

Уплотнение зернистых пород как физико-механический процесс заканчивается на начальном этапе эпигенеза (катагенеза) и продолжается на последующем глубинном этапе как физико-химический процесс.

Наиболее широкого развития приобрели процессы аутигенного минералообразования в зоне глубинного эпигенеза, которые отразились во всех осадочных породах девона.

Этап позднего эпигенеза характеризуется более высокими термодинамическими параметрами — температура 100–200°C, давление 1000–2000 атм. Прежде всего сюда следует отнести заметную гидрослюзизацию и хлоритизацию глинистого вещества, дальнейшую перекристаллизацию кальцита, тангенциальные — точечные и удлинённые контакты, наличие структур растворения и внедрения под давлением (конформные, инкорпорационные и микростилолитовые структуры), альбитизацию и цеолитизацию кислых плагиоклазов при недостатке калия в растворах. В красноцветных отложениях западноихайловской свиты при наличии в растворах железа наряду с альбитизацией отмечается эпидотизация, затем карбонатизация и хлоритизация кислых плагиоклазов. Широко развито образование эпигенетического кварца, щелочных полевых шпатов (микроклинов), слюды, а также агрегатов титановых минералов, анатаза и гидроксидов железа.

Обломки вулканического стекла и эффузивных пород замещаются хлоритом, цеолитами и гидрослюдой.

Характерной особенностью зоны глубинного эпигенеза во впадине является почти полная перекристаллизация глинистого вещества в цементе терригенных пород, перешедшего в диоктаэдрическую гидрослюду (политипы $1M_d$ и $2M_j$) и железистый хлорит 14 \AA .

Геохронологические исследования гидрослюды аргиллитов и туфов калий-аргоновым методом дают узкий (340–370 млн. лет) интервал значений возраста пород, соответствующий времени постседиментационного ее преобразования. Вероятно, гидрослюды претерпели полную эпигенетическую переработку и отражают время, близкое к их образованию.

При сильных сдавливающих нагрузках в зоне глубинного эпигенеза начинается перекристаллизация карбонатов (стадия мозаичных структур), при которой заполняется оставшееся поровое пространство. Наряду с этим поликристаллические (зернистые) агрегаты карбонатов, стремясь занять наименьший объем, соединяются в монокристаллы, создавая крупнокристаллический базальный цемент, который пойкилитовидно включает обломочный материал. Однако этому процессу часто мешают чешуйки глинистых минералов, окислов железа и другие вещества, сорбированные на кристалликах кальцита, что приводит к сегрегации минеральных видов. Важным фактором является также перераспределение компонентов в минеральных смесях карбонатов. В большинстве зернистых и карбонатных пород кальциты с аномально высоким показателем преломления ($Nm' = 1,665 + 1,668$). Как отмечают В.И. Муравьев [207], а также П.В. Зарицкий [67], в химическом составе таких кальцитов присутствуют $MgCO_3$, $MnCO_3$ и $FeCO_3$ (до 5-6% от общей массы карбонатов).

При более высоких содержаниях Mg и Fe усреднения состава не происходит, а кристаллизуется параанкерит с $Nm' = 1,703 + 1,710$ и кальцит. Кальцит при этом кристаллизуется в чистом виде как остаток. В случае большого количества примесей весь $CaCO_3$ расходуется на создание анкерита.

Коррозионная деятельность растворов проявляется энергично и на стадии формирования мозаичных структур, поскольку имеет место перераспределение вещества. Наряду с этим часто сохраняются и регенерируются такие нестойкие минералы, как плагиоклазы. При этом возникают четкие контакты перекристаллизованных карбонатных кристаллов с обломочными или регенерированными зернами без следов коррозии. Присутствие в одном зерне резко корродированных и новообразованных идиоморфных зерен кварца или полевого шпата, включенных в перекристаллизованную карбонатную массу, свидетельствует о глубинных эпигенетических изменениях, при которых не происходит удаления растворенных компонентов из пород, а наблюдается лишь перераспределение их с образованием сегрегационных структур.

Локальное перераспределение вещества без удаления перешедших в раствор компонентов обусловлено крайне затрудненным водообменом. На этой стадии начинается коррозия карбонатами глинистого вещества.

Как отмечалось, на стадии глубинного эпигенеза под давлением развиваются конформные, инкорпорационные и стилолитовые структуры растворения. Наиболее распространенной структурой растворения под давлением является стилолитовая. Она широко развита в карбонатных породах степановской, лоевской, руднянской и борковской свит, содержащих примесь глинистого вещества, реже отмечается в кварцито-песчаниках грибовской, вишняковской и остаповской свит. Стилолиты чаще ориентированы параллельно, реже под углом к напластованию.

Этап глубинного эпигенеза характеризуется широким развитием кварцевого регенерационного цемента (прогрессивный эпигенез) в зернистых породах и появлением в них тангенциальных — точечных и удлиненных контактов, конформных и инкорпорационных структур. Усложнение контактов между зернами наблюдается в кварцито-песчаниках и алевролитах, содержащих небольшое количество цемента (грибовская, вишняковская и остаповская свиты).

В аркозовых песчаниках и алевролитах верхнего девона наблюдаются явления регенерации кварца и полевых шпатов [80]. Новообразованный кварц в виде регенерационных каемок нарастает на обломочные зерна. Толщина каемок достигает 0,03 мм. Внутренний контур их четко оконтуривается тонкими пылевидными включениями, внешний неправильный. Новообразованные кварцевые каемки развиваются вокруг зерен кварца неодинаковой толщины и нарастают на зернах не всегда со всех сторон. Они обычно отсутствуют там, где обломочные зерна соприкасаются одно с другим или когда корродируются цементующей массой.

Нарастание регенерационных каемок вторичного кварца на терригенных зернах происходило с одинаковой оптической ориентировкой. Иногда вторичный кварц нарастает на обломочные зерна полевых шпатов, а также залечивает трещинки, которые образовались у них. Аутигенный микроклин нарастает в виде каемок на обломочный, но не обнаруживает решетчатой двойниковой структуры. Преломление новообразованной каемки несколько ниже, чем у обломочного зерна. Оптическая ориентировка каемки обычно почти совпадает с ориентировкой одной из систем микроклиновых двойников кластического зерна. Трещинки спайности микроклина продолжают в каемке, не изменяя своего направления. Внешние контуры регенерационных каемок неровные, зубчато-волнистые. Довольно широко развит также процесс альбитизации. Вторичный альбит нарастает в виде регенерационных каемок на зернах плагиоклазов с одинаковой оптической ориентировкой. При этом в новообразованной каемке наблюдается продолжение двойников кластического зерна. Толщина каемок не выдержана. Отмечается также новообразование альбита в порах известняков.

В стадии глубинного эпигенеза процесс гидратации биотита происходит более интенсивно. Он приобретает веерообразные и гармошковидные формы. В щелочных условиях изменение формы биотита сопровождается почти полным обесцвечиванием пластинок, значительным ослаблением, а иногда и потерей плеохроизма, понижением светопреломления. В образованном гидробиотите обычно остаются только реликты исходного минерала. Гидратация сопровождается частичным выносом железа, что фиксируется в виде гидроокисных примазок и пиритовой пыли. Наряду с гидратацией происходит замещение пластинок биотита и частично гидратизированного биотита глинистым веществом (гидрослюдой). Широко развито преобразование биотита, сопровождающееся переходом в хлорит. При этом он приобретает зеленоватый

цвет и резко снижает двупреломление. По показателю преломления ($n_m' = 1,61 + 1,633$), осям и оптическому знаку хлорит приближается к рипидолиту. Обычно хлоритизация биотита происходит по отдельным пакетам. Иногда наблюдаются пластинки новообразованного мусковита.

Гидратация биотита сопровождается также выносом титана. Титанистые минералы выделяются в виде землистых скоплений лейкоксона и бурых агрегатов, которые по кристаллографическим формам, цвету, высокому преломлению и сильному двупреломлению приближаются к мелким кристалликам анатаза.

Угольные включения в породах девона на стадии глубинного эпигенеза сильно изменены. Степень их изменения соответствует каменным углям типа жирных (M), кокоущихся — отощенноспекающихся ($K - DC$) и тощих слабооспекающихся (T_1).

Отражательная способность витринита ($K\%$) изменяется от 8,7–8,9 в жирных до 9,5 в кокоущихся — отощенноспекающихся и достигает 10,4 в тощих слабооспекающихся углях.

Некоторую информацию о диагенетических и эпигенетических преобразованиях осадочных пород девона могут добавить структурные и минералогические изменения, которые претерпели оолиты.

Структурные изменения оолитов заключаются в перекристаллизации их в радиально-лучистый агрегат и в грануляции, при этом сглаживается концентрическое строение до полного уничтожения. Радиально-лучистые фибры проходят через все концентры и достигают поверхности оолитов, в результате чего она становится шероховатой. В некоторых оолитах отмечается окремнение, окварцевание и пиритизация центральных частей оолитов и отдельных концентров, а также скопления агрегатов титанистых минералов (анатаза).

В результате изучения регенерации и растворения кварца и полевых шпатов, изменения биотита и глинистого вещества установлена различная степень эпигенетической переработки пород девона. Прежде всего установлено полное эпигенетическое преобразование глинистых минералов (монтмориллонита, каолинита) в диоктаэдрическую гидрослюда (политипы $1Md$ и $2M_1$).

Характер изменения биотита в основном отражает примерно одну степень эпигенетических преобразований терригенных пород верхнего девона (исачковский комплекс, колайдинская, максаковская и западномихайловская свиты) в исследуемом регионе.

Касаясь степени регенерации таких минералов, как кварц и полевые шпаты, можно отметить интенсивную регенерацию зерен кварца в кварцевых песчаниках и алевролитах вишняковской и остаповской свит. Количество регенерированных зерен в этих отложениях достигает 50–80% (Остаповско-Белоцерковский выступ), хотя местами (Грибоворуднянская площадь) уменьшается до 30%. Наблюдаются участки, где регенерация кварца снижается до 5% или вовсе отсутствует.

В аркозовых песчаниках и алевролитах колайдинской свиты степень регенерации кварца и полевых шпатов небольших размеров и наблюдается во всех разрезах. Среднее значение регенерации кварца и полевых шпатов достигает 1-2,5%.

В континентально-морских отложениях западномихайловской свиты, где циркуляция пластовых вод относительно более свободна, чем в морских песчаниках с карбонатным цементом, регенерация кварца и полевых шпатов несколько выше и достигает местами 5%.

Л и т е р а т у р а

1. Вассоевич Н.Б. О терминологии, применяемой для обозначений стадий и этапов литогенеза. - В кн.: Геология и геохимия. В 2-х томах. Т.1. Л., 1957, с.156-176.
2. Вассоевич Н.Б. Еще о терминах для обозначения стадий и этапов литогенеза. - Геол. об., 1962, № 7, вып.190, с.220-248.
3. Веселовский М.М. О вторичных полевых шпатах в верхнепротерозойских осадочных породах. - Докл. АН СССР, 1962, 143, № 8, с.697-701.
4. Веселовская М.М. Специфические черты различных стадий формирования древнейших осадочных пород Русской платформы. - Докл. АН СССР, 1964, 158, № 4, с.864-867.
5. Веселовский М.М., Карпов П.А., Шилин А.В. Об эпигенетических преобразованиях додевонских отложений Волгоградского Правобережья в связи с проблемой их геологического возраста. - Докл. АН СССР, 1969, 184, № 1, с.175-179.
6. Зарицкий П.В. Об изоморфизме в природных карбонатах. - В кн.: Физические методы исследования минералов осадочных пород. М., 1966, с.267-279.
7. Индурный В.Ф., Беляев В.С., Галабуца Н.И., Голая А.Д. Коллекторские свойства пород. - В кн.: Проблема промышленной нефтегазоносности девона Днепровско-Донецкой впадины. К., 1973, с.104-124.
8. Карпов П.А. Стадиальные изменения терригенных коллекторов девонских отложений восточного склона Воронежской антеклизы. - Бюл. Моск.-об-ва испит. природы, отдел геологии, 1968, № 2, с.151-152.
9. Карпова Г.В. О некоторых случаях аутигенной гидросиндицизации в терригенных отложениях. - Докл. АН СССР, 1965, 164, № 2, с.422-426.
10. Карпова Г.В., Шевякова Э.П. Об особенностях эпигенеза в переходной области Большого Донецкого прогиба. - Докл. АН СССР, 1965, 160, № 4, с.893-897.
11. Карпова Г.В. Глинистые минералы и их эволюция в терригенных отложениях. М., "Недра", 1972. 173 с.
12. Копелович А.В. Особенности эпигенеза песчаников могилевской свиты юго-запада Русской платформы и некоторые вопросы, с ним связанные. - Изв. АН СССР. Сер. геол. 1958, № 11, с.28-44.
13. Копелович А.В. Эпигенез древних толщ юго-запада Русской платформы. М., Наука, 1965, 311 с.
14. Коссовская А.Г., Шутов В.Д. Зоны эпигенеза в терригенном комплексе мезозойских и палеозойских отложений Западного Верхоянья. - Докл. АН СССР, 1955, 103, № 6, с.1085-1088.
15. Коссовская А.Г., Шутов В.Д. Опыт стадийного анализа терригенных пород геосинклиальной области. - В кн.: Методы изучения осадочных пород. М., 1957, с.266-284.
16. Коссовская А.Г. Минералогия терригенного мезозойского комплекса Вильдской впадины и Западного Верхоянья. - Тр. Геол. ин-та АН СССР, 1962, вып.63, 204 с.
17. Коссовская А.Г., Шутов В.Д. Проблема эпигенеза. - В кн.: Эпигенез и его минеральные индикаторы. М., 1971, с.9-34.
18. Логвиненко Н.В. О позднем диагенезе (эпигенезе) донецких карбоновых пород. - Докл. АН СССР, 1956, 106, № 5, с.889-892.

19. Логвиненко Н.В. Постдиагенетические изменения осадочных пород. Л., "Наука", 1968. 91 с.
20. Муравьев В.И. Карбонаты терригенных пород - индикаторы стадий постседиментационного преобразования. - В кн.: Эпигенез и его минеральные индикаторы. М., 1971, с.145-153.
21. Перовио Г.Н. Эпигенетическая зональность в терригенных породах мезозоя в центральной части Западно-Сибирской низменности. - Докл. АН СССР, 1960, 135, № 5, с.1203-1207.
22. Страхов Н.М. О теоретической литологии и ее проблемах. - Изв. АН СССР. Сер. геол., 1957, № 11, с.15-31.
23. Страхов Н.М., Логвиненко Н.В. О стадиях осадочного породообразования и их наименовании. - Докл. АН СССР, 1959, 125, № 2, с.389-393.
24. Страхов Н.М. Основы теории литогенеза. В 3-х томах. Т.1 и 2. М., Изд-во АН СССР, 1960. 212 с., 574 с.
25. Страхов Н.М. Основы теории литогенеза. В 3-х томах: Т.2. М., Изд-во АН СССР, 1962, 292 с.
26. Страхов Н.М. Типы литогенеза и их эволюция в истории Земли. М., Госгеолтехиздат, 1963. 585 с.
27. Страхов Н.М. Развитие литогенетических идей в России и в СССР. М., Наука, 1971. 609 с.
28. Терещенко В.А., Колодий В.В., Швай Л.П. Гидрогеологические условия. - В кн.: Проблема промышленной нефтегазоносности девона Днепровско-Донецкой впадины. К., 1973, с.136-154.
29. Ткачук Л.Г., Афанасьева И.М. Вторичные изменения осадочных пород флишевой формации Восточных Карпат. - В кн.: Докл. на VII конгрессе КБА. Ч.1. София, 1965, с.305-308.
30. Ткачук Л.Г., Хоменко В.А. Вторичные изменения девонских отложений Днепровско-Донецкой впадины. - Геол. журн., 1969, 29, вып. 6, с.132-137.

УДК 550.42:552.53

Д.П.Хрущов, Б.А.Горлицкий, В.М.Ступницкий

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ КЛАСТОФИЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ
В СОЛЕНОСНЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ ПРЕДКАРПАТЬЯ
И ЭВОЛЮЦИЯ СОЛЕРОДНЫХ БАССЕЙНОВ

Исследования проведены при разработке методики литологического дифференцирования разновозрастных соленосных толщ для условий Предкарпатского прогиба. Изучались материалы Предкарпатского прогиба как единой геологической структуры, включаящей советскую, румынскую и польскую части.

В соляных и соленосных породах обычно рассматриваются две части: воднорастворимая и нерастворимый остаток, характеризующиеся резко отличающимся набором элементов. В воднорастворимой части установлено присутствие кластофильных (в понимании Н.М.Страхова) элементов - бария, железа, а также незначительные до исчезающе малых количества меди, титана, ванадия, молибдена, свинца, лантана, урана, тория, золота. Как известно, большая часть кластофильных элементов связана с воднонерастворимой частью пород. В нерастворимом остатке выделяются обломочная и хемогенная части, а также рудные минералы, которые по происхождению относятся к аутигенным и наложенным образованиям.

В рассматриваемом регионе обломочная часть соленосных отложений характеризуется чрезвычайно сложным вещественным составом. По гранулометрическому признаку выделяется грубообломочный, песчано-алевролитовый и глинистый материал. По происхождению (источники сноса) установлен карпатский и молассовый материал, а также материал основания молассового комплекса и платформы. Разнородность петрографического состава обломков обуславливает неоднородность распределения элементов и неустойчивость геохимических параметров, что в свою очередь затрудняет установление каких-либо закономерностей.

Для более детального выяснения особенностей распределения малых элементов соляные породы были разбиты на три наиболее общие группы, которые представляют определенные части формационного набора, расположенные по ступеням развития галогенеза и ослабления терригенного осадконакопления: соленосные брекчии, каменная соль, калийные соли. В пределах этих групп закономерности изменения распределения достаточно просты. От первой группы к последней закономерно уменьшается набор участвующих элементов, что объясняется сокращением гаммы пород и минералов обломочного происхождения. Примерно такая же картина спада наблюдается и в графиках распределения содержаний элементов (рис. 1; здесь и далее взяты среднеарифметические). Наиболее четко эта направленность проявляется в отложениях верхнестебнической свиты, что обуславливается большей степенью дифференцированности седиментогенеза. Для группы сидерофильных элементов изменения концентраций наиболее резки. От общей тенденции отличается поведение ванадия, иногда — марганца, молибдена и никеля. Концентрации литофильных и халькофильных элементов изменяются менее резко.

Для выяснения характера распределения кластофильных элементов определены их содержания в легких фракциях нерастворимого остатка, где насыщенность малыми элементами более высокая. Здесь сидерофильные и халькофильные элементы проявляют ту же, но слабее выраженную тенденцию уменьшения концентраций от соленосных брекчии к калийным солям. Трудно интерпретировать возрастание содержаний титана, циркония и бария в калийных солях воротыщенской серии. Скорее всего, это объясняется интеграцией хемогенной и обломочной седиментации, продолжающейся до самых высоких ступеней галогенеза.

Таким образом, уже по особенностям распределения в основных типах пород проявляются три группы элементов — литофильная, сидерофильная и халькофильная. Установлено, что наиболее широкая гамма элементов присутствует в песчано-алевритовых фракциях нерастворимых остатков. В общем случае здесь они связаны с двумя частями: обломочной и аутигенной. В обломочной части представлены не только отдельные минералы, но и обломки пород, что определяет пестроту набора элементов. Кроме того, легкую фракцию "загрязняют" тяжелые минералы в составе обломков пород и микровключений.

В тяжелой фракции из общей гаммы малых элементов резко преобладают титан и цирконий, присутствуют; марганец, хром, медь, свинец (десятые доли процента), а также никель, церий, лантан, иттрий (сотые доли процента) и др.

Значительная часть элементов связана с глинистым материалом. В глинистой фракции присутствуют: титан, барий (десятые доли процента), марганец, ванадий, цинк, медь (сотые), никель, кобальт, ниобий, свинец, галлий, скандий, лантан, иттрий, литий (тысячные), молибден, олово, бериллий, итербий (десятитысячные); опорадически отмечается серебро. По данным О.И.Петриченко, кобальт, цинк, никель, марганец, медь сосредоточены главным образом в кислотнорастворимой части глинистой фракции, а свинец, хром, ванадий, цирконий, серебро, титан - в кислотнонерастворимой части.

Из минералов обломочного происхождения в нерастворимой части рассматриваемых типов пород основными макроконцентраторами кластофильных элементов являются: для титана - рутил, анатаз, ильменит, сфен, возможно, гранаты; для циркония - циркон, брукит; для бария - барит; для лантана - монацит; для иттрия - коенотим, возможно, сфен; из числа минералов аутигенного и наложенного характера: для меди - халькопирит, для бария - барит, для марганца - псиломеман. Самостоятельные минералы других элементов не обнаружены либо встречаются в единичных случаях. Очевидно, они в основном образуют изоморфную примесь в кристаллической решетке иных минералов или сорбируются глинистыми мицеллами (здесь и далее имеется в виду, что сорбция большей части кластофильных элементов происходит на стадиях минералообразования, предшествующих галогенезу).

Намечена общая схема основных форм вхождения элементов. Рассмотрение этой схемы первоначально приводит к парадоксальным выводам: в солеродном бассейне, как области аридного осадконакопления, значительна роль физико-химических процессов, свойственных гумидному типу литогенеза. Ассоциации элементов возникают при участии истинных или коллоидальных растворов и суспензий. Это объясняется тем, что по крайней мере, одна область водосбора - карпатская складчатая система (Пракарпаты) - принадлежала к более или менее выраженному гумидному или семигумидному климату, и характерные для него процессы протекали вплоть до галогенеза, а иногда и накладывались на них.

Для уяснения геохимических взаимоотношений малых элементов соленосных пород существенную роль сыграло рассмотрение схемы корреляционных связей (так называемых корреляционных плед), построенных на основе парных коэффициентов корреляции элементов (рис. 2) и формул многократной корреляции (табл. 1,2), определенных по методу Ю.К. Буркова. В принципе как первые, так и вторые представляют иллюстрацию одних и тех же геохимических ситуаций. Однако в схемах наглядно отображены частные

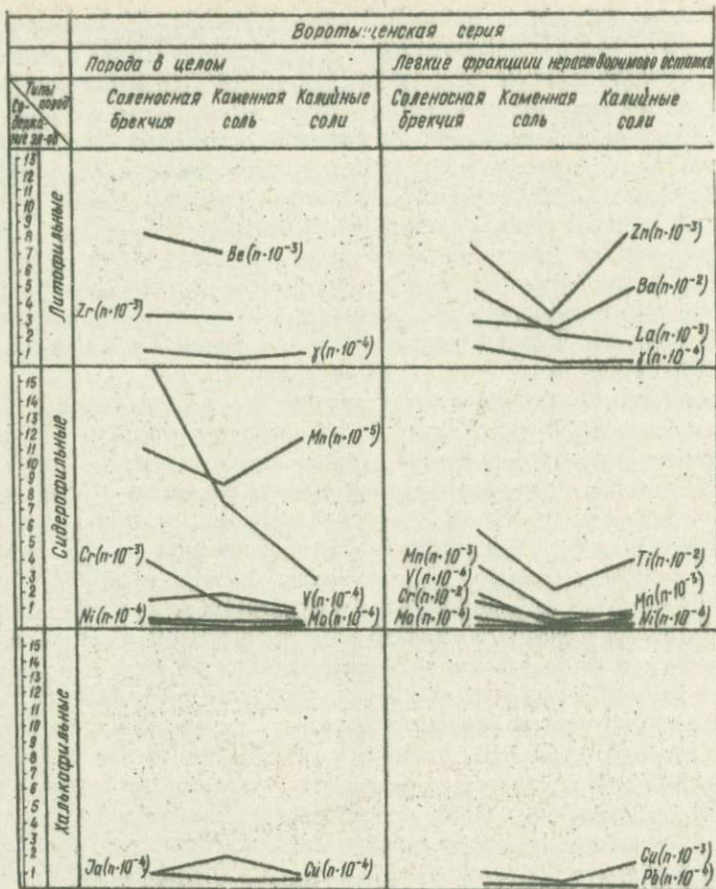


Рис. 1. Распределение кластофильных элементов в основных типах Предкарпатья.

взаимоотношения элементов, например отрицательные или положительные связи отдельных пар.

В формулах многократной корреляции наглядно представляются наиболее общие ассоциации, что облегчает выбор логически обоснованных комбинаций, характеризующих главные литогенетические процессы. Судя по разнообразности корреляционных связей, они отражают не только изменения взаимоотношения элементов в различных типах пород, но и эволюцию осадконакопления и последующих процессов, т.е. имеют определенное корреляционное (в стратиграфическом смысле) значение. Однако переоценивать это

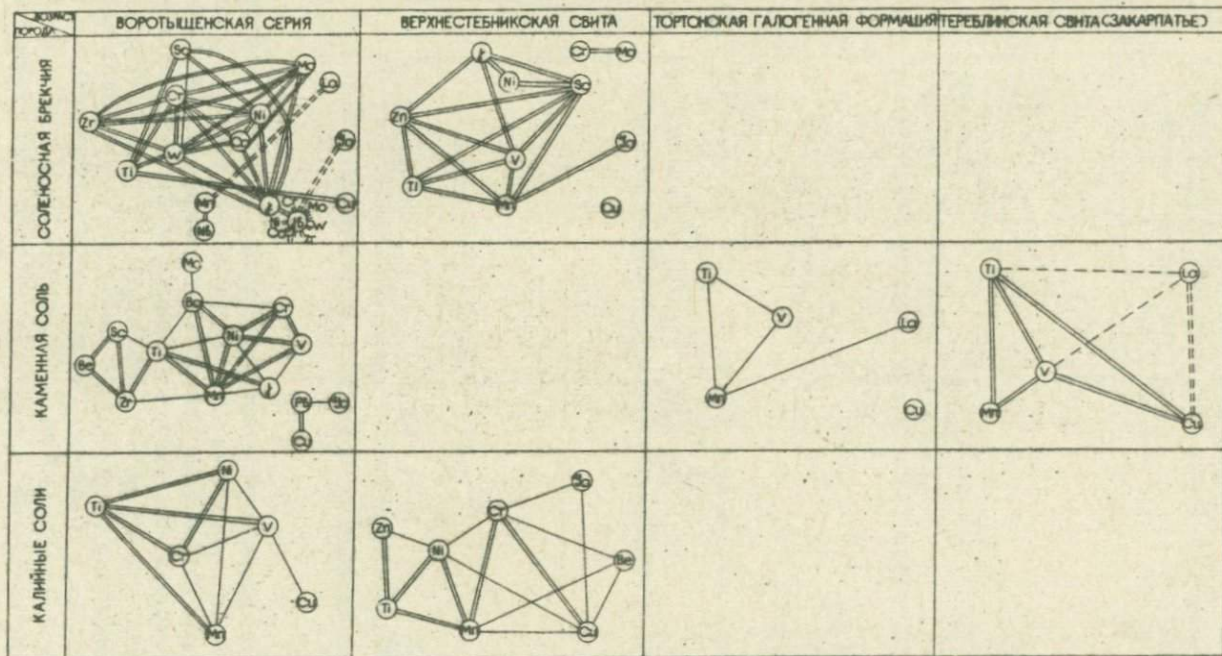


Рис. 2. Схемы корреляционных связей кластофильных элементов соленосных отложений Предкарпатья и Закарпатья.

Таблица 1

Геохимические формулы многократной корреляции кластофильных элементов соленосных отложений Украины

Типы пород	Формации, серия, свиты			
	Предкарпатье			Закарпатье
	Воротыщенская серия	Стебникская серия	Тортонская формация	Тереблинская свита
			Донбасс, ДДВ	Нижнепермская формация
Брекчия соленосная	$\frac{Co, Ni, Sc, Zr}{6} \frac{Mo, Cr, W}{6} Ti, V, W, Zr, Cu, Nb, -$ $\frac{Be, Pb, Li, Mn}{7} \frac{Pb, Ga, La, Ba}{7}$	$\frac{Mn, Sc, Ni, Zr}{9} Ti, V, Cr, Mo, -$ $\frac{Zr, Ga}{6} \frac{Cu, Be}{7}$		
Каменная соль	$\frac{Be, Zr}{8} \frac{Ni, Ti, Mn, V, Ba, Sc}{9} Mo$ ₉	$\frac{Pb, Cu, Ga}{8} \frac{V, Cr}{9}$	$\frac{Ti, V, Cu, La}{7}$	$\frac{Mn, Ti, Cu, V}{5} \frac{La}{5}$
Калийные соли	$\frac{Cr, V}{8} \frac{Ni}{7} Ti, Mn$ ₈	$\frac{Ga}{9} \frac{Cu, Mo}{8}$	$\frac{Mn, Zr, Be, Ni, Ti, Cr}{6} \frac{Cu}{7}$ $-V, Mo, Ga$ ₇	$\frac{Ti}{10} \frac{Cu, Mn}{10}$ слабые связи

Таблица 2

Геохимические формулы многократной корреляции кластофильных элементов соленосных отложений Предкарпатья (легкие фракции)

Типы пород	Формации, серия, свиты			
	Воротыщенская серия	Нижневоротыщенская свита	Стебникская свита	Тортонская формация
Брекчия соленосная	$\frac{Co, Ni, Ti, Mn, Co, V, Cr, Mo, Zr, Pb, Ba, Be, T.}{6}$ $\frac{Pb}{5} \frac{Sc, Cs}{6} \frac{Ba, Cu, La}{6}$			
Каменная соль	$\frac{Cr, V}{8} \frac{Ba, Ti, Zr}{6} \frac{Mn, Ni, T, Mo}{5} \frac{Cu, Pb, La}{6}$ ₆	$\frac{Ti, Ba, V, Ga, Pb, Cr, Zr}{6} \frac{T}{7} Mn$ ₁₀	$\frac{Ti, Pb, T, Mn, Ni, Cr}{6} \frac{Ba}{6} \frac{Zr, Mo}{6}$ $\frac{Cu, V, Pb, Ga, Be, T}{6} \frac{La}{6}$	$\frac{Ba, Cr, Zr, T, La}{6} \frac{Ti, Pb}{9}$ $\frac{Mn, Ni}{6} \frac{V, Mo, Cu, Be}{6}$
Калийные соли	$\frac{Ti, Mn, T, Cr}{5} \frac{Ba, V, Zr}{6} \frac{Ni}{7} \frac{La, Pb}{5} \frac{Mo, Cu}{7}$		$\frac{Ba, Mn, Zr, La, T}{6} \frac{Cr, Mo, Pb, Be}{7}$	$\frac{Cu, Ga}{6} \frac{Ni, Ti, V, T, D}{6}$

сильными связями бериллий, иногда — молибден. Ассоциативность элементов этой группы подтверждается совместным характером изменения кривых содержаний этих элементов во времени.

Менее ясно обособливаются две другие группы. Достаточно тесно связаны барий и стронций, а также скандий, реже — бериллий. Эти элементы литофильной группы имеют значимые связи и с сидерофильными элементами — прежде всего титаном, а также хромом, ванадием, никелем, кобальтом (а также вольфрамом), к которым тяготеют редкоземельные элементы иттриевой группы, в том числе часто — лантан. Столь тесные связи элементов разных групп объясняются их ассоциацией с пелитовой фракцией, в основе чего лежат процессы сорбции. Высокие значения корреляционных связей характеризуют элементы, фиксирующиеся при хемогенном минералообразовании (частично — седиментационном, частично — за счет привноса материала во взвешях либо в виде обломков пород). К их числу относится прежде всего марганец, затем барий и др.

Ассоциативность титана и циркония не требует комментариев. Это типичные кластогены, присутствующие в терригенной примеси в виде дисперсных частиц либо более крупных обломков устойчивых к химическому выветриванию минералов — концентраторов.

По анализам валовых проб пород проявляется литологический контроль ассоциаций, определяющий возможность участия тех или иных процессов. Так, в брекчии хорошо коррелируются свинец и галлий, медь и бериллий (халькофильная группа), менее четко — кобальт, скандий, иттрий, а также хром, молибден, вольфрам. В каменной соли нижнемолассовых отложений четко ассоциируются медь, свинец, галлий, менее четко — барий, марганец, элементы тяжелых устойчивых минералов и т.д. Таким образом, в этих двух типах пород отражены: наложенные процессы, привнос обломочного материала с первичной ассоциацией элементов халькофильной группы, процессы сорбции либо хемогенной седиментации и, наконец, нормально-седиментационный процесс. В калийных ослях наиболее четко проявляется связь хрома и ванадия, иногда к ним примыкает никель; прочие элементы связаны менее выразительно, т.е. здесь мы имеем дело с привносом кластофильных элементов с пелитовым материалом.

Довольно сложным вопросом следует считать обособление халькофильных элементов. Если бы эти элементы приносились в бассейн только с терригенным материалом, такое обособление не должно было возникнуть. Остаётся предположить, что способ появления меди и части свинца, галлия, бериллия и молибдена был иным. В этом случае возможны два варианта. Первый — аутигенное осаждение меди и свинца в соллеродном бассейне и второй — поступление их в результате наложенных процессов. В последнем случае термин "кластофильные" элементы не совсем точен с генетической точки зрения, однако мы продолжаем им пользоваться вслед за Н.М. Страховым во избежание усложнения терминологии.

В пределах Предкарпатского региона установлена минерализация обоих генетических типов (описаны в других разделах), однако критериев отличия в данном случае мы не имеем.

С точки зрения генетической интерпретации определенный интерес представляют характеристики вариабельности концентраций. В общем случае повышение коэффициентов вариации может быть вызвано двумя основными причинами: фаціальными изменениями или дополнительным приносом, т.е. наложенными процессами. Для основной массы сидерофильных и литофильных элементов характерны умеренные значения коэффициентов вариации (рис. 3 и 4), отражающие в общем первичноосадочные условия (неоднородность источников и режима сноса, сезонные и литофаціальные изменения и т.д.). Однако для ряда элементов свойственны аномально высокие значения данного параметра. К их числу относится медь, молибден, барий, никель, ванадий. Поведение ванадия и никеля следует пояснять причинами первичноосадочного свойства — скорее всего неоднородностью распределения примеси глинистого либо органического материала. Вероятно, с седиментационными причинами связана отчасти и высокая вариабельность распределения бария. Однако в этом случае нельзя не учитывать возможность влияния локального образования баритовой минерализации, связанной с явлением рассольного рудогенеза. Присутствием и неоднородным проявлением гетерогенных типов концентраций обуславливается, по-видимому, и поведение коэффициентов вариации меди и молибдена. На связи же с медью и молибденом других халькофильных элементов — свинца, галлия, возможно, бериллия — указывают иные статистические параметры.

Основная задача анализа рассматриваемых закономерностей распределения акцессорных элементов — выяснение их связи с основными моментами эволюции солеродных бассейнов. Как отмечалось выше, основная часть этих элементов поступает в бассейн в ходе терригенного осадконакопления, накладывающегося в данном регионе на процесс галогенеза. Таким образом, изменчивость параметров распределения их в солесных формациях отражает, во-первых, эволюцию седиментогенеза во времени, а, во-вторых, вариации характера осадконакопления в пространстве, т.е. фаціальные изменения, причем до последнего времени многие исследователи придерживаются мнения, что в близких по возрасту толщах вторые по своей значимости существенно перекрывают результаты первых. В наиболее общем плане это справедливо, тем не менее при достаточно четкой выборке типов пород, отражающих идентичные стадии развития соленакопления, могут быть намечены и эволюционные тенденции. Кроме того, ситуация усложняется процессами наложенной минерализации, обусловившими появление вторичных концентраций ряда элементов. В той мере, в которой мы сумеем дифференцировать результаты этих явлений, мы сможем охарактеризовать возрастные и пространственные отличия солесных отложений.

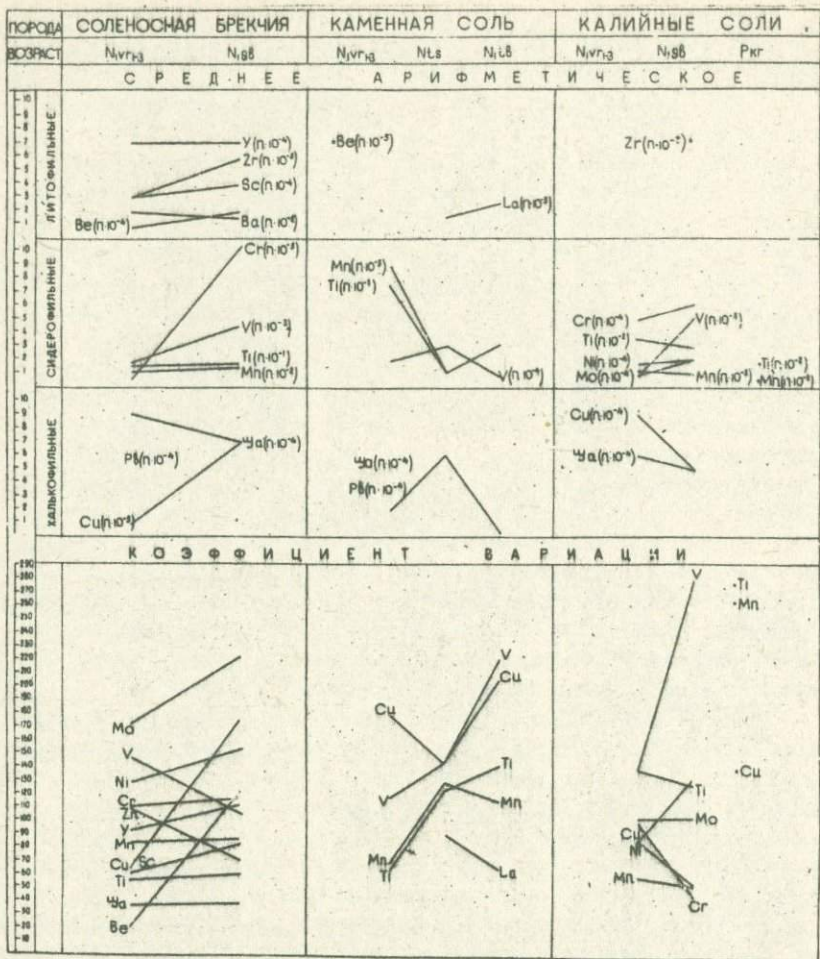


Рис. 3. Изменение содержания кластофильных элементов в основных типах пород соленосных отложений Украины (Предкарпатье: N_1, N_{1-3} - воротыщенская серия; N_{2B} - верхнестебникская свита; N_2, Z_2 - тирабская свита; Закарпатье: N_1, Z_1 - тереслинская свита; Днепровско-Донецкая впадина; Донбасс: P_{1KT} - краматорская свита нижней перми).

В пределах исследуемых нами групп пород (соленосные брекчи - каменная соль - калийные соли) на фоне отмеченных выше отклонений, учесть которые полностью практически невозможно, проявляются следующие эволюционные тенденции.

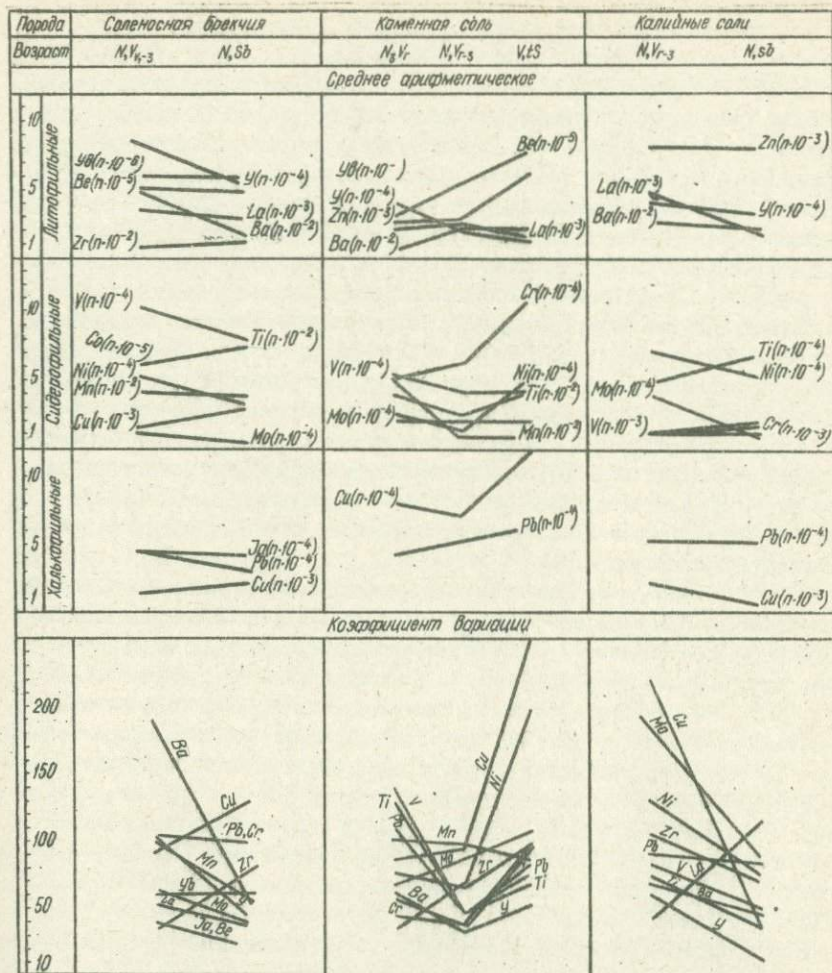


Рис. 4. Изменение содержаний кластофильных элементов в основных типах соленосных отложений Предкарпатья (легкие фракции нерастворимых остатков).

Литофильные элементы в породах разновозрастных свит характеризуются незначительным изменением концентраций (см. рис. 3 и 4). От вортыщенской серии к верхнестебникской свите незначительно возрастает количества циркония и скандия в соленосной брекчии. Примерно такая же ситуация наблюдается по легким фракциям нерастворимого остатка для циркония и лантана. В то же время количества иттрия и бария уменьшаются. Для лег-

кой фракции каменной соли характерно возрастание концентраций от воротыщенской серии к тирасской свите - циркония, и от верхнестебнижской к тирасской - бария. По легким фракциям калийных солей изменения несущественны. Из всех рассмотренных вариаций закономерными следует считать: уменьшение концентраций бария от нижневоротыщенских к верхнестебнижским отложениям и увеличение (по легким фракциям нерастворимых остатков) от верхнестебнижских к тирасским; увеличение содержания циркония - последовательно по всем свитам от нижневоротыщенской до тирасской. Особенности распределения бария определяются миграцией солеродного бассейна: основные источники сноса бария находились на максимальном удалении от среднего положения (стебнижское время). На юго-западе Восточно-Европейской платформы такими источниками, по Д.П.Бобровнику (1958), являлись обогащенные туфогенным материалом осадочные породы. Однако формы поступления, судя по анализам легких фракций нерастворимого остатка, меняются. Установленные закономерности распределения циркония соответствуют минералогическим данным по нижнемолассовым отложениям, указывая на уменьшение роли юго-западных источников сноса. Увеличение содержаний циркония в легкой фракции тирасской свиты сопровождается заметным подъемом значенных коэффициентов вариации.

Сидерофильные элементы обладают значительно большей изменчивостью содержаний во времени. По анализам всего ряда пород от воротыщенской серии к верхнестебнижской свите количественно возрастают содержания хрома (почти на порядок) и ванадия. Резкий подъем содержаний ванадия отмечается для калийных солей. От стебнижской к тирасской свите концентрации обоих элементов уменьшаются. Содержания титана и марганца по всем типам пород от воротыщенских к стебнижским отложениям либо незначительно уменьшаются, либо остаются на одном уровне; резкий спад намечается в тирасской свите. Обращают на себя внимание высокие значения коэффициентов вариации ванадия (соленосные брекчи воротыщенской серии), особенно резко возрастающие в калийных солях верхнестебнижской свиты. Первый случай мы можем объяснить значительным количеством обломочного, в том числе глинистого материала, в отношении же калийных солей пока мы можем лишь отметить корреляционную роль этого явления.

Установленные особенности эволюционных изменений содержаний титана, циркония и бария подтверждены минералогическими данными.

Несколько иная картина поведения элементов в легких фракциях нерастворимого остатка. Содержание ванадия обнаруживает тенденцию к последовательному снижению, иллюстрируя уменьшение глинистой примеси, т.е. "очистение" хемогенной седиментации. Никель и хром, незначительно изменяясь (хром - увеличиваясь, никель - уменьшаясь) в нижнемолассовом комплексе, резко возрастают в отложениях тирасской свиты, где никель проявляет и существенное увеличение коэффициента вариации. По-видимому, в этом случае скасывается участие никеля как в терригенной, так и в хемогенной

седиментации. На абсолютных же содержаниях отражаются изменения источников сноса. Противоположная (по отношению к породам в целом) тенденция повышения содержаний титана от воротыщенских к верхнестебникским и даже к торгонским соляным породам, вероятно, обозначает увеличение степени дисперсности соответствующих минералов-концентраторов и захват их хемогенными минералами в процессе кристаллизации.

Для халькофильных элементов характерны наиболее сложные закономерности распределения. Прежде всего, для различных типов пород свойственны противоположные тенденции изменения, что позволяет предполагать литологический контроль концентраций меди в соленосных толщах. Средние содержания меди в нижнемолассовых отложениях превышают таковые в аналогичных типах соленосных пород других регионов и, наконец, эволюционный геохимический профиль распределения содержаний меди представляет обратное отражение профиля большей части элементов, связанных с источниками сноса терригенного материала.

Для галлия характерен нормальный асимметричный геохимический профиль: уменьшение концентраций от воротыщенской серии к верхнестебникской свите. Сходный, менее четкий, но симметричный - с возрастанием для тирасской свиты - профиль прослеживается по легкой фракции нерастворимого остатка для свинца. Имеющиеся данные свидетельствуют о том, что значительная часть свинца, как и галлия, связана с поступлением из источников сноса на юго-западе и северо-востоке. Однако схемы корреляционных связей (см. рис. 2, табл. 1 и 2) в ряде случаев иллюстрируют четкое обособление халькофильных элементов: меди, свинца, галлия, иногда молибдена и бериллия. Особенно характерно это для воротыщенской серии - для всех типов пород и для верхнестебникской свиты - для соленосной брекчии. Кроме того, отмечается снижение концентраций меди от брекчий к каменной соли и далее к калийным солям, т.е. к породам, представляющим закрытую систему для наложенных процессов. В тех же соляных породах, в которых медь связана с терригенным поступлением, тенденция иная: уменьшение ее количества в наиболее удаленном от источников сноса положении бассейна (верхнестебникское время). Все это может свидетельствовать о гетерогенности концентраций элементов рассматриваемой группы.

Значительное количество галлия и свинца привносилось в бассейн в общем процессе терригеногенеза. Какая-то часть халькофильных элементов ассоциировалась с грубообломочным материалом, сохранившим первичные ассоциации. Однако определенная доля их обособлялась в результате аутигенного минералообразования и наложенных процессов. В соленосных брекчиях содержание меди от воротыщенских отложений к отебникским возрастает более чем в 8 раз и еще более резко падает в тирасской свите. В аналогичных породах тереблинской свиты Закарпатья концентрации меди ниже, зато в отложениях краматорской свиты, близких по положению в разрезе к меденосным толщам (картамышская свита), они приближаются к рассматриваемым.

Таким образом, как указывалось выше, поведение меди характеризуется повышением концентраций на максимально удаленной от источников сноса полосе развития бассейна, соответствующей стибникскому времени. Симптоматично изменение коэффициентов вариации меди: от низких значений, сопровождающих средний уровень концентраций в породах воротыщенской серии, что отражает нормально-седиментационное распределение, к резкому возрастанию variability, что в сочетании со значительным повышением средней концентрации обычно означает дополнительное поступление элемента в иных формах. Такое же изменение наблюдается для бериллия и молибдена. Однако отмеченные особенности касаются в основном солоносной брекчии, представляющей, с одной стороны, более проницаемую систему для рудоносных растворов, с другой - включающей породы, которые могут вмещать медную минерализацию аутигенного происхождения. Для калийных солей свойственны низкие коэффициенты вариации, снижающиеся еще более в стибникских отложениях, что при аналогичном поведении содержаний указывает на нормально-седиментационное накопление элементов.

Далее следует остановиться на роли схем корреляционных шлейф и формул многократной корреляции элементов.

В эволюционном аспекте изменения корреляционных связей представляются нам следующим образом (см. рис. 2 и табл. 1 и 2). По солоносным брекчиям от воротыщенской серии к верхнестибникской свите явно усиливается обособление меди (ассоциирует с бериллием), т.е. на смену привноса обломочного материала с первичной ассоциацией свинца и галлия (по каменной соли и легким фракциям нерастворимого остатка - свинца, меди и галлия, возможно, молибдена) приходит поступление меди в бассейне осадконакопления (не исключается, что на ассоциации халькофильных элементов воротыщенской серии сказывается и наложенная полиметаллическая минерализация). Четкая ассоциация элементов - кобальт, никель, скандий, иттрий - исчезает. Та же тенденция для хрома и ванадия наблюдается по легким фракциям нерастворимого остатка. По каменной соли воротыщенской серии наблюдается хорошо выраженная ассоциация свинца, меди и галлия, существенна связь бария и марганца, которая отражает скорее всего специфику хемогенного осадконакопления. Характер связей в галитовых породах стибникского возраста не изучен, для легких фракций присущ неупорядоченный набор элементов. В каменной соли тирасской слиты и ее аналогов сокращение набора участвующих элементов сопровождается резким уменьшением корреляционных связей. При этом в легких фракциях нерастворимых остатков зафиксировано большее количество элементов, однако связи имеют столь же несущественный характер. По отсутствию корреляционных связей и немногочисленности элементов с каменной солью тирасской свиты сходны галитовые породы гереблинской свиты Закарпатья.

В калийных солях воротыщенской серии также наблюдается хорошо выраженная связь хрома, ванадия и никеля, что обусловлено их поступлением с глинистым материалом. В аналогичных породах верхнестибникской свиты

100

набор элементов не имеет закономерных связей. Исследования для сравнения калийные соли нижнепермской соленосной формации характеризуются узким рядом элементов (титан, медь, марганец) и чрезвычайно низкой корреляционной связью между ними.

Таким образом, кластофильные элементы являются индикаторами эволюции активно развивающихся осеродных бассейнов, отражая их взаимоотношения с окружающими массивами континентов и особенности наложенной минерализации. Механизм изменения концентраций и соотношений элементов управляется поступлением материала из источников размыва, спецификой его транспортировки и осаждения, в меньшей мере — геохимическими условиями седиментационного бассейна. Влияние наложенных процессов определяется рядом иных условий, в конечном итоге сводимых к зависимости от литологического фактора. Показателями эволюции являются как изменения концентраций в стратиграфических подразделениях вообще, так и их изменения в отдельных типах пород и, наконец, коэффициенты вариации содержаний. Последние указывают на степень изменения фациальных условий (в пределах установленных типов пород), изменчивость форм вхождения или влияние наложенной минерализации. Для условий Предкарпатского соленосного бассейна наиболее информативным является поведение халькофильных элементов (прежде всего меди, в меньшей степени — свинца и др.). На существенное изменение концентраций этих элементов значительно влияют процессы двух принципиально различных типов: аутигенного и наложенного. Для сидерофильных элементов наиболее показательны изменения хрома и ванадия, соответствующие нормальному геохимическому профилю развития бассейна. По легким фракциям нерастворимых остатков наблюдается обратная тенденция распределения концентраций, отражающая "очистление" процессов хемогенной седиментации. Из литофильных элементов информативный характер имеет поведение бария, соответствующее нормальному геохимическому эволюционному профилю; аномальное изменение концентраций циркония, связанное с возрастанием роли северо-восточной полосы сноса, и иттрия (по легким фракциям), объясняющееся удалением основных источников сноса на юго-востоке.

Нормальным эволюционным геохимическим профилем кластофильных элементов, связанных непосредственно с привнесом из основных источников сноса, для Предкарпатских бассейнов соленакопления мы считаем изменения концентраций от высоких в начальных стадиях его развития (вортышенская серия) к низким в средней части (верхнестебникская свита) и опять повышающимся в заключительную стадию эволюции (тортоноская формация). Это объясняется особенностями миграции бассейна на северо-восток, при которой среднее положение его (стебникское время) характеризовалось наибольшим удалением от главных питающих терригенных провинций. Эволюционный геохимический профиль меди представляет обратное отражение нормального. Для ряда элементов профиль может отражаться в

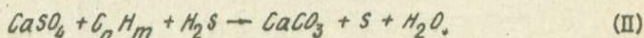
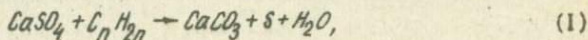
различных составляющих породы и обладает определенной степенью асимметрии (главным образом за счет повышения содержаний в начальных стадиях).

Приведенные данные свидетельствуют о том, что разновозрастные седеносные толщи обладают некоторыми индивидуальными геохимическими параметрами, которые могут быть использованы для целей стратиграфической корреляции и дифференцирования. Однако установленные закономерности основаны на анализе ограниченного материала и потому в значительной степени носят предварительный характер и нуждаются в дальнейшей детализации и разработке.

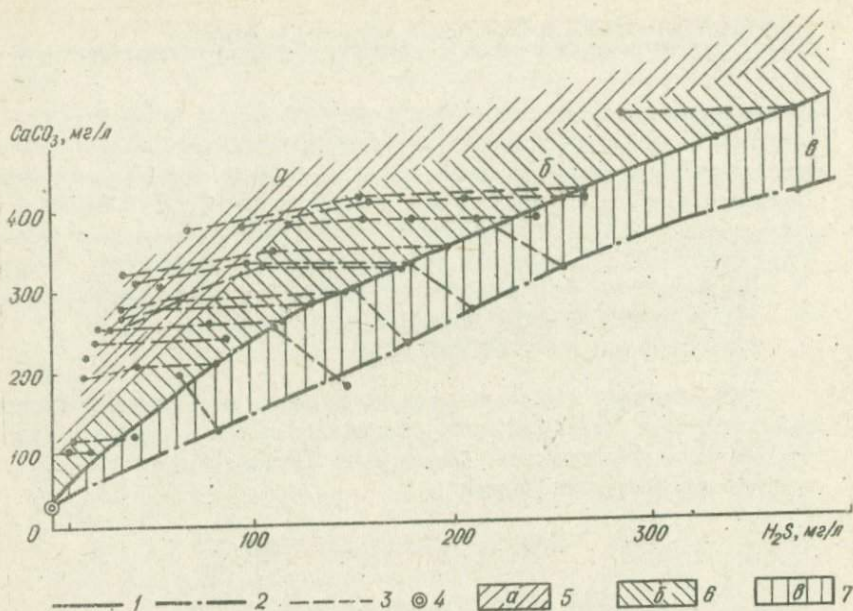
УДК 553.21/24.553.661

И.И.Алексенко, В.С.Тихонова, Ж.М.Шлаен
 ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ РУДОБРАЗОВАНИЯ
 ПРЕДКАРПАТСКИХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ СЕРЫ

Господствующей гипотезой образования серных месторождений Предкарпатья считается метасоматическое превращение гипсов в кальцит и серу под действием углеводородов. Химизм этого процесса А.С.Соколов [1] представляет следующим образом:



Чтобы убедиться в правильности этой метасоматической гипотезы и ее эффективности в прогнозно-поисковых работах, мы провели лабораторное изучение природного рудообразующего процесса. Вначале выяснили взаимосвязь кальцита и серы в искусственно приготовленных сероводородных водах, полученных путем растворения H_2S в дистиллированной воде. Результаты показывают, что растворимость кальцита прямо пропорциональна концентрации сероводорода (рисунок). Нижняя кривая на графике характеризует растворимость кальцита в этих водах, ненасыщенных по карбонату, верхняя - в водах, насыщенных по кальциту. Растворение кальцита сопровождается накоплением бикарбоната кальция. Чтобы установить связь между серой и кальцитом, в указанные растворы вводили некоторое количество свободного кислорода. В результате этого в водах, ненасыщенных по карбонату кальция, одновременно с образованием серы растворяется кальцит до полного насыщения вод карбонатом. Возникает стадия одновременного образования серы и растворения кальцита (рисунок, зона в), в водах, насыщенных по кальциту, первоначально концентрация ионов кальция не изменяется, линии растворения кальцита остаются параллельными оси абсцисс. Возникает стадия отложения только серы (рисунок, зона б). После окисления значительно количества сероводорода уменьшается концентрация ионов кальция (см. рисунок), возникает стадия одновременной садки серы и кальцита (рисунок, зона а). При окислении сероводорода кальцита выпадает значительно меньше, чем растворяется при той же концентрации сероводорода, т.е. процесс



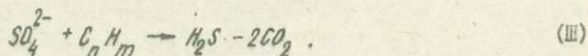
Растворимость карбоната кальция в искусственно приготовленных сероводородных водах: 1 - насыщенных CaCO_3 ; 2 - ненасыщенных CaCO_3 ; 3 - в тех же водах при окислении сероводорода; 4 - растворимость CaCO_3 в дистиллированной воде; 5 - стадия осаждения кальцита и серы; 6 - стадия осаждения серы; 7 - стадия осаждения серы и растворения кальцита.

растворения кальцита лишь частично обратим. Следует отметить, что обогащение природных вод сероводородом также сопровождается растворением кальцита.

Природный процесс образования серы и серных руд изучался в подземных водах надгипсовых известняков продуктивного горизонта Язовского, Немировского и Любинского месторождений. По составу они гидрокарбонатно-сульфатно-кальциевые, содержат различное количество сероводорода, а также микрофлору, определяющую восстановление сульфатной серы, и все компоненты, участвующие в предполагаемых реакциях (I), (II) метасоматоза кальция и серы по гипсу. Как при отборе проб, так и в ходе эксперимента возможность проникновения в эти воды воздуха, света и других природных примесей исключалась. Чтобы полностью сохранить природную обстановку, в отдельные пробы вод вводили минералы водовзмещающих пород - кальцит. Через определенное время, продолжительностью от 3 до 9 мес., воды повторно анализировались. По величине изменения концентрации H_2S , HCO_3^- , CO_2 , Ca^{2+} , SO_4^{2-} , S, а также pH и EN определялся характер геохимических преобразований и накопление рудных минералов.

В водах Язовского и Немировского месторождений по истечении девятимесячного хранения без доступа света и воздуха концентрация вышеуказанных компонентов не изменилась, никакие окислительно-восстановительные реакции в них не происходили. В контуре указанных месторождений эти воды образуют зону сохранения серных руд.

В водах Любиньского месторождения, взятых из эксплуатационной постоянно откачиваемой скважины курорта, началось восстановление сульфатной серы - накопление сероводорода и гидрокарбоната



Содержание сульфатной серы уменьшилось от 4 до 45 мг/л, на столько же возросла концентрация сульфидной серы, возникло от 31 до 153 мг/л гидрокарбоната (табл. I).

Т а б л и ц а I

Сульфатредукция в условиях замедленного водообмена без доступа свободного кислорода

Место отбора воды	Содержание в воде, мг/л				pH	Образовалось, мг/л	
	S/H ₂ S	S/SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	CO ₂		S/H ₂ S	HCO ₃ ⁻
Любинь Великий	59	349	445	12	6,95	-	-
	63	345	476	16	7,00	4	31
	76	332	512	16	6,85	17	67
	81	328	527	14	6,80	21	80
	108	327	567	18	6,85	22	122
	108	307	598	12	6,75	42	153

Таким образом, мы установили, что в участках постоянного водообмена сероводородные воды рудного горизонта с невысокой концентрацией сероводорода образуют зону восстановления сульфатной серы - накопления сероводорода и гидрокарбоната.

Формирование сероводорода сопровождается резким (на 153 мг/л) повышением концентрации гидрокарбоната, понижением pH. Все это увеличивает агрессивность вод к карбонату, происходит растворение водовмещающих известняков, формирование в них пор и пустот. Зона сульфатредукции и накопления сероводорода одновременно является зоной растворения водовмещающих надгипсовых известняков, или зоной формирования коллекторских свойств известняков рудного горизонта. Из этих опытов видно, что: 1) в восстановительной реакции при переходе шестивалентной серы в двухвалентную элементарная сера не возникает, т.е. реакция (1) метасоматической гипотезы превращения гипса в серу и кальцит мало вероятна; 2) реакция сульфат-сульфид (II), принятая сторонниками метасоматической гипотезы за основу рудообразования, не происходит. Видимо, формирование серных месторождений связано с какими-то иными геохимическими условиями. Мы предположили, что элементарная сера в указанных выше геохимических зо-

нах подземных вод не возникает из-за отсутствия свободного кислорода. В серные залежи, находящиеся в условиях замедленного водообмена, постоянно подтекают грунтовые воды, содержащие свободный кислород. На Ровдольском месторождении, например, такой подземный водоток в рудном горизонте был определен, он равнялся 1500-2000 м³/сут [27]. Несомненно, на каждом месторождении Предкарпатья в продуктивном горизонте существует зона смешивания сероводородных и инфильтрационных кислородсодержащих вод. Чтобы выяснить характер геохимических изменений в этой зоне, мы в изучаемые природные воды периодически вводили около 20 мг/л свободного кислорода воздуха. В водах Любиньского месторождения указанный приток свободного кислорода привел к одновременному накоплению 5-38 мг/л сероводорода, 67 мг/л гидрокарбоната и 12-35 мг/л элементарной серы $H_2S + 1/2 O_2 = S + H_2O$ (IV). В водах Немировского месторождения, содержащих 170 мг/л сероводорода, вначале, при низком значении $O_2 : H_2S$, произошло только окисление сероводорода, образовалось 9-13 мг/л элементарной серы. Последующие добавки свободного кислорода и понижение восстановительной обстановки или $O_2 : H_2S$ вод привели к одновременному восстановлению сульфатной серы, накоплению 9 мг/л сероводорода, 24-61 мг/л гидрокарбоната, 13-31 мг/л элементарной серы (табл. 2). В водах Язвского месторождения происходит только формирование серы.

Т а б л и ц а 2

Формирование сероводорода и серы
в условиях проникновения свободного кислорода

Место отбора воды	Содержание в воде, мг/л				рН	Образовалось, мг/л		
	S/H_2S	S/SO_4^{2-}	HCO_3	CO_2		S/H_2S	S	HCO_3
Любинь Великий	59	349	445	12	6,95	-	-	-
	64	329	512	10	7,00	20	15	67
	55	311	512	12	6,85	38	12	67
	29	344	445	12	7,00	5	35	-
Немировское место- рождение	160	666	549	4	6,95	-	-	-
	152	665	562		6,95	1	9	12
	147	666	549		6,95	-	13	-
	156	657	610		6,95	9	13	61
	188	657	573		6,95	9	31	24

Таким образом, полученные результаты показывают, что в природных водах серных месторождений окислителем сероводорода является свободный кислород. При этом происходит одновременное восстановление сульфатной серы до сероводорода и окисление сероводорода до серы. Стимулятором восстановительной реакции в данной обстановке является свободный кислород.

В контуре серного месторождения эти воды образуют геохимическую зону одновременного формирования сероводорода и отложения серы. С химической точки зрения это положение весьма дискуссионно и кажется мало вероятным. Считается, что для восстановления сульфатной серы нужна бес-

кислородная среда, а для окисления сероводорода — окислительная обстановка. Но если учесть, что в указанном геохимическом процессе восстановление сульфатной серы связано с биохимической реакцией, вызванной жизнедеятельностью бактерий, а окисление формирующегося сероводорода является чисто химической реакцией, то их разнонаправленность и одновременность становятся понятными и необходимыми условиями рудообразующего процесса. Сульфатвосстанавливающие бактерии анаэробны, сами вырабатывающие для себя восстановительную обстановку, формируя сероводород. Поэтому длительность этой реакции возможна лишь в случае постоянного понижения восстановительной обстановки за счет окисления сероводорода подтекающим кислородом. С прекращением подтока свободного кислорода бактерии, создав сильно восстановительную обстановку или высокую концентрацию сероводорода, прекращают жизнедеятельность, принимают латентное состояние. Значительный приток кислорода, понижая концентрацию сероводорода, также быстро приводит к гибели указанных бактерий. Сульфатредукция и в этом случае прекратится.

Кальцит в условиях одновременного формирования сероводорода и серы растворяется или не переходит в осадок и выносится водотоком в виде бикарбоната кальция. Это подтверждается цифровыми данными опытов (см. табл. 2). В водах Любнянского и Немировского месторождений формирование сероводорода и серы сопровождается ростом гидрокарбоната до 67 и 61 мг/л, что, несомненно, приведет к растворению водовмещающего известняка.

Таким образом, в обстановке одновременного формирования сероводорода и его окисления до серы рудообразующий процесс представляет зону растворения известняков и отложения серы. Происходит метасоматическое замещение водовмещающих карбонатных пород серой и накопление тонко-вкрапленных текстур, когда скорость растворения известняков и отложения серы одинаковы, либо сера выполняет пустоты и трещинки, образуя звездово-прожилковые текстуры, когда растворение известняков опережает сероотложение. Постоянное восполнение исходного вещества серы или сероводорода определяет геологическую длительность и стабильность этого процесса. Видимо, в таких условиях сформирована основная масса серных руд Предкарпатья.

Дальнейший рост поступающего кислорода и гибель бактерий знаменуют начало однонаправленного рудообразующего процесса — химическое окисление сероводорода и накопление самородной серы. На первоначальной стадии этого рудообразующего процесса небольшое понижение концентрации сероводорода сопровождается образованием только самородной серы, концентрация всех остальных компонентов остается довольно стабильной (табл. 3). Величина отношения $O_2 : H_2S$ в данной гидрохимической обстановке обычно не выше 0,5. В контуре месторождения описываемая гидрохимическая обстановка представляет зону окисления сероводорода и отложе-

Таблица 4

Окисление сероводорода в природных водах,
накопление серы и кальцита

Месторождение	Содержание, мг/л				pH	Образовано, мг/л			
	S/H_2S	S/SO_4^{2-}	Ca^{2+}	HCO_3^-		$\frac{O_2}{H_2S}$	$CaCO_3$	S/SO_4^{2-}	S
Исходная вода	160	666	683	549	6,95	-	-	-	-
	34	692	686	459	7,07	1,78	-	26	100
	32	677	680	451	-	1,12	8	11	117
	32	676	676	464	7,07	1,10	18	10	118
	15	673	676	512	7,07	1,20	18	7	138
Немировское	8	676	676	463	7,15	2,70	18	10	142
	7	715	672	360	7,07	3,10	27	49	104
Язовское	279	404	568	592	6,95	-	-	-	-
	152	405	556	549	-	0,37	30	1	126
	56	416	560	531	-	0,70	20	12	210
	13	428	552	427	7,30	0,99	40	24	242
	176	404	558	543	-	0,35	25	-	103
	156	405	546	512	-	0,38	55	1	123
	131	408	550	500	-	0,51	45	3	144
	81	423	548	464	-	0,39	50	19	179
	61	434	542	427	-	0,54	65	30	188
	43	411	528	433	-	0,87	100	7	229
	37	435	542	393	7,00	2,45	65	31	211
	25	247	532	348	7,00	1,72	90	23	231
	21	419	518	392	7,10	1,56	125	15	243
	6	434	502	281	-	1,85	165	30	243

ния самородной серы, выполняющей имеющиеся поры, пустоты и трещинки в породах. Дальнейший рост отношения $O_2 : H_2S$ от 0,5 до 1 и больше изменяет характер реакции сероводород - свободный кислород. Одновременно с элементарной серой в растворе накапливаются сульфатные ионы. Понижается концентрация сероводорода, гидрокарбоната и ионов кальция. В осадок переходит сера и кальцит (табл. 4). Эта зона формирования серы и кальцита практически заканчивает рудообразующий процесс. При снижении концентрации сероводорода до 20-10 мг/л ранее образованная сера вместе с сероводородом окисляется до сульфатов. В результате этого резко уменьшается концентрация бикарбоната, происходит интенсивная садка вторичного кальцита и его растворение (табл. 5). Формирование и жизнь серного месторождения при столь низких концентрациях сероводорода заканчивается. Начинается его разрушение.

Таким образом, парагенные сера и кальцит, являющиеся теоретической основой гипотезы метасоматического преобразования гипсов в кальцит и серу, возникает на самой завершающей стадии серообразования, при окислении серы, в начале разрушения месторождения. Уменьшение водообмена меняет ход рудообразующего процесса, он может пойти в обратном направлении и снова привести к сульфатредукции, накоплению сероводорода и серы.

Каждой геохимической зоне рудообразования отвечают определенные текстуры и структуры формирующихся руд. По характеру этих текстур и

структур можно проследить все стадии рудообразующего процесса на каждом месторождении. Поскольку во всех опытах сохранялась природная гидрохимическая обстановка, полученные результаты в значительной мере характеризуют реально протекающие в водах серных месторождений процессы. Сероводородные воды Предкарпатского сероводородного бассейна являются рудообразующими растворами серных месторождений. Сера в них накапливается и сейчас, в этом можно легко убедиться, просмотрев керн скважин, пройденных на заброшенном участке подземной выплавки серы. За два-три года после плавки возникшие пустоты снова заполнялись уже современными образованиями самородной серы.

Приведенная выше теория генезиса серных месторождений Предкарпатья фактически определяет:

1. Все геологические закономерности размещения серных руд в плане и разрезе склона Восточно-Европейской платформы.

2. Четкую приуроченность серы к надгипсовым, межгипсовым и подгипсовым известнякам и гипсокарбонатным породам с замедленным водообменом.

3. Все вторичные изменения известняков продуктивного горизонта и текстурные особенности серных руд.

4. Изменение изотопного состава серы и кальцита в рудах экзогенных месторождений.

5. Конкретизирует условия накопления и место локализации месторождений, повышает эффективность прогнозно-поисковых работ.

Л и т е р а т у р а

1. Соколов А.С. Геолого-генетические проблемы серы. - В кн.: Генезис месторождений самородной серы и перспективы их поисков. М., 1974, с. 10-30.
2. Цюрупа П.В. Гидрогеологические условия Предкарпатского сероносного бассейна и его основных месторождений. - В кн.: Самородная сера. К., 1960, с. 112-133.

УДК 552.51.553.042(477.86)

Д.В.Гуржий

НЕКОТОРЫЕ АСПЕКТЫ ГЕОХИМИЧЕСКОЙ ЭВОЛЮЦИИ МОЛАССОВЫХ ОБРАЗОВАНИЙ ПРЕДКАРПАТЯ

Предкарпатские неогеновые молассы, суммарной мощностью более 1200 м, представляют собой одну из наиболее перспективных осадочных формаций Карпатской геосинклинальной области. Важность и необходимость литолого-геохимических исследований этого региона определяется не только большим теоретическим, но и практическим значением молассовых формаций, содержащей такие полезные ископаемые, как нефть, газ, озокерит, калийные соли, самородную серу, рудопроявления меди, свинца, цинка и других полиметаллов. Это связано с большой пестротой фациальных мелко-

водных осадков, седиментация которых проходила при непрерывной, сложной тектонической перестройке фундамента прогиба.

Глубина передового Предкарпатского прогиба на протяжении миоцена была изменчивой, о чем свидетельствует большая гамма полного набора пород — от валунино-галечниковых конгломератов до разнообразных глинисто-карбонатных пелитоморфных и галогенных осадков. В стадии накопления преимущественно глинистых и карбонатно-глинистых пород бассейн, несомненно, был глубже, чем в стадии формирования конгломератов и галогенных отложений. Однако в целом Предкарпатский залив (вирильского типа, по Н.М.Страхову) был мелководным на протяжении всего периода формирования моласс. На это указывают многочисленные нероглифы, знаки ряби, трещины усыхания, следы птиц и животных, что особенно характерно для воротыщенской серии и стобнякской свиты, периодическое проявление галогенной седиментации, наличие прослоев бурого угля и многие другие данные.

Между тем глубины разных участков залива варьировали, по-видимому, в пределах от 0 до 120 м. О небольших глубинах седиментации моласс с большой долей уверенности можно судить и по наличию бентосной микрофауны, особенно агглютинированных раковин фораминифер, харовых водорослей и др. Из бентонных фораминифер Л.С.Пишванова [9] описала лягениды, боливиниды, аномалиниды, острокоды. Все они относятся к известковистым фораминиферам и обитают на небольших глубинах. Об этом же свидетельствуют находки теплолюбивого арагонита в районе Трускавца (нижневоротыщенская свита) и в юго-восточной части прогиба (косовская свита). Для понимания геохимической обстановки осадкообразования в проливе большое значение имеет также анализ плагктонной микрофауны, которая периодически то бурно расцветала, то постепенно исчезала в осолонявшемся бассейне.

Мелководность неогенового бассейна, преобладание аридного климата, частая тектоническая перестройка фундамента прогиба являются главными критериями, определившими специфические геохимические черты формирования неогеновых моласс Предкарпатья. Основные геохимические особенности рассматриваемой толща сводятся к следующему.

1. Повышенная концентрация солености бассейна, что приводило к периодической седиментации галогенных пород в интервале времени от аквитана до верхнего тортон в отдельных солеродных бассейнах. В промежутке времени между соленакоплением наблюдались продолжительные локальные и региональные перерывы, в свою очередь вызывавшие изменение геохимической среды осадконакопления. Последние данные [13] поисково-разведочных работ в Предкарпатья показывают, что концентрация солености вод до величины, необходимой для садки калийных солей, наступала неоднократно, начиная с нижневоротыщенского до верхнестебнякского времени. Залежи калийных солей по простиранию прогиба обнаружены от с.Старая Соль (район Самбора) на северо-западе прогиба до с.Рассольная на юго-востоке (150 км). Мощность пластов калийной соли достигает 20–50 м.

2. Частный свободный доступ кислорода в мелководные осадки залива. В результате этого окисленное железо, привнесенное с водосборных площадей с аридным климатом, в осадке не редуцировалось и они приобретали красную пестроцветную окраску (стебникская свита, мощность более 2000 м). Этому способствовало крайне слабое развитие растительности на суше питающих провинций, а также сильная динамика водного режима бассейна. Возможен также привнос окисленного железа воздушным путем вместе с пепловым вулканогенным материалом. Об этом свидетельствует более или менее равномерная окрашенность гематита в стебникских породах на всей площади их формирования.

В галогенных осадках вортыщенской серии пород количество закисного железа приближается к окисному, отношение весовых процентов $Fe_2O_3 : FeO$ составляет 1,3 : 1. Это связано, по-видимому, с застойным характером соленосных депрессий озерного типа, а также с привнесом некоторого количества органики с Карпатской геосинклинальной суши [37].

3. Большая часть карбоната кальция, привносимого водными потоками в Предкарпатский залив, отлагалась путем сложных процессов терригенной, хемогенной и органической седиментации. Несмотря на то, что обширные области питающей провинции юго-западной окраины Восточно-Европейской платформы были сложены карбонатными породами, карбоната кальция, несомненно, сносилось в Предкарпатский залив большое количество, в породах моласс среднее содержание $CaCO_3$ не превышает 10-15%. Определить, какой тип пелитоморфного кальцита преобладает в пелитоморфной карбонатно-глинистой породе - хемогенный, органический или терригенный, привнесенный водными потоками из области питания, - задача сложная и по трудности не уступает проблеме выделения мономинеральной фракции глин из полиминерального ее состава. В палеонтологии известны так называемые фильтраты - организмы, которые пропускают через себя воду с пелитоморфной мутью. Отмечено, что эти организмы поглощают и терригенный материал мелкоалевритового состава, разносящийся водными потоками. Однако терригенный карбонат может механически при переносе измельчаться до фракции микронного размера и оседать вместе с силикатным материалом, не успев раствориться или пройти переработку микроорганизмами. Здесь преобладают карбонатные глины, песчаники и алевролиты с карбонатным цементом, и только в редких случаях - глинистые мергели. Чисто карбонатное осадкообразование подавлялось привнесом огромного количества преимущественно силикатного терригенного материала.

4. Несомненное влияние на геохимическую обстановку седиментации в верхнемiocеновое время оказывало периодическое поступление вулканического пеплового материала, неоднократно как бы сплошным чехлом покрывавшего водный бассейн и прилегающую к нему сушу. Это приводило к массовой гибели планктонной и бентосной микрофауны с карбонатным питанием и кратковременному расцвету кремнистой органики. Л.С.Пишвановой [9] опи-

само массовое скопление кремнистых радиоларий из сем. *Porodiscidae*, приуроченных к горизонту пепловых туфов в нижней части верхнего тортона. В процессе диагенеза кремнистые образования были преобразованы в халцедоновые сферолиты, которые часто наблюдаются в вулканогенных и карбонатных породах внешней зоны прогиба.

5. Несмотря на упомянутые выше отдельные находки микрофауны с кремнистым типом раковин, в целом для моласс характерно почти полное отсутствие хемогенного и органогенного кремнезема, широко развитого в более древних олигоценовых породах флиша. Преобладание глинистых осадков со значительной примесью карбонатного материала, а также галогенных пород создает особые геохимические условия, при которых в стадию диагенеза наблюдается замедленная литификация различных типов пород.

6. Следует упомянуть специфические геохимические условия осадкообразования в нижневортыщенское время в районах Трускавца, Дзвиняча, Болехова, Долины, Солотвино, Надворной, Старуни, где имело место гидротермально-осадочное образование полиметаллов. Об этом свидетельствует характерный комплекс минералов, изученных Е.К.Лазаренко, М.П.Габинет [11] и другими исследователями. Наиболее характерные минералы этого комплекса – сфалерит (брункит), галенит, сера, гипс, марказит, омитсонит, кальцит, арагонит, вурцит, целестин, доломит. Ряд минералов, несомненно, мог возникнуть при наличии гипса и карбонатов во взаимодействии с сернокислыми растворами при непосредственном участии нефтяных и газовых флюидов в стадию диагенеза.

7. К настоящему времени накопилось уже много данных о составе, текстурах, залегании и генезисе рудопроявлений марганца в верхнетортонских мергелях. Накопление карбонатов марганца обычно локализуется внутри толщи в виде линз различной мощности. Так, на площади Сторожинец в ряде скважин мергели содержат MnO более 1%, а в скв. 7 на площади Коршев-Испас, по данным химического анализа, количество MnO достигает 13%. В глинистых прослоях Mn меньше 1%. Мергели с содержанием марганца имеют широкое площадное распространение во внешней зоне прогиба. Интересно отметить, что туфы и туффиты, так же как и мергели, часто приурочены к нижней части разреза косовской свиты и представлены довольно выдержанными пластами и линзами, мощностью до 0,5 м. В ряде участков эти туфы превращены в монтмориллонитовые глины. Начало интенсивного погружения прогиба в косовское время сопровождалось одновременным накоплением вулканического материала и марганца. Как показал И.И.Гущенко [5], при исследовании различных образцов вулканических пеплов выяснилось, что катионы CaO , MnO , P_2O_5 предпочтительнее сорбируются на поверхности пеплового материала, где имеется окисленное железо. Поэтому совместное нахождение карбонатного рудопроявления и прослоев пепловых туфов в косовской свите делает весьма убедительным предположение о вулканических источниках марганца в этих породах. К этому следует добавить, что в мар-

ганценозных мергелях пелитовая глинистая фракция представлена монтмориллонитом с небольшой примесью гидрослюда, кремнезема и гидроксидов железа.

Не выясненным до конца остается вопрос об источниках меди в стебникских пестроцветных песчаниках и геохимической среды их локализации. Форма залегания их линзовидная. Общие массы сконцентрированного металла в рудоносных песчаниках совсем ничтожны. Вместе с тем часто встречающаяся в разных участках прогиба ассоциация Fe , Mn , Cu , Pb , Zn , а также линзовидная форма залегания их минеральных скоплений, по данным Н.М. Страхова [17], составляют характерные черты вулканогенно-осадочного процесса седиментации.

8. Следует обратить внимание еще на одну резкую смену геохимической обстановки, которая произошла в верхнем тороне юго-восточной части прогиба. В результате тектонической перестройки фундамента прогиба лагунные фации в этом районе сменились морскими и прибрежно-болотными. В бассейне широко развита не только микро-, но и макрофауна. Накопление растительной органики привело впоследствии к образованию пластов бурого угля мощностью до 0,7 м.

Не имея возможности подробно исследовать перечисленные выше и другие геохимические условия седиментации неогеновых моласс Предкарпатья, рассмотрим только некоторые особенности состава и распределения глинистых минералов. Важность исследования глин определяется их значением как непроницаемых покрышек нефтяных и газовых залежей Предкарпатья.

Глинистые породы в молассах Предкарпатья распределены крайне неравномерно: в поляницкой свите они составляют около 70% разреза, в воротыщенской, стебникской, косовской и дашавской свитах - около 60%, в баличской не более 50%, в богородчанской 15-20%, а в тираской глины отмечены в ничтожно малых количествах. Такая неравномерность седиментации глин объясняется резкими изменениями тектонической активности в прогибе и прилегающих частях суши в период формирования осадков той или иной свиты.

Максимальные мощности глинистых пластов зафиксированы в дашавской свите Крукеничской впадины - от 6 до 30 м, где они разделяют газоносные линзы песчаников и являются хорошими флюидоупорами. В других свитах глины встречаются в виде небольших по мощности слоев и слоев (от миллиметров до 20-30 см) в чередовании с песчаниками, алевролитами и другими породами. Примесь в глинах псаммитового и алевроитового материала варьирует в больших пределах. Так, содержание фракции меньше 0,01 мм в косовских глинах изменяется в пределах от 65 до 95%, а фракции менее 0,001 мм достигают 40%; в глинах воротыщенской серии оно соответственно в 2 раза меньше. Глины моласс формировались в разных фациально-геохимических условиях: морских, лагунных, континентальных и представлены (во фракции менее 0,001 мм) полиминеральным составом, в котором постоянно

во всех свитах доминирует гидрослюда. На этом фоне важно отметить, что, независимо от фациальной принадлежности, глауконит в песчаниках, алевритах и частично в глинах встречается по всему разрезу.

Химический состав дисперсных глинистых минералов (таблица) указывает на заметные колебания в содержании окисного железа, алюминия, магния. Весьма характерно повышенное содержание K_2O , чаще всего более 4%, а в ряде случаев достигает 5-7%. Наряду с этим крайние колебания содержания Na_2O находятся в пределах 0,22-1,56%. Минимальные количества K_2O - 2-3%, но и в этих случаях содержание Na_2O не превышает 0,5-1%. Эти данные характерны для гидрослюды. Окисное железо в большинстве случаев преобладает над закисным, достигая в глинах стебникской красноцветной свиты 11,54%. Это связано с наличием в глинах свободных частичек гематита и железистого хлорита. Исключения составляют глины верхнего тортона юго-восточной части прогиба, в которых преобладает закисное железо, что можно объяснить наличием среди глин большого количества растительной органики.

Пересчет химического состава на минеральный показал, что глины неогеновых моласс Предкарпатья характеризуются следующим комплексом минералов: гидрослюда, хлорит, монтмориллонит, неупорядоченные смешанослойные сростки гидрослюды и монтмориллонита, каолинит. Мономинеральные глины определены только в тех случаях, когда они приурочены к туфогенным горизонтам. Так, в северо-западной части внешней зоны прогиба нижнесарматские отложения содержат ряд тонких прослоев пепловых туфов, хорошо прослеживающихся на каротажных диаграммах по низким сопротивлениям (меньше 0,1 Ом/м). Прослеживая эти прослои в разных скважинах на разных глубинах, И.В. Леськив [8] показал, что на глубинах ниже 1900 м низкоомные туфовые прослои постепенно исчезают и переходят в монтмориллонитовые глины, имеющие такое же сопротивление, как и полиминеральные (3,3-4,0 Ом/м).

Типичные монтмориллонитовые глины по известным причинам почти никогда не обнаруживаются в керновом материале. Они описаны Д.П. Бобровником [2] из района Красне, где обнажаются гельветские пепловые туфы, а также из марганцовистых мергелей района Бурштын.

Геохимические преобразования вулканических пепловых туфов в молассах еще недостаточно хорошо изучены. В щелочных известковых фациях юго-восточной части прогиба (нижний тортон) туфы часто полностью преобразованы в монтмориллонит, особенно в глинистых прослоях среди мергелей и известняков. В слабощелочной среде галогенной фации (гипсо-ангидритовый горизонт) в нерастворимом остатке глинистых пород нами были обнаружены обломки вулканического стекла с показателем преломления 1,492. Следовательно, здесь процессы монтмориллонитизации туфов проходят более медленно.

Химический состав глин фракции меньше 0,001 мм молассовых отложений Предкарпатья

№ образца	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	H ₂ O ⁻	H ₂ O ⁺	P ₂ O ₅
0-3/1802 (Pln)	53,3	0,79	16,6	4,64	4,22	0,05	0,42	2,11	5,58	0,42	4,27	8,01	0,01
Д-5/3078 (Pln)	50,64	0,83	17,54	4,07	6,35	0,07	0,65	3,06	5,30	1,34	3,64	7,0	0,02
У-44/50 (Vrt)	49,65	0,87	22,23	4,83	1,29	Следы	0,53	3,06	5,71	0,17	3,93	7,24	0,01
Б-1015/120 (Vrt)	55,02	0,56	17,76	3,37	4,01	"	0,31	3,02	5,75	0,38	3,17	6,84	Следы
ЮС-1/1700 (Stb)	52,09	0,58	17,93	7,24	1,36	0,04	0,37	2,87	3,86	0,22	6,43	6,57	"
ЮС-1/2164 (Stb)	52,23	0,73	18,97	5,43	1,51	0,03	0,32	2,88	5,43	0,35	5,13	6,48	"
ЮС-1/1125 (Bal)	51,42	0,57	18,65	6,78	1,14	0,03	0,46	3,27	4,19	0,38	7,26	6,36	"
11/1 (Bal)	51,91	0,44	20,65	1,38	4,51	Следы	0,78	3,42	5,15	1,24	5,13	5,48	"
ЮС-1/690 (Bog)	51,71	0,65	15,76	8,25	1,0	0,05	0,5	3,31	4,32	0,22	7,33	6,60	"
К-3 (Bog)	51,62	0,62	18,64	1,70	4,33	0,06	0,81	2,84	3,65	0,83	8,25	7,13	-
КИ-22/285а (Kos)	51,39	0,53	15,63	4,34	4,43	0,01	3,60	2,90	6,23	0,37	8,94	1,04	Следы
С-1/30 (Kos)	53,78	0,51	19,38	0,53	4,48	-	0,45	3,05	4,51	0,54	8,16	6,97	-
Х-29/2852 (Dasch)	59,73	0,77	16,64	3,54	6,90	0,07	0,48	2,50	4,04	1,04	3,05	0,74	-
П-33/2300 (Dasch)	52,32	0,48	19,60	4,63	1,80	Следы	1,29	2,89	4,09	0,30	5,98	6,94	-

В нейтральных условиях морских фаций нижнего сармата до глубин 2000 м среди песчано-глинистых пород сохраняются туфовые прослои, очень слабо затронутые процессами вторичных изменений. Геохимическая среда для образования монтмориллонита, вероятно, противоположна среде, в которой происходит образование каолинита. Это подтверждается превращением кислых туфов в каолинит в неогеновых молассах Закарпатья, тогда как в Предкарпатских неогеновых отложениях процессы каолинизации туфов не отмечены.

Результаты дифрактометрического анализа глин подтверждают приведенный выше их полиминеральный состав. На большинстве дифрактограмм рефлексы гидрослюда ($10,1; 9,9 \text{ \AA}$) в несколько раз интенсивнее хлорита и каолинита. По данным Ю.А.Русько [10], это обстоятельство указывает на то, что последние два минерала находятся в данной смеси в небольших количествах. Базальные рефлексы гидрослюда $10,1; 9,9; 4,9; 3,8 \text{ \AA}$ постоянно присутствуют на всех дифрактограммах. Рефлексы $10,0 \text{ \AA}$ в образцах глин галогенных отложений (рис. 1) четкий, симметричный, в глинах морских (рис. 2) и континентальных фаций чаще всего диффузный, смещается к $11,0-13,6 \text{ \AA}$, что обусловлено наличием в глинах смешанослойных неупорядоченных сростков $\Gamma + M$. При насыщении этиленгликолем глины часто характеризуются интенсивным разбуханием, рефлекс $10,0 \text{ \AA}$ смещается до $16,3 \text{ \AA}$.

На всех изученных дифрактограммах отмечаются целочисленные рефлексы хлорита $13,8; 14,0; 7,0; 4,7$ и $3,50 \text{ \AA}$, свидетельствующие о его стабильности среди молассовых глин и хорошей окристаллизованности. Следует отметить, что рефлекс $7,0 \text{ \AA}$ постоянно более интенсивный, чем $14,0 \text{ \AA}$, указывающий на преобладание железистого хлорита (лептохлорита).

Известно, что рефлексы хлорита и каолинита совпадают. При прокаливании до 600°C рефлекс $7,0 \text{ \AA}$ во всех случаях исчезал, а $13,8 \text{ \AA}$ становился более интенсивным, что указывает на то, что железистые хлориты ($7,0 \text{ \AA}$) при этих условиях разлагаются. П.М.Билонижка [1] путем растворения фракции в HCl (1 : 1) установил незначительное присутствие каолинита в глинах нижнего миоцена. Нами каолинит определен под электронным микроскопом.

О малом количестве каолинита в молассах свидетельствует также химический анализ образцов. Из таблицы видно, что ни в одном случае Al_2O_3 не превышает 23%; SiO_2 обычно больше 50%, что также не характерно для каолинита.

Наряду с хлоритом и гидрослюдой повсеместно отмечаются смешанослойные сростки $\Gamma + M$, которые хорошо фиксируются диффузными рефлексами от $10,0$ до $16,3 \text{ \AA}$, при нагревании до 600°C они снижаются до $10,0 \text{ \AA}$.

По составу глинистых минералов весь разрез неогеновых моласс условно можно разделить на три стадияльно-фациальные толщи.

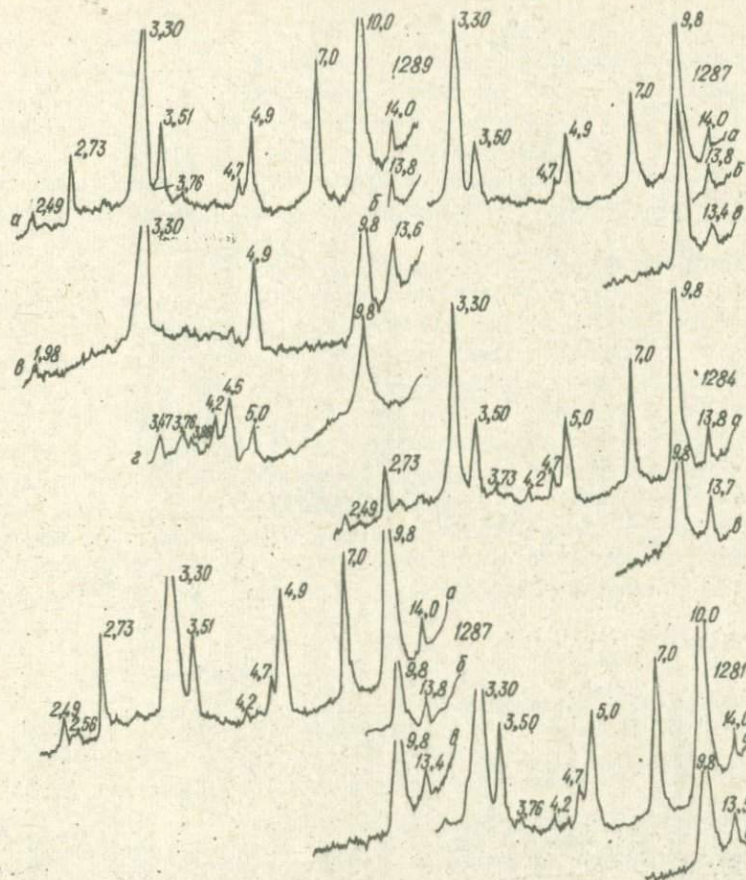


Рис. 1. Дифрактограммы глин галогенных пород нижневоротыщенской свиты (бурдигал) площади Марково-Россольская: а - воздушно-сухой; б - насыщенный этиленгликолем; в - обработанный HCl . Преобладающие минералы - гидрослюда, хлорит.

Первая охватывает глинистую поляничскую свиту нижнего миоцена. В зависимости от поступления материала с коры выветривания и геохимических условий седиментации в разных местах этой свиты формировались следующие ассоциации глинистых минералов: 1) гидрослюда, неупорядоченные смешанослойные сростки $G+M$; 2) хлорит, гидрослюда, примесь каолинита; 3) хлорит, гидрослюда, неупорядоченные смешанослойные образования. Многообразие глинистых минералов в толще пород, претерпевшей погружение на глубины до 4000 м, можно объяснить отрицательным влиянием нефтяных битумов на эволюцию минералов, а также молодым возрастом осад-

род - глины, алевролитов, песчаников. Общей характерной чертой для этой толщи пород являются весьма устойчивые ассоциации глинистых минералов: 1) гидрослюда, хлорит, небольшая примесь неупорядоченных смешанослойных оростков $\Gamma+M$; 2) гидрослюда, железистый хлорит. На всех дифрактограммах хорошо выражены четкие симметричные рефлексы гидрослюда и хлорита. Эти данные подтверждают представление о том, что в процессе оседления бассейна и переходе к лагунным фациям наблюдается некоторое изменение состава глинистых минералов, связанное с формированием разбухающих хлоритов [6, 147].

Третья стадияльно-фациальная толща - отложения тортона и нижнего сармата. В этой сероцветной толще определены такие ассоциации глинистых минералов: 1) гидрослюда, неупорядоченные смешанослойные оростки $\Gamma+M$, небольшая примесь каолинита; 2) неупорядоченные смешанослойные оростки $\Gamma+M$, хлорит, гидрослюда; 3) монтмориллонит, хлорит, гидрослюда [47].

Таким образом, ассоциация и парагенезис глинистых, карбонатных, рудных и других минералов в карбонатно-глинистых отложениях моласс Предкарпатского прогиба свидетельствуют о сложной гидрохимической истории бассейна, неоднократной смене климата, солености вод, притоке пресных вод и частых изменениях геохимических условий в осадках. Основой всех этих изменений является активная тектоническая перестройка фундамента прогиба и прилегающих областей суши, определившая седиментацию в бассейне.

Л и т е р а т у р а

1. Билоника П.М. Некоторые особенности минерального состава глинисто-молассовых отложений Прикарпатья. - В кн.: Вопросы литологии и петрографии. Львов, 1973, кн.2, с.113-119.
2. Бобровник Д.П. Минералы меди в миоценовых отложениях Предкарпатья. - В кн.: Вопросы минералогии осадочных образований. Л., 1954, кн.1, с.49-56.
3. Гуржий Д.В. Литология и условия образования неогеновых моласс Предкарпатского прогиба. Автореф. докт. дис., Львов, 1974. 32 с.
4. Гуржий Д.В. Литология моласс Предкарпатья. К., Наук. думка, 1969. 202 с.
5. Гуценко И.И. Состав молодых континентальных вулканических толщ и условия выноса группы железа. - В кн.: Вулканогенно-осадочные формации и полезные ископаемые. М., 1965, с.63-69.
6. Карпова Г.В. Глинистые минералы и их эволюция в терригенных отложениях. М., Недра, 1972, 172 с.
7. Лазаренко С.К., Габинет М.П., Слишко Е.П. Минералогия осадочных утворень Прикарпаття. Вид-во Львів. ун-ту, 1962. 481 с.
8. Леськив И.В. О природе вторичных преобразований низкоомных прослоев в нижнесарматских отложениях внешней зоны Предкарпатского прогиба. - Геология и геохимия горячих ископаемых, 1974, № 37, с.63-65.
9. Пишванова Л.С. Маркирующие горизонты планктонных фораминифер в миоценовых отложениях Предкарпатского прогиба. - В кн.: Стратиграфия, литология и палеонтология нефтегазоносных районов Украины. М., 1959, с.3-9.
10. Русько Ю.А. О природе монотермита. - Мин. сб. Львов. геол. о-ва, 1961, № 15, с.47-55.
11. Страхов Н.М. К познанию подволного вулканогенно-осадочного породообразования. - В кн.: Вулканогенно-осадочные формации и полезные ископаемые. М., 1965, с.11-23.

12. Страхов П.М. Типы литогенеза и их эволюция в истории Земли. М., Гостоптехиздат, 1963. 536 с.
13. Чалый В.Н. Новые данные о составе пород и калиеносности вортыщенских отложений северо-западной части Предкарпатского прогиба. - Геология и геохимия горючих ископаемых, 1974, № 39, с.44-46.
14. Шутов В.Д. Минеральные парагенезы граувакковых комплексов. М., Наука, 1975. 110 с.

УДК 553.6(477.8)

А.Н.Денисович, С.Т.Зелизна, В.Б.Корна

НАКОПЛЕНИЕ СТРОНЦИЯ В ПРЕДКАРПАТСКОМ СЕРОНОСНОМ БАСЕЙНЕ НА СТАДИИ СЕДИМЕНТОГЕНЕЗА

В Предкарпатском сероносном бассейне с точки зрения стронциеносности, как и сероносности, наибольший интерес представляют сульфатно-карбонатные отложения неогена. На примере карбонатных отложений Восточно-Европейской и Северо-Американской платформ установлено, что на протяжении геологической истории концентрация стронция возрастает от докембрия к кайнозой. Особенно резкий рост содержания стронция наблюдается с мезозоя [2, 12]. В связи с этим исследование распределения стронция и условий его накопления в тортоносных отложениях Предкарпатского сероносного бассейна заслуживает внимания.

Стронций может накапливаться различным путем: хемогенным, биохемогенным и сорбционным.

Обязательными для морских хемогенных формаций являются карбонатные породы, которые начинают первыми выпадать в осадок как наименее растворимые. В Предкарпатском сероносном бассейне карбонатные породы представлены литотамниевыми, детритусовыми и хемогенными известняками. В период садки карбонатов накопление стронция шло в основном биогенным путем. В золе литотамниевых водорослей установлено содержание окиси стронция 0,252% [20]. Литотамниевые водоросли, по-видимому, обладают способностью избирательно концентрировать стронций из морских вод. Он аккумулируется не только флорой, но и фауной. Большое значение при этом имеет минералогический состав скелета организмов. Стронций накапливается преимущественно в твердых частях организмов, а не в мягких тканях. Некоторые простейшие (*Acantharia*) строят свой скелет из сульфата стронция с небольшой примесью барита. После смерти организма раковинка опускается на дно и вследствие ненасыщенности морской воды celestином микрокристаллы $SrSO_4$ быстро разрушаются и растворяются. Большинство морских беспозвоночных строят свои раковины из карбоната кальция, но одни из них на построение своего скелета используют кальцит, другие же - арагонит. Встречаются также раковины со смешанным кальцито-арагонитовым скелетом.

В равных условиях арагонит допускает в свою решетку в 6 раз больше стронция, чем кальцит [21]. Замена в $CaCO_3$ значительного количества меньших ионов кальция Ca^{2+} большими ионами Sr^{2+} приводит к увеличению

координационного числа от 6 до 9 и, следовательно, к переходу структуры кальцита в структуру арагонита. По мнению Трумена [12], отложение карбоната кальция в форме кальцита или арагонита зависит от наличия или отсутствия в среде стронция. Влияние стронция, как и рубидия и магния на выпадение арагонита из растворов углекислого кальция, установил Меррей [12]. Присутствие любого из этих трех элементов в значительной степени интенсифицирует образование арагонита по сравнению с кальцитом. Эти данные натолкнули Турекьяна и Калпа [12] на мысль, что рост содержания стронция в морских водах стимулировал преобладание арагонитосодержащих морских организмов над кальцитосодержащими. Таким образом, арагонит является осадителем стронция и способствует его биохемогенному накоплению. В Предкарпатье в литотамниевых известняках некоторые виды *Lamella branchiata* и *Brachiopoda* имеют арагонитовый скелет. Это дает основание полагать, что на территории Предкарпатского сероносного бассейна в нижнем тортоне накопление стронция было преимущественно биохемогенным.

Химическое осаждение стронция из морских вод возможно только при определенных условиях, которым отвечают эвапоритовые бассейны. Стронций считается типичным элементом галогенеза, что отмечалось рядом исследователей [7, 10, 20]. Галогенные отложения Предкарпатья относятся к формациям, возникшим в крупных заливах закрытого типа [10]. Обогащенная стронцием тирасская галогенная формация отличается неполнотой галогенного процесса, остановившегося на сульфатной стадии.

После осаждения нижнетортонских отложений при дальнейшем ослоблении солеродного бассейна начал выпадать в осадок сульфат кальция. Обычно это бывает в регрессивную фазу, но в редких, единичных случаях, как в Предкарпатском бассейне, — в трансгрессивную [3, 6].

Вопрос о том, в виде гипса или ангидрита происходит осаждение сульфата кальция, долгое время оставался дискуссионным. Соответственно этому трудно было судить о том, совместно с каким сульфатным минералом хемогенно осаждаются стронций. Работами Конли и Банди [5], изучавших механизм образования гипса, установлено, что перичное осаждение ангидрита из морской воды при температурах, существующих в испаряющихся водоемах, невозможно. Образованию ядер кристаллизации ангидрита в поле его устойчивости препятствует кристаллизация метастабильного гипса. Присутствующие в морской воде активизирующие вещества вызывают очень быстрое превращение кристалликов ангидрита в гипс, причем превращение ангидрита в гипс продолжается до достижения рассолом морской воды солёности 20% [5]. Макдональд [16] приводит температуру осаждения ангидрита из испаряющихся морских бассейнов с концентрированными растворами солей 7°C.

По данным, приведенным в обширном графическом материале, составленном рядом авторов [3, 14, 17, 22], по растворимости сульфатов кальция

(гипса и ангидрита) в растворах солей в процессе их испарения осаждение гипса начинается тогда, когда соленость раствора в результате испарения увеличится примерно в 3,5 раза по сравнению с нормальной концентрацией. Исходя из этого, Конли и Банди [15] делают вывод о том, что ангидрит образуется из гипса при достаточно длительном погребении, когда гипс испытывает воздействие повышенных температур и давления покрывающих пород. Но следует иметь в виду, что в галогенных формациях является обязательной унаследованность, являющаяся следствием стадийности галогенного осадкообразования, а также того факта, что в начале садки того или иного компонента он никогда не выводится полностью из раствора. При накоплении унаследованных элементов они обычно сохраняют ту минералогическую форму, в которой они стали впервые в истории водоема выделяться в твердую фазу [10]. Примером устойчивого сохранения своей фазы является целестин.

В осолоняющихся морских водоемах концентрация стронция непрерывно растет и, наконец, достигается точка насыщения, при которой начинается химическое осаждение стронция. Образуется самостоятельная стронциевая твердая фаза - целестин, примешивающаяся к основным солевым фазам галогенных пород. Миллер и Пухельт [19] пришли к выводу, что целестин начинает осаждаться после испарения примерно 1/4 первоначального объема морской воды. Именно этим объясняется парагенезис целестина и карбоната кальция, или целестина, карбоната и сульфата кальция, характерный для первичных отложений целестина [18]. При дальнейшем осолонении бассейна осаждение стронция в форме целестина вместе с гипсом продолжается, но содержание его в образующихся сульфатных осадках уменьшается. Н.И. Страховым и И.Д. Борнеман-Старинкевич [17], А.П. Виноградовым и Т.Ф. Боровик-Романовой [7] установлено, что при смене карбонатной стадии осадконакопления сульфатной должен обязательно выразиться горизонт стронциевого обогащения. Такой горизонт прослеживается по всему Предкарпатскому сероносному бассейну на контакте литотамниевых известняков с гипсами.

Садка сульфатов в Предкарпатском сероносном бассейне сменяется садкой карбонатов. В 1968 г. В.Ф. Полкуновым, А.С. Соколовым и А.Г. Трухачевой [8] была высказана мысль о наличии в Предкарпатском сероносном бассейне двух разновидностей известняков: первичных морских неосерненных ратинских известняков и вторичных, метасоматических по гипсам, как правило, сероносных. Если действительно первичные и вторичные постосульфатные известняки реально существуют, то на контакте между ними должен располагаться второй горизонт стронциевого обогащения, соответствующий смене сульфатной стадии осадконакопления карбонатной [10].

Второй горизонт стронциевого обогащения действительно прослеживается на территории Предкарпатского сероносного бассейна. На Подороженском серном месторождении в траншее № 1 на контакте сероносных известняков с бессерными первичными известняками наблюдается целестиновый прослой

мощностью 5-6 см. Рядом скважин второй горизонт стронциевого обогащения выявлен в Предкарпатской сероносной полосе за пределами серных месторождений. Скважины вскрывают его на контакте гипсов с покрывающими их первичными ратинскими известняками (таблица).

Второй горизонт стронциевого обогащения, прослеженный скважинами в сероносной полосе Предкарпатья

Номер скважины	Глубина отбора проб, м	Место нахождения скважины	Литологическая характеристика	Содержание стронция*
9	28,0	с.Перевозец, 1,5 км	Известняк	0,047
9	31,6	к.-з. церкви	Гипс	1,18
13	37,9	с.Павлиновка,	Известняк	2,56
13	38,0	0,25 км в.-ю.-в. окраины	Гипс	2,36
13	43,0	Там же	Гипс	1,18
16	44,8	с.Выгода, у дороги	Известняк	3,54
16	48,2	Галич-Дорогов	Гипс	0,112
24	57,2	с.Викторов, Галичский	Известняк	3,54
24	57,5	р-н	Гипс	0,236
25	45,5	с.Викторов, 0,25 км	Известняк	0,07
25	45,8	к.-з. южной церкви	Гипс	0,023
25	50,0	Там же	Гипс	3,54
35	61,2	с.Медья, Галичский	Известняк	0,07
35	66,0	р-н	Гипс	0,35
54	188,9	г.Ивано-Франковск,	Известняк	0,094
54	189,5	южная окраина	Гипс	0,59
58	113,2	с.Черниев, южная	Известняк	0,094
58	115,0	окраина	Гипс	0,94
64	100,0	с.Тяжев, Галичский р-н	Известняк	0,07
64	105,0	Там же	Гипс	0,35
68	99,2	с.Верх. Угринов,	Известняк	0,118
68	100,5	севернее Ив.-Франковска	Гипс	0,236
71	54,3	с.Павловка, 0,45 км	Известняк	0,07
71	60,0	с.-в. церкви	Гипс	0,35
74	92,5	с.Креховцы, южнее	Известняк	0,023
74	95,0	Ивано-Франковска	Гипс	0,118
84	218,0	с.Старый Лисец	Известняк	0,059
84	219,5	Там же	Гипс	0,236
97	233,6	с.Рибное, Ивано-	Известняк	2,36
97	240,0	Франковский р-н	Гипс	0,35
101	27,8	с.Подпечеры, Тысьме-	Известняк	1,18
101	28,1	няцкий р-н	Гипс	0,059
104	33,5	с.Узин	Известняк	0,094
104	34,1	Там же	Гипс	0,236
113	101,0	с.Надорожное,	Известняк	0,094
113	101,1	р-н Хрустов	Гипс	0,70

* Содержание стронция, выраженное в форме $StrO$, приводится по данным полукольцевого спектрального анализа.

Таким образом, в Предкарпатском сероносном бассейне фактическими материалами подтверждается наличие второго надсоленосного интервала стронциенакопления PO_4 , возникающего при смене сульфатных осадков карбонатными, т.е. на фоне постепенного рассоления бассейна, имеющего связь с открытым морем. Наличие второго надсоленосного горизонта стронциевого обогащения имеет большое значение для диагностики известняков

тираской свиты в Предкарпатском сероносном бассейне. Если раньше представлялась возможность определения первичных и вторичных известняков в основном только при помощи изотопного анализа, то присутствие повышенного количества целестина, хорошо заметного невооруженным глазом, может решать вопрос о наличии маломощного горизонта первично-морских известняков. При малых абсолютных содержаниях стронция можно применять полуквантитативный спектральный анализ. Поэтому при поисках и разведке серных месторождений следует уделять особое внимание повышенной целестиновой минерализации в верхней части карбонатных отложений, по которой можно проводить границу между морскими бессерными и вторичными сероносными известняками.

В процессе седиментогенеза в Предкарпатском сероносном бассейне стронций осаждался из растворов преимущественно в форме целестина. Если учесть довольно широкое развитие в разрезе бассейна карбонатных отложений и принять во внимание величины произведений растворимости сульфата и карбоната стронция (п.р. $StrSO_4 = 8,2 \cdot 10^{-7}$, п.р. $StrCO_3 = 1,1 \cdot 10^{-10}$), то преобладание целестина над стронцианитом вызывает некоторое недоумение. Все же это кажущееся противоречие можно объяснить присутствием в области осадконакопления свободной углекислоты, способной переводить образующийся стронцианит в хорошо растворимый $Str(HCO_3)_2$.

Необходимо отметить, что стронций поступает в осадки также благодаря его сорбции гелевидными, главным образом, глинистыми частицами. Судя по экспериментальным данным В.И. Спицина и В.В. Громова [9], стронций легче всего сорбируется монтмориллонитом; затем последовательно располагаются галлуазит, каолинит, дикцит. Н.М. Депенко, изучавшая вещественный состав глин Роздольского месторождения самородной серы, отмечает отсутствие стронция (и бария) в прослойках бентонитовых глин и наличие этих элементов в покрывающих глинах [4].

Касаясь форм накопления стронция в Предкарпатском сероносном бассейне, можно выделить следующие: собственно стронциевые минералы в виде отдельных кристалликов и их агрегатов; механические микровключения стронциевых минералов внутри кристаллов иных минералов (сульфатов, карбонатов); изоморфные примеси Str^{2+} в кристаллической решетке иных минералов (сульфатов, карбонатов); сорбированные катионы Str^{2+} в отрицательно заряженных коллоидах (глинах).

Преобладающая масса стронция накапливалась в форме самостоятельных минералов - целестина, реже - стронцианита. В форме изоморфной примеси стронций входит в кристаллическую решетку сульфата и карбоната кальция, замещая в них кальций. Благодаря изоструктурности стронцианита с арагонитом, а целестина с ангидритом, стронцием, как правило, обогащаются арагонит и ангидрит.

В процессе дальнейших постседиментационных изменений пород, слагающих разрез серных месторождений Предкарпатья, происходит перераспределение, а также дополнительный привнос стронция.

Л и т е р а т у р а

1. Виноградов А. П., Боровик-Романова Т. Ф. К геохимии стронция. - Докл. АН СССР, 1946, 46, № 5, с. 211-214.
2. Виноградов А. П., Ронов А. Б., Ратынский В. М. Изменение химического состава карбонатных пород Русской платформы. - Изв. АН СССР, Сер. геол., 1952, № 1, с. 33-50.
3. Явлов О. С. Краткий очерк развития Восточных Карпат и сопредельных областей. - Тр. Львов. геол. о-ва, вып. 3, 1953, с. 38-53.
4. Даченко Н. М. Вещественный состав и классификация глин Роздольского месторождения. - В кн.: Геология месторождений самородной серы. М., 1969, с. 164-178.
5. Дегенс Э. Геохимия осадочных образований. М., Мир, 1967. 289 с.
6. Кудряв Л. Н. Гипс верхнего тортона юго-западной окраины Русской платформы. - Науч. зап. Львов. ун-та. Сер. геол., 1935, т. 34, с. 129-161.
7. Миропольский Л. М. К генезису целестины в пермских отложениях окрестностей Казани. - Уч. зап. Казан. ун-та, 1926, т. 2, с. 19-39.
8. Полкунов В. Ф., Соколов А. С., Трухачева А. Г. Типы и условия образования серных руд Подороженского месторождения. - Тр. Казан. геол. ун-та, 1968, вып. 20, с. 24-46.
9. Спицын В. И., Громов В. В. Поглощение радиостронция некоторыми минералами почвы и грунтов. - Почвоведение, 1959, № 2, с. 12-20.
10. Страхов Н. М. Основы теории литогенеза. В 3-х томах. Т. 3. М., Изд-во АН СССР, 1962. 550 с.
11. Страхов Н. М., Борнеман-Старынкевич И. Д. О стронции, боре и броме в породах нижнесарматской галогенной толщи Башкирского Приуралья. - В кн.: Вопросы минералогии, геохимии и петрографии. М., 1946, с. 48-64.
12. Турекьян К. К., Калп Д. Ш. Геохимия стронция. - В кн.: Геохимия редких элементов. М., 1959, с. 180-231.
13. D'Ans J., Bretschneider D., Erich H., Freund H. E. Untersuchungen über die Calcium sulfats, Kalk u. -Steinssalz, 1955, 1, S. 282-299.
14. Breitsch O. Entstehung der Schichtung in rhythmisch geschichteten Evaporiten. - Geol. Rdsch., 1962, 52, H. 1, S. 164-172.
15. Conley R. F., Bundy W. M. Mechanism of gypsumification. - Geochim. et cosmochim. acts, 1958, 15, p. 78-94.
16. Mac-Donald G. J. F. Anhydrite-Gypsum Equilibrium Relations. - Amer. J. Sci., 1953, 151, p. 151-173.
17. Madgin W. M., Swales D. A. Solubilities in the system $CaSO_4 - HCl - H_2O$ at 25° and 35°. - J. Appl. Chem., 1956, 6, p. 422-431.
18. Müller G. Zur Geochemie des Strontiums in ozeanen Evaporiten unter besonderer Berücksichtigung der sedimentären Coelestinlagerstätten von Hemmelte-West (Süd-Oldenburg). - Geologie, 1962, N 35, S. 97-112.
19. Müller G., Puchelt H. Die Bildung von Coelestin ($SrSO_4$) aus Meerwasser. - Naturwissenschaften, 1961, 48, S. 221-248.
20. Noll W. Geochemie des Strontiums; mit Bemerkungen zur Geochemie des Bariums. - Chem. Erde, 1934, H. 8, S. 507-600.
21. Oxburgh U. M., Segnit R. F., Holland H. D. Coprecipitation of strontium with calcium carbonate from aqueous solutions. Program-Issue, GSA-Meeting, Pittsburgh, 1959, 95-A, p. 1653-1674.
22. Posnjak E. Deposition of calcium sulfate from Sea Water. - Amer. J. Sci., 1940, 238, N 8, p. 238-254.

Т.И.Добровольская, З.Д.Сапронова, Т.В.Радионова

ГЕОХИМИЯ ПОЗДНЕКРЫСКОЙ КОРЫ ВЫВЕТРИВАНИЯ ГОРНОГО КРЫМА

Кора выветривания является важнейшим источником материала для образования осадочных пород, поэтому изучение процесса выноса и накопления элементов в коре имеет первостепенное значение для выяснения условий образования различных полезных ископаемых, в том числе и бокситов. Нахождение бокситов в пределах северного борта Юго-Западного синклинали Горного Крыма среди верхнеюрских карбонатных отложений дало возможность предполагать наличие позднекрыской коры выветривания [2].

Впоследствии локальные поля развития коры выветривания были обнаружены авторами на восточном склоне г.Базма в 500 м от бокситопоявления, а также геологами Крымской комплексной геологоразведочной экспедиции при проведении поискового бурения на бокситы в пределах Симферопольского, Качинского и Балаклавского поднятий (рис. 1). В зависимости от литологического состава исходных пород и степени сохранности профили коры выветривания различны.

В пределах Симферопольского поднятия кора выветривания приурочена, главным образом, к центральной части его и развита на метаморфических сланцах (скв. 3, гл.268,9 м; скв.4, гл.311 м; скв.9, гл.274 м; скв.101, гл.261 м; скв.105, гл.230 м). Мощность коры выветривания колеблется от 2,4 до 34,7 м. Она представлена зеленовато-серой гидрослюдистой глиной, иногда сохраняющей первичную сланцеватую текстуру, с низким содержанием глинозема 17,39-23,12% и высоким - кремнезема 31,36-42,42%, с примесью каолинита и хлорита. Более полный разрез коры выветривания вскрыт скважиной 101, в котором по совокупности термического, минералогического, химического анализов и электронной микроскопии можно выделить три зоны (рис. 2):

1. Нижняя (интервал 275,5-292 м) - свежие альбит-кварц-карбонат-эпидот-актинолит-серицитовые сланцы с гранолепидобластовой структурой, сланцеватой текстурой. Состав сланцев неоднородный. В отдельных прослоях преобладает кварц, кальцит или сидерит, реже эпидот и серицит.

2. Средняя (интервал 265,4-275,5 м) - порода сильно разрушена, пиритизирована, кварц-альбит-хлоритового состава. Структура фибробластовая. Текстура всей породы крайне беспорядочная. Здесь значительно преобладает кварц, альбит, эпидот, актинолит и хлорит превращены в гидрослюдисто-каолинитовую массу. Реже встречаются зерна вторичного карбоната, много мелкоконтрастных лейкоксенизированных титанистых минералов. Переход от нижней зоны к средней постепенный.

3. Верхняя зона (интервал 261,4-265,4 м) представлена зеленой хлорит-каолинито-гидрослюдистой глиной с реликтовой сланцеватой текстурой. Во всей массе породы много лейкоксена и хлопьевидных образований микро-



Рис. 1. Схема распространения позднеюрской коры выветривания в Горном Крыму. Отложения: 1 - плиоцен-меловые; 2 - верхнеюрские; 3 - среднеюрские; 4 - нижнеюрские-верхнетриасовые; 5 - магматические породы; 6 - стратиграфические границы; 7 - разрывные нарушения, установленные и предполагаемые; 8 - бокситопоявление Басман-Кермен; 9 - кора выветривания, развитая на породах: а - среднеюрских осадочных; б - магматических; в - рифей-палеозойских метаморфических; 10 - скважины и их номер; 11 - обнажения;

вернистого карбоната. Гидроокислы железа представлены тонкодисперсным гетитом, распределенным в виде хлопьевидных сгустков, или обогащают отдельные прослои.

На кривых нагревания глинистой фракции ($< 0,001$) наблюдаются эндотермические эффекты при температуре $80-95$ и $555-575^{\circ}\text{C}$ и экзотермические при $890-930^{\circ}\text{C}$, подтверждающие наличие каолинита. В более низких горизонтах при переходе к средней зоне на кривых нагревания появляются эндотермические эффекты при температуре 630°C , что связано с примесью хлоритов и гидрослюдастых минералов.

На электронных снимках преобладают скопления из изометрических частиц, среди которых наблюдаются близкие по облику к гексагональным (каолинит), а также удлиненные пластинки с угловатыми четкими контурами (гидрослюда и хлорит). На рентгенограммах базальные рефлексы с межплоскостными расстояниями $7,1$; $3,55$; $2,87 \text{ \AA}$ (каолинит), которые не изменяются при насыщении этиленгликолем. Алевропесчаная примесь в породе представлена корродированным кварцем, лейкоксенизированным ильменитом, анатазом, брукитом, реже эпидотом, пиритом и др. Самая верхняя часть коры выветривания обогащена кластическим кварцем и полевым шпатом.

Все выделенные зоны отличаются по химическому составу (табл. 1). Кроме процентного содержания, концентрации компонентов выражены в г/см^3 , что позволяет более обоснованно с учетом объемного веса определить вынос и накопление элементов по разрезу [3].

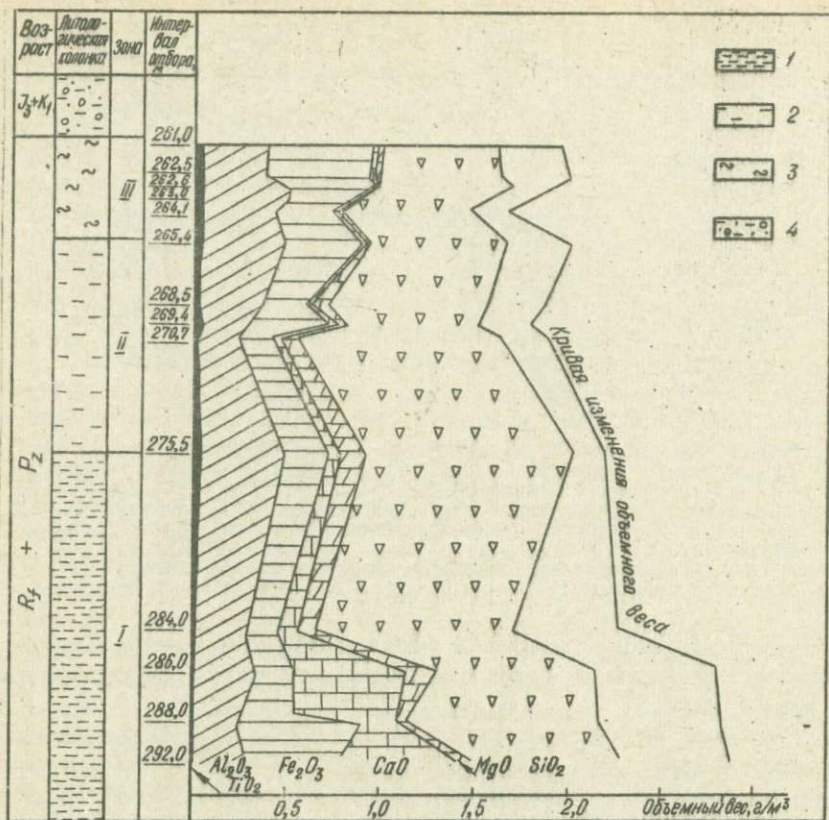


Рис. 2. Профиль коры выветривания на эпидот-хлорит-серицитовых сланцах по скв. 101; зоны: 1 - нижняя; 2 - средняя; 3 - верхняя; 4 - пестроцветные отложения.

По поведению кривых изменения содержания абсолютных масс элементов можно заметить следующую закономерность: вверх по разрезу уменьшается содержание кремнезема, из верхней зоны его вынесено от 18 до 35%, в основном при разрушении алюмосиликатов и частично кварца; почти полностью вынесены MgO , CaO , Na_2O и K_2O , что обусловлено разрушением силикатов; содержание MgO и CaO в верхней зоне уменьшается на 75-85%, а Na_2O и K_2O - на 85-95%. Неравномерное распределение кальция и железа в нижней зоне связано с преобладанием кальцита и сидерита в отдельных прослоях сланцев.

В связи с разрушением карбонатов содержание кальция и железа в средней зоне уменьшается, а в верхней зоне Fe_2O_3 накапливается и увеличивается по сравнению с нижними горизонтами средней зоны в 2,5-3 раза.

Таблица I

Химический состав и объемный вес метаморфических сланцев
и коры выветривания по скв. 101. (Аналитик О. О. Зюнова)

Интервал отбора проб, м	Объемный вес, г/см ³	% содержание								Л.п.п. 46,0·10 ⁻⁴
		SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO			
261,0	1,95	81,36	1,66	17,39	28,42	1,92	1,95	19,06	65	
		0,611	0,032	0,339	0,554	0,037	0,038	0,371		
262,5	1,99	33,88	1,90	16,68	28,42	1,28	1,61	14,14	58	
		0,674	0,037	0,331	0,565	0,025	0,032	0,233		
262,6	1,95	37,50	2,50	23,52	23,0	-	-	11,42	112	
		0,781	0,048	0,458	0,448			0,223		
263,0	1,99	36,47	2,15	22,75	17,28	0,71	0,94	10,50	102	
		0,727	0,042	0,452	0,343	0,014	0,018	0,208		
264,1	1,66	42,42	2,40	23,12	18,35	0,96	1,04	10,58	98	
		0,704	0,039	0,383	0,304	0,015	0,017	0,175		
265,4	1,99	36,58	2,25	21,41	21,48	1,28	1,73	12,10	80	
		0,727	0,044	0,426	0,427	0,025	0,034	0,240		
268,5	1,86	45,76	1,69	16,98	13,78	1,07	5,92	8,00	-	
		0,851	0,031	0,315	0,256	0,019	0,110	0,148		
269,4	1,79	39,24	2,45	20,41	17,31	3,84	2,76	10,00	98	
		0,702	0,043	0,365	0,309	0,068	0,049	0,179		
270,7	1,88	56,89	1,45	11,23	9,67	1,78	5,47	6,61	65	
		1,069	0,027	0,211	0,181	0,033	0,102	0,124		
275,5	2,19	50,70	2,18	20,41	10,15	4,65	5,18	6,52	-	
		1,110	0,046	0,446	0,222	0,101	0,113	0,142		
284,0	2,27	45,49	0,60	12,79	7,55	-	-	11,64	-	
		1,032	0,015	0,290	0,171			0,264		
286,0	2,80	30,04	0,88	12,18	7,36	21,47	5,87	17,58	-	
		0,841	0,024	0,397	0,206	0,601	0,164	0,492		
286,0	2,82	38,32	0,04	8,88	23,08	7,05	2,07	13,19	42	
		1,080	0,001	0,250	0,650	0,198	0,058	0,371		
292,0	2,86	27,83	0,63	10,10	15,71	-	-	18,81	42	
		0,795	0,002	0,288	0,449			0,539		

В коре выветривания происходит накопление титана, с увеличением его в 1,72 раза, что, вероятно, связано с относительным обогащением верхних горизонтов лейкоксоном, развитым по акцессорным минералам (преимущественно ильмениту).

Геохимия алюминия в данном разрезе не входит в противоречие с его поведением в корях выветривания. При разрушении аллюмосиликатов он оста-

ется на месте, в верхней и частично средней зоне входит в состав гипергенных гидрослюды и каолинита. Значительный вынос других элементов приводит к относительному накоплению алюминия в коре выветривания, его содержание увеличивается по сравнению со средним содержанием в кварц-хлорит-серицитовых сланцах в 1,2-1,6 раза. Вероятно, часть алюминия переходила в растворенное состояние с образованием минералов свободного глинозема, так как в отдельных пробах верхней зоны определен свободный Al_2O_3 с содержанием до 4,16-4,45%, однако минералогически это доказать не удалось.

В пределах Качинского и Балаклавского поднятий кора выветривания развита на магматических и вулканогенно-осадочных породах средней при-порфиритах, спилитах, литокристаллокластических туфах, туфопесчаниках и др. (скв.39, гл.299,1 м; скв.40, гл.361,6 м; скв.44, гл.81,6 м; скв.45, гл.59,3 м; скв.55, гл.251,7 м; скв.57, гл.40,3 м; скв.75, гл.475,5 м). Мощность коры выветривания от 3 до 18,5 м. Наиболее характерный разрез измененных выветриванием пород вскрыт скв.75, расположенной в пределах северного склона Качинского поднятия, район с.Почтовое (рис. 3).

Андезитовые порфириды в интервале 493,3 - 508,0 м представляют собой плотную, малотрещиноватую породу темно-зеленого цвета с порфировой структурой. Порфиновые выделения представлены плаггиоклазом и пироксеном, основная масса мелкокристаллическая, плаггиоклаз-хлоритовая, с мелкими рассеянными зернами магнетита, вдоль отдельных трещин слабожелезистая. В верхней части разреза порфирит изменен процессами выветривания, переход от неизмененных пород к выветрелым постепенный, наряду с рыхлой глинистой породой встречаются обломки слабоизмененных порфиритов. Реликты зерен пироксена присутствуют до глубины 490,5 м, выше по разрезу плаггиоклаз интенсивно хлоритизирован, пироксен замещается хлоритом и гидроокислами железа, основная масса - монтмориллонитом, изредка каолинитом или смешанослойными минералами. В интервале 475 - 483,3 м порода рыхлая, превращена в железисто-хлорит-монтмориллонитовую алевролитовую глину, сохраняющую реликтовую порфиловую структуру с примесью корродированного гетитом кварца. Наиболее интенсивное изменение порфирита происходит вдоль трещин. Мощность измененной зоны 18,5 м. Объемный вес породы уменьшается вверх по разрезу от 2,6 - 2,7 до 1,8 - 1,9 г/см³. При анализе изменения концентрации элементов методом абсолютных масс [3] наблюдается вынос CaO (до 80%), MgO (до 70%), Na_2O_3 (до 75%), что связано с разрушением хлоритов, пироксенов, плаггиоклазов (табл. 2). Содержание окисного железа увеличивается за счет окисления закисного, связанного с разрушением хлоритов и накоплением Fe_2O_3 в верхних горизонтах. Сумма окисного и закисного железа по всем разрезам измененных порфиритов (скв. 44; 45; 55) остается практически постоянной или относительно накапливается. Изменение содержания кремнезема пестрое, вызванное неравномерным распределением

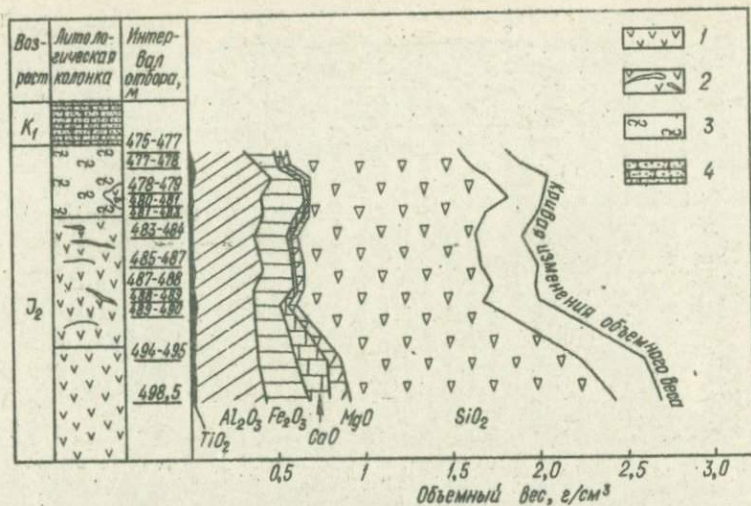


Рис. 3. Профиль коры выветривания на андезитовых порфиритах по скв. 75: 1 - андезитовые порфириты; 2 - дезинтегрированные андезитовые порфириты; 3 - сильно измененный порфирит, участками превращен в железисто-хлорит-монтмориллонитовую глину; 4 - песчано-глинистые отложения.

кварца в породе, а также степень изменения плагиоклазов. Однако отмечается четкая тенденция к снижению содержания SiO_2 в верхних зонах до 30 - 35%.

Поведение Al_2O_3 аналогично поведению его в измененных метаморфических сланцах, относительное накопление (в I, I - I,4 раза) связано с выносом других элементов.

На восточном склоне г.Базама кора выветривания видимой мощностью 3,5 м развита на туфогенных породах средней кри. Нижняя часть разреза представлена переслаиванием слабожелезненных аргиллитов, алевродитов и туфопесчаников, которые вверх по разрезу постепенно переходят в пестроцветные, лилово-охристые, красно-коричневые, интенсивно перемятые алевритистые и песчанистые глины. В глинах наблюдается реликтовая структура слоистых туффитов и туфоалевродитов. По минералогическому составу глины гидрослюдистые, в верхней части разреза с примесью каолинита и галлуазита.

Поведение основных химических элементов в этом разрезе аналогично приведенным выше. В верхней части разреза наблюдается накопление Fe_2O_3 в I,3 - 2,0 раза, Al_2O_3 - в I,2 - I,5 раза, поведение CaO не подчиняется определенным закономерностям, так как повышенное содержание его в верхней зоне связано с повышенным содержанием инфильтрационного вторичного кальцита. Абсолютное содержание калия вверх по разрезу увеличива-

Таблица 2

Химический состав и объемный вес андезитовых порфиритов и коры выветривания по скв. 75 (Аналитик О. О. Зонова)

Интервал отбора проб, м	Объемный вес, г/см ³	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	П. л. п.
		% содержание								
г/см ³										
475,4-477,8	1,8	56,08	0,65	18,05	11,03	0,75	1,51	0,94	2,16	-
		1,009	0,011	0,324	0,198	0,013	0,027	0,016	0,038	
477,3-478,8	1,9	53,67	1,80	19,51	5,90	1,13	1,72	0,81	2,20	12,18
		1,019	0,034	0,371	0,112	0,021	0,033	0,015	0,042	0,231
478,8-479	2,06	49,42	1,10	21,76	8,58	0,91	1,43	0,59	2,45	12,22
		1,018	0,023	0,448	0,177	0,019	0,029	0,012	0,050	0,252
480,6-481,8	2,02	51,70	0,80	18,61	13,15	1,30	1,30	-	-	9,80
		1,137	0,016	0,375	0,265	0,026	0,026			0,197
481,8-483,3	1,99	50,87	0,99	20,06	9,39	3,33	н.о.	1,11	2,17	10,31
		1,012	0,020	0,400	0,187	0,066		0,022	0,043	0,205
483,3-484,8	1,90	53,22	0,83	19,18	10,81	1,05	1,40	-	-	10,02
		1,011	0,016	0,364	0,205	0,019	0,026			0,190
485,8-487,8	1,99	50,73	1,03	20,63	9,88	0,86	1,50	0,78	2,12	11,01
		1,010	0,020	0,411	0,197	0,017	0,030	0,016	0,042	0,219
487,8-489	1,99	54,42	0,70	18,99	11,45	1,05	1,29	-	-	9,03
		1,882	0,013	0,377	0,227	0,020	0,025			0,179
489-490	2,0	53,73	0,93	18,42	7,77	1,36	2,01	1,44	3,66	8,89
		1,075	0,019	0,368	0,155	0,027	0,040	0,029	0,073	0,178
494-495,4	2,6	51,28	0,55	14,98	8,48	7,07	3,34	2,57	1,79	8,04
		1,333	0,014	0,389	0,220	0,133	0,086	0,066	0,046	0,299
498,5-500,3	2,7	54,48	0,50	16,17	8,48	4,96	5,07	2,60	1,81	3,53
		1,470	0,013	0,436	0,228	0,133	0,136	0,070	0,048	0,095

ется, что связано с фиксацией его в гидрослюдистых глинах коры выветривания. Однако уменьшение K₂O в коре выветривания на метаморфических сланцах вызвано разрушением гидрослюдистых глин и образованием по ним каолинита, в котором калий, как правило, не фиксируется Δ . Поведение магния аналогично калию, накопление которого связано с хлоритизацией пироксенов и плагиоклазов. Содержание кремнезема в породах очень высокое (до 63%), распределение по разрезу пестрое, в отдельных участках, обогащенных гидрослюдистыми глинами с примесью каолинита и галлуазита, наблюдается тенденция к выносу его до 25-30%.

Закономерное поведение основных породообразующих элементов дает основание рассматривать профили измененных пород как зоны дезинтегра-

ции и выщелачивания позднеюрской коры выветривания с выделением на отдельных участках и вдоль трещин зон гидролиза с образованием гидрослюд, каолинита, галлуазита, гидрокислов железа.

Геохимический спектр малых элементов, по данным спектрального анализа, в коре выветривания и исходных породах аналогичен. В порфиритах были встречены Mn , Cr , Ni , V , Cu , Ba , Co , Sr , Li , в вулканогенно-осадочных породах средней юры кроме перечисленных наблюдались Mo , Zn , Be , Zr , Nb , Y , Ag . Содержания большинства элементов значительно ниже кларковых или близки к ним и только поведение галлия, ванадия, меди, лития подчиняются определенным закономерностям. В верхней зоне коры выветривания как в порфиритах, так и в аргиллитах происходит накопление Ba , V , Li . Содержание галлия увеличивается в 1,2–1,3 раза (кларк концентрации в исходной породе равен 1), в верхней зоне коры выветривания увеличивается вдвое (кларк концентрации соответственно 0,75 и 1,58). В отдельных пробах коры выветривания увеличивается содержание кобальта в 2 и даже 4 раза, однако частота встречаемости низкая (5 – 7%). Количество меди в исходной породе в 2,3 раза выше, чем в коре выветривания (кларк концентрации соответственно 1,5 и 0,67). Это свидетельствует о выносе меди при разложении исходных минералов.

Поведение лития в процессе выветривания очень специфично. Распределение его в разрезе коры выветривания, учитывая содержание Li в исходных породах, определяется сменой стадии выветривания, т.е. физико-химическими условиями развития процесса и их интенсивностью [47].

В профилях выветривания, независимо от состава исходных пород, происходит закономерное накопление Li , наибольшая концентрация которого характерна для выветрелых зон. Среднее содержание Li в нижней зоне профиля на метаморфических сланцах $42 \cdot 10^{-4}\%$, а в хлорит-каолинит-гидрослюдистых глинах $102-112 \cdot 10^{-4}\%$.

В неизмененных песчано-глинистых отложениях средней юры содержание Li колеблется в широких пределах в зависимости от петрографического состава породы (сидеритах $9 \cdot 10^{-4}$, туфопесчаниках $42-46 \cdot 10^{-4}$, глинистых песчаниках $65 \cdot 10^{-4}$, аргиллитах $70-98 \cdot 10^{-4}$). В коре выветривания в наиболее измененных ее участках наблюдается увеличение содержания Li до $112 \cdot 10^{-4}\%$, а в глинистых фракциях ($< 0,001$) до $140-149 \cdot 10^{-4}\%$.

Сопоставление содержания Li в песчаных породах и их глинистой фракции выявило строгую зависимость концентрации Li от глинистой составляющей.

Содержание Al_2O_3 в породе отражает в известной мере содержание минералов глин, так как другие алюмосодержащие минералы в коре выветривания составляют 1–2%. Связь между процентным содержанием Al_2O_3 и Li в поверхностных условиях закономерна.

Корреляционная диаграмма (рис. 4) соотношения Li и Al_2O_3 в коре выветривания на метаморфических сланцах (а), на вулканогенно-осадочных

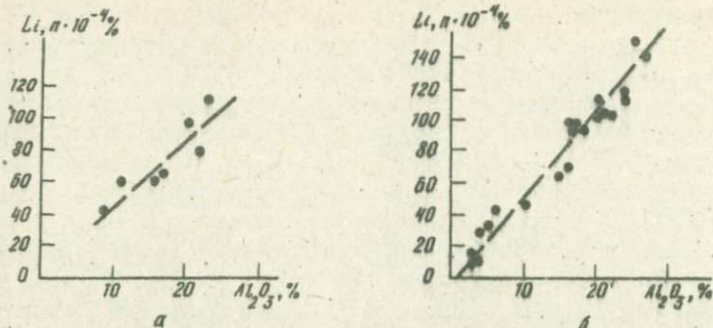


Рис. 4. Соотношения Li и Al_2O_3 в коре выветривания на: а - метаморфических сланцах; б - вулканогенно-осадочных породах.

породах средней зрн (б) и коэффициенты корреляции r_{Li-Al} сланцы = +0,964 (при $n = 10$) и r_{Li-Al} аргиллиты = +0,933 (при $n = 22$) указывают на высокую степень связи, близкую к функциональной между данными элементами в продуктах выветривания. Эта связь показывает, что Li прочно связан как с гидрослюдастыми, так и каолиновыми глинами.

В глинистых бокситах и бокситовых каолинит-галлуазитовых глинах концентрация Li в несколько раз превышает его содержание в коре выветривания.

Согласно закономерностям [47], концентрация Li в осадочных (перетолженных) каолинитах пропорциональна суммарной интенсивности выветривания, которое испытало исходное вещество в области сноса. Исходя из этого, бокситы и бокситовые породы, содержащие повышенное количество Li , связанное с каолиновыми и галлуазитовыми глинами, являются перетолженной верхней зоной коры выветривания.

Таким образом, в позднерусской коре выветривания выносятся кремнезем, кальций, натрий, медь и накапливаются алюминий, титан, железо, ртуть калий, магний, галлий, ванадий и литий. Наличие бокситов в юго-западной части Горного Крыма (г.Басман-Кермен) в непосредственной близости с корами выветривания, закономерное распределение Li в них и бокситах дает основание рассматривать изученные разрезы коры выветривания как нижнюю часть латеритного профиля, верхняя часть которого была размывта с наступлением титонской трансгрессии.

Л и т е р а т у р а

1. Берлин Т.С., Звягин Б.Б. Исследования обменной способности глин. - В кн.: Методическое руководство по петрографо-минералогическому изучению глин. М., 1957, с.307-325.

2. Добровольская Т.И., Сапронова З.Д. О железистых бокситах Горного Крыма. - Тез. докл. III науч.-техн. конф. по изучению Керченских и других осадочных железных руд. К., 1966, с.64-66.
3. Дисицина Н.А. К методике геохимического изучения кор выветривания. - Литология и полезные ископаемые, 1966, № 1, с.8-19.
4. Ренов А.Б., Мигдисов А.А., Воскресенская Н.Т., Корзина Г.А. Геохимия лития в осадочном цикле. - Геохимия, 1970, № 2, с.181-162.

УДК 551.311.231 (477.43)

А.Д.Додатко

ГЕОХИМИЯ ПОСЛЕАРХЕЙСКИХ КОР ВЫВЕТРИВАНИЯ УКРАИНСКОГО ШИТА

В послепалеозойской истории геологического развития Украинского щита установлено существование 16 эпох континентального выветривания. В разрезе относительно слабо метаморфизованных раннепротерозойских пород Криворожско-Кременчугской структурно-фациальной зоны сохранились метаморфизованные остаточные продукты выветривания четырех эпох: докриворожской, доскелеватской, досаксаганской и дофрунзенской. На западной, северо-западной и северной окраинах щита сохранились неметаморфизованные докембрийские коры выветривания доовручской, дотолчачевской, дополесской и дольчедаевской эпох. В фанерозойское время кристаллические породы щита также многократно подвергались выветриванию. В палеозое по сохранившимся от размыва остаточным корам выделены достароскольская, дофранская, дотурнейская и довизейская эпохи. В мезозое отчетливо прослеживаются мощные доюрская и нижнемеловая эпохи коробразования. Кайнозойская кора на кристаллических породах щита достоверно еще не установлена, однако есть много прямых и косвенных признаков для выделения в этот период харьковской (среднеолигоценовой) и киммерий-куяльницкой (среднеплиоценовой) эпох выветривания.

Раннепротерозойские коры выветривания, развитые в пределах Криворожья, вместе с вмещающими породами метаморфизованы и представлены разными по составу сланцами. В настоящее время установлено [2,5,7,8,12], что зональность метаморфизованных кор подчеркивается стадийным изменением видового и количественного соотношения слюдистых и других минералов. В коре гранитоидов обычно выделяются (снизу вверх) зоны: серицитизированных гранитов, кварц-биотит-мусковитовых и серицито-кварцевых сланцев. В метаморфизованной коре амфиболитов развиты зоны: кварц-плаггиоклаз-актинолитовая, кварц-хлорит-биотитовая и кварц-хлорит-серицитовая (редко кварц-серицитовая). В первой зоне коры амфиболитов еще сохраняются текстурно-структурные особенности материнской породы, во второй и третьей зонах продукты выветривания рассланцованы.

Изучение минералого-петрографических особенностей метаморфизованных кор показало [9], что коробразование в раннепротерозойское время сопровождалось увеличением количества кварца в остаточных продуктах выветривания. Этот процесс отмечен в коре гранитоидов [5], но особенно

ярко проявлен в коре бескварцевых эпидиабазовых амфиболитов [7]. В нижних зонах коры этих пород содержание кварца увеличивается до 20-25%. Одновременно с этим роговая обманка замещается актинолитом, а плагиоклазы - серицитоподобной плохо окристаллизованной массой и кварцем. В верхней части профиля коры количество кварца остается таким же (до 25%), а глиноземсодержащие минералы представлены серицитом (или парагонитом) с незначительной примесью хлорита. В раннепротерозойских корах других регионов Восточно-Европейской платформы (КМА, Карелия) также отмечается увеличение количества кварца в метаморфизованном альвии гранитов, амфиболитов и других пород [1, 13].

Судя по химическим анализам, состав метаморфизованных кор в общем слабо отличается от материнских пород. В коре амфиболитов обращает внимание почти постоянное содержание кремнезема, глинозема, окислов титана, железа и фосфора. Незначительно изменяется содержание щелочей и щелочных земель. Встречаются разрезы метаморфизованной коры, в которых интенсивно проявлены эпигенетическая хлоритизация и карбонатизация. В таких случаях породы коры существенно отличаются от материнских и в естественном виде трудно сопоставимы.

В одном из разрезов метаморфизованной коры гранитов количественное распределение карбонатов по профилю и их взаимоотношение с минералами вмещающей породы позволили пересчитать состав пород на бескарбонатную массу и восстановить их первоначальный (до метаморфизма) объемный вес [5]. Восстановленный объемный вес позволил пересчитать химический состав пород на изообъемные содержания и по ранее разработанной методике [3] определить миграцию окислов в древнейшей коре гранитоидов (табл. 1).

Таблица 1

Коэффициенты концентрации окислов в профиле метаморфизованной коры гранитов (шахта им. 50-летия газеты "Правда", кваршлаг гор. 940 м)

Наименование пород коры	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	Na_2O	K_2O	Мощность зон, м
Сланец серицитокварцевый (III зона)	0,66	0,60	0,40	0,55	1,56	0,0	0,94	0,6
Сланец кварцбиотит-мусковитовый (II зона)	0,76	1,65	0,59	1,31	1,24	0,15	1,41	2,0
Гранит серицитизированный (I зона)	1,02	1,15	0,84	0,93	1,87	0,24	1,81	20,0
Средневзвешенный коэффициент	0,98	1,18	0,76	0,95	1,80	0,23	1,75	22,6

Приведенные данные показывают, что при формировании пород коры из III зоны выносились почти все окислы. Причем наиболее интенсивно мигрировали глинозем и окислы железа. При расчете баланса на всю мощность коры установлено, что общий вынос кремнезема составлял лишь 5–8%, в то время как вынос глинозема достигал 20–30%. Средневзвешенные коэффициенты концентрации окислов калия и магния значительно больше единицы, что, казалось бы, подтверждает вывод В.М.Чайки об отсутствии их выноса при образовании докембрийских кор выветривания. Однако этому противоречат как сущность химических процессов, происходящих при образовании кор, так и весьма убедительные факты, установленные при изучении метаморфизованных докембрийских кор шита.

В метаморфизованной коре амфиболитов не удалось определить миграцию окислов количественными методами. Однако, судя по содержанию окислов и характеру минеральных превращений (замещение высокоглиноземистой роговой обманки актинолитом, выделение кварца при разрушении плагиоклазов и др.), в коре амфиболитов вынос глинозема также преобладал над выносом кремнезема. Скорее всего, повышенная миграционная способность полуторных и некоторых других окислов и инертность кремнезема в раннепротерозойских корах была обусловлена своеобразным составом главных агентов выветривания в раннепротерозойское время.

Коры выветривания позднепротерозойского возраста сохранились от размыва на окраинах и склонах шита под отложениями овручской серии на гранитах Коростенского комплекса, на збраньковских эффузивах и более древних гранитоидах под толкачевскими песчаниками овручской серии, под полескими и грушкинскими (рифей) отложениями на Воляни и Подолии, а также на каменских базальтах и более древних породах фундамента под ольчедаевскими (венд) песчаниками Подолии 1107. Коры имеют мощность до 20–30 м, распространены на значительных площадях и характеризуются следующими особенностями геологического строения. На всех указанных стратиграфических уровнях в зоне дезинтеграции разрушение минералов материнских пород сопровождается образованием глин монтмориллонитового состава. Во II зоне состав глинистых минералов преимущественно гидрослюдистый с большей или меньшей примесью монтмориллонита и всегда значительным количеством смешанослойных образований. Лишь в отдельных разрезах гидрослюда и смешанослойные образования отсутствуют, а глинистые минералы представлены монтмориллонитом с небольшой примесью в верхней части зоны смешанослойных образований каолинит-сметтитового ряда. III зона коры обычно имеет небольшую мощность – до 2–3 м (редко до 5–7 м), а глинистые минералы представлены каолинитом со значительной примесью гидрослюда и иногда небольшим количеством монтмориллонита.

Позднепротерозойские коры выветривания почти всегда перекрываются грубозернистыми терригенными образованиями. При этом в составе песчаников из кровли коры всегда присутствует до 10–15% калиевых полевых

шпатов, которые в различной степени затронуты пелитизацией. Лишь единичные (среди изученных) разрезы коры оказались перекрыты осадочными породами, содержащими значительную примесь глины и являвшимися скорее всего водопроницаемыми для подземных вод.

По изменению объемных весов в наиболее проработанной части профиля выветривания видно, что общий вынос окислов при корообразовании не превышал 25-30%. Вынос кремнезема при этом был слабым и происходил только за счет той его части, которая освобождалась при разрушении алтмосиликатных минералов материнских пород. Так как полевые шпаты гранитоидов замещались первоначально монтмориллонитом - одним из наиболее высококремнистых глинистых минералов, то общий вынос SiO_2 оставался низким и редко превышал 30%. Общее представление о характере миграции окислов на примере допелесских кор Волыни дает табл. 2.

Т а б л и ц а 2

Коэффициенты концентрации окислов в допелесской коре гранитоидов (средние по св. 3)

Наименование пород коры	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O
Гидрослюдисто-каолинитовая (III зона)	0,71	1,02	0,97	1,53	0,30	0,45	1,00	0,05
Гидрослюдисто-монтмориллонитовая (II зона)	0,71	0,98	0,86	0,97	0,22	0,89	1,71	0,26
Слабо выветрелый гранит (I зона)	0,85	1,08	0,91	0,97	0,76	1,10	1,50	0,48
Средневзвешенный коэффициент концентрации	0,76	1,04	0,89	1,03	0,39	1,01	1,63	0,24

Коэффициенты концентрации глинозема в позднепротерозойских корах более высокие по сравнению с кремнеземом, что указывает на более слабую его миграцию. Однако вынос Al_2O_3 при формировании коры все еще происходил, причем он не был стабильным. В разрезе коры из обнажения у с. Косоуцы (по р. Днестр) установлено, что вынос SiO_2 не превышал 10-15%, а вынос Al_2O_3 достигал 20%. Наряду с этим в некоторых разрезах коры гранитоидов в третьей каолининовой зоне коэффициент концентрации глинозема был больше 1,0, что свидетельствует о появлении тенденции к его накоплению при каолинизации продуктов выветривания.

Содержание щелочей и щелочных земель, особенно калия и магния, в позднепротерозойских корах всегда высокое. В породах коры их в 1,5-2 раза больше, чем в материнских гранитах. Однако в разрезе догрушкянской (допелесской) коры из обнажения по р. Лядовой (у села В. Ольчедаев) установлено [67], что калий выносился из пород всех зон. Общий вынос его в

расчете на всю мощность коры составляет около 80%. Кальций, магний и натрий из пород нижних зон этого разреза выносились слабо, так как фиксировались в монтмориллоните. Однако при каолинизации монтмориллонита их миграция резко усиливалась, вследствие чего вынос достигал 75–93% от первоначального содержания этих окислов. Следует подчеркнуть, что именно этот разрез коры оказался перекрыт глинистыми (водоупорными?) осадочными породами.

Все изложенные данные позволяют считать, что при образовании докембрийских кор щелочи и щелочные земли выносились также интенсивно, как и из фанерозойского элювия. Высокое содержание этих окислов в докембрийских, а иногда и в фанерозойских корах выветривания обусловлено скорее всего эпигенетическим привносом их подземными водами из перекрывающих осадочных пород. Там, где кора была перекрыта водоупорными осадками, количество щелочей и щелочных земель в породах элювия остается низким. В этих же разрезах коры остается без изменения и монтмориллонит. В разрезах коры, куда интенсивно привносились щелочь, монтмориллонит подвергся эпигенетическим преобразованиям и через серию смешанослойных образований превратился в гидрослюда. Подобный процесс в различных осадочных породах неоднократно отмечался В.Д.Шутовым, Я.А.Дрицем и др.

Палеозойские коры распространены преимущественно на склонах щита и известны под старооскольскими отложениями среднего девона, под франским ярусом верхнего девона, а также под турнейскими и визейскими породами нижнего карбона. Среднедевонские коры относительно широко развиты на Вольни, где их мощность, по данным съемочных работ, достигает 60 м, и в Ольгиинском районе Приазовья. В геологическом строении разреза этих кор отчетливо преобладает монтмориллонитовая зона. Каолинитовая зона в изученных разрезах выражена очень слабо или отсутствует (вследствие размыва). Разрушение алюмосиликатов в зоне дезинтеграции достарооскольских кор происходит преимущественно с образованием монтмориллонита. Каолинитоподобные минералы здесь развиты ограниченно. Во второй зоне среди глинистых минералов также преобладает монтмориллонит, который, судя по данным рентгеновского анализа, в различной степени преобразован в смешанослойные образования (рефлексы с межплоскостными расстояниями 28–34, 5 Å). В среднедевонских корах Приазовья состав глинистых минералов такой же. Судя по данным А.П.Никитиной [157], а также сотрудников ЛОПИ [1, 147], изучавших додевонские коры на обширной территории Русской платформы, характеризуемые и более древние послекембрийские коры имеют аналогичный состав глинистых продуктов выветривания.

Изложенные данные позволяют отметить, что раннепалеозойские, в том числе и среднедевонские, коры имеют много сходных признаков в строении и составе пород с позднепротерозойским элювием. Это сходство дополняется одинаковым характером миграции окислов (табл. 3). Общий вынос

Таблица 3

Коэффициенты концентрации окислов в достарооскольской коре гранитов (скв. 6151, Волянь)

Зоны коры	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O
II	0,72	0,93	0,81	1,38	0,37	1,12	1,75	0,03
I	0,85	0,78	0,90	0,73	0,52	0,91	1,26	0,28
Средневзвешенный коэффициент	0,77	0,87	0,84	1,17	0,42	0,84	1,58	0,15

окислов в среднедевонских корах не превышал 25–30%. Дефицит кремнезема в расчете на сохранившуюся от размыва кору составляет 20–25% при одновременном выносе около 15% глинозема. Магний и особенно калий интенсивно приносились. Сходство вещественного состава и миграции окислов в позднепротерозойских и раннепалеозойских корах выветривания указывает на идентичные условия выветривания.

Верхнедевонские и особенно раннекарбонные кора обладают существенными отличиями как по составу породообразующих минералов, так и по миграции окислов. Уже в верхнедевонских (дофранских) корах установлено интенсивное выщелачивание кремнезема и накопление глинозема. Монтмориллонит в коре гранитоидов встречается крайне редко, а смешанослойные образования отсутствуют. В числе эпигенетических минералов впервые появляется шамозит. В довизейских корах гранитоидов, имеющих мощность до 40 м и более, профиль выветривания типично каолининовый, а миграция окислов в них существенно отличается от более древних эпох выветривания (табл. 4).

Таблица 4

Коэффициенты концентрации окислов в довизейской коре гранитов (скв. 4гк, Кобелякский р-н ДДВ)

Зоны коры	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O
III	0,52	1,32	1,10	0,64	0,68	0,88	0,04	0,04
II	0,65	0,90	0,93	0,78	0,54	0,56	0,47	0,17
I	1,0	1,07	1,01	0,93	1,49	0,82	0,83	0,93
Средневзвешенный коэффициент	0,68	1,13	1,06	0,82	0,62	0,79	0,25	0,21

В довизейских корах гранитоидов установлено прямое замещение полевых шпатов каолинитом, вследствие чего большая часть освобождающегося при разложении алюмосиликатов кремнезема имела возможность выноситься за пределы элювия. Судя по величине коэффициентов концентрации, вынос кремнезема в III (каолининовой) зоне превышал 40–45%. Глинозем в позднепалеозойских корах приобрел устойчивую тенденцию к накоплению. Коэффициент его концентрации как в верхней зоне, так и в расчете на всю мощ-

ность коры несколько больше 1,0, что свидетельствует о прекращении его миграции за пределы эвевия. Калий и натрий из пород верхней зоны вынесены почти полностью. Вынос кальция и магния в изученном разрезе относительно незначительный, что обусловлено присутствием в коре эпигенетических карбонатов. Повышенный вынос окислов железа также связан с эпигенетическими процессами. Приведенные и другие данные показывают, что миграция окислов в позднепалеозойских корах была в основном такой же, как и в мезозойских.

Мезозойские коры распространены на территории штата почти повсеместно. Описанию их строения, минералогии, геохимии и рудоносности посвящена обширная литература [47]. В связи с этим нет необходимости останавливаться на их освещении. Отметим только, что при формировании мезозойских кор выветривания всегда интенсивно выносились щелочи, щелочные земли и кремнезем аллюмосиликатов. Оставались инертными и почти всегда накапливались окислы алюминия, железа, титана, иногда хрома. Некоторые окислы в процессе формирования коры перераспределялись по ее профилю, что приводило к образованию промышленных концентраций никеля, кобальта (в коре ультраосновных пород) и др. Общий вынос окислов из коры кислых пород достигал 40-45%, основных - 50-60%, ультраосновных - 70-80%. Геохимическая подвижность микроэлементов определялась как свойствами самих элементов, так и формой их нахождения в материнской породе (изоморфные примеси, акцессорные минералы и др.).

Охарактеризованные особенности вещественного состава и геохимической подвижности окислов в разновозрастных корах штата наглядно показывают, что миграция химических элементов при гипергенезе, начиная с послепалеозойского времени, не оставалась постоянной (табл. 5).

Т а б л и ц а 5

Коэффициенты концентрации окислов в разновозрастных корах штата

Зоны коры	На гранитах						На амфиболитах			
	SiO ₂			Al ₂ O ₃			SiO ₂		Al ₂ O ₃	
	а	б	в	а	б	в	а	б	а	б
IV	-	-	-	-	-	-	-	0,11	-	2,45
Ш	0,66	0,62	0,57	0,40	1,05	1,21	0,55	0,37	0,52	1,10
П	0,76	0,77	0,62	0,59	0,96	1,10	0,65	0,60	0,54	0,92
I	1,02	0,99	0,90	0,84	0,98	0,94	0,87	0,80	0,80	0,95
Средне- взвешен- ный коэф- фициент	0,98	0,89	0,64	0,76	0,98	1,12	0,75	0,55	0,63	1,06

П р и м е ч а н и я : а - раннепротерозойские коры; б - рифейские коры; в - мезозойские коры (средние данные).

На основании анализа полученных при изучении разновозрастных корцита материалов, а также с учетом выводов А.П.Виноградова, Г.В.Войткевича, А.Г.Вологодина, Ю.П.Казанского, А.В.Сидоренко, В.С.Соколова, В.М.Синицына, Н.М.Страхова, Ф.В.Чухрова и других исследователей об основных этапах эволюционного преобразования внешних оболочек Земли установлено, что в эволюции процессов корообразования отчетливо прослеживается три периода: раннепротерозойский, позднепротерозойский-раннепалеозойский и позднепалеозойский-кайновойский. Во время первого периода выветривание пород определялось преобладанием в атмосфере CO_2 , N_2S , HF , NH_3 и паров воды. Количество кислорода, по-видимому, не превышало 5%. Органическая жизнь могла существовать только в водоемах, климат был теплым и влажным без заметно выраженной зональности. Водные растворы имели очень низкие значения pH . В этих условиях глинозем обладал повышенной миграционной способностью, а кремнезем выносился очень слабо, что обуславливало его избыточное накопление в остаточных продуктах выветривания. Низкое содержание кислорода в атмосфере не обеспечивало полного окисления закисного железа, в связи с чем оно выносилось в бассейны седиментации. Состав глинистых минералов раннепротерозойских кор достоверно не установлен, однако есть основания предполагать, что они состояли наиболее высококремнистыми образованиями (монтмориллонит и др.). Зональность метаморфизованных кор указывает на разный состав продуктов выветривания до их метаморфизма. По имеющимся данным, каолинитовая зона в этих корах была развита слабо, а зона свободных окислов, вследствие выноса глинозема и железа, вообще не возникала.

В позднепротерозойское время из атмосферы исчезли сероводородные соединения, значительно уменьшилось количество паров воды и CO_2 , содержание кислорода увеличилось, pH гипергенных растворов повысился. К этому времени сложилась климатическая зональность, на суше, по-видимому, появились первые примитивные организмы. Температура поверхности планеты была близкой к современной и подвергалась сезонным колебаниям. В новых условиях интенсивный вынос глинозема и железа прекратился, хотя в некоторых разрезах впаивая еще наблюдался дефицит глинозема и перераспределение железа по профилю. Остаточное накопление кремнезема уже не происходило, что свидетельствует об усилении его миграции. Однако она была все еще низкой, вследствие чего преобразование полевых шпатов в каолинит происходило через промежуточную стадию с образованием монтмориллонита. Каолинитовая зона здесь развита относительно слабо, а зона свободных окислов, вследствие частичного выноса глинозема, по-видимому, еще не могла формироваться.

Преимущественно монтмориллонитовый состав позднепротерозойских продуктов выветривания был существенно преобразован при эпигенезе. Привнос из перекрывающих кору отложений катионов калия (и, возможно, других) обусловил возникновение разных по составу и упорядоченности смешанослой-

ных образований гидрослюдисто-монтмориллонитового типа, а иногда и гидрослюд. Последние присутствуют также и в породах III зоны.

Отмеченные для раннепротерозойских кор шита особенности минеральных превращений и миграции окислов установлены также для коры выветривания достарооскольской (средний девон) эпохи. Разрезы коры под франскими (верхний девон) и нижнекарбовыми отложениями на территории Украинского щита и в других районах Восточно-Европейской платформы имеют принципиальные отличия от более древнего аллювия. Это позволяет считать, что условия гипергенеза от рифея до среднего девона оставались почти постоянными. Существенные их изменения произошли на границе среднего и верхнего девона.

Во второй половине девона растительность начала интенсивно заселять сушу. Произошла очередная перестройка климатической зональности. Изменился состав атмосферы. Количество кислорода увеличилось почти до современного уровня, содержание CO_2 резко понизилось. В изменившихся условиях остаточный аллювий приобрел новые черты. Наиболее характерной из них является образование зоны свободных окислов, где наряду с окислами железа, титана и других породообразующее значение приобретают гиббсит, бемит и другие минералы свободного глинозема. На Тимане, в Белгородском и других районах КМА и на юге Донбасса установлены остаточные бокситы и проявления гиббсита под франскими и нижнекарбовыми отложениями. Начиная с этого времени, эпохи бокситообразования повторялись неоднократно.

Разложение полевых шпатов в позднепалеозойских корах происходило с интенсивным выносом кремнекислоты, что обеспечивало непосредственное замещение их каолинитом. Образование монтмориллонитового профиля в коре гранитоидов отмечено в единичных разрезах под турнейским и верхнедевонскими отложениями. Лишь $Ca-Mg$ -алюмосиликаты (основные плагиоклазы типа лабрадора, пироксены, амфиболы и др.) превращались в каолинит через промежуточную стадию.

Остаточные продукты выветривания мезозойских эпох не имеют принципиальных отличий от позднепалеозойских. Это указывает на аналогичный характер изменения пород при выветривании. Позднепалеозойские и мезозойские коры в различной степени преобразованы эпигенетическими процессами. Особенности развития климата и состав остаточных продуктов выветривания на эффузивных образованиях Карпат позволяют считать, что в кайнозойское время процесс минералообразования и миграции окислов оставались почти такими же, как и в мезозое, но с некоторым постепенным смещением в сторону подзолистого характера миграции окислов.

Отмеченные особенности гипергенеза в разные периоды его эволюции обуславливали значительное разнообразие как выносившихся, так и остаточных продуктов выветривания. Так как продукты выветривания являются основным источником материала для формирования осадочных пород и руд, то знание и учет выявленных закономерностей необходимы при прогнозировании поисков месторождений полезных ископаемых осадочного генезиса.

Л и т е р а т у р а

1. Бобров Е.Т., Шипакина И.Г. Восток и Юго-Восток Русской платформы. - В кн.: Додевонские коры выветривания Русской платформы. М., 1969, с.106-138.
2. Гершойг Ю.Г., Каплун Е.Я. Древняя кора выветривания саксаганских гранитов Криворожья. - В кн.: Кора выветривания, вып.12. М., 1973, с.91-110.
3. Додатко А.Д. О методах определения миграционной способности элементов в коре выветривания. - В кн.: Коры выветривания на территории УССР. Т.2. К., 1971, с.67-78.
4. Додатко А.Д., Кондрачук В.Ю. Библиография по корам выветривания Украинского щита и связанным с ними полезным ископаемым. - В кн.: Коры выветривания на территории УССР. Т.2. К., 1971, с.175-228.
5. Додатко А.Д., Кухарева Н.И., Семергеева Е.А. Новые данные о древней метаморфизованной коре выветривания магматических пород Саксаганского района Кривбасса. - Изв. АН СССР. Сер. геол., 1972, № 5, с.126-138.
6. Додатко А.Д. Каолиновая кора выветривания под грушковскими осадками Подолии. - Докл. АН СССР, 1974, 217, № 5, с.1178-1177.
7. Додатко А.Д., Хорошева Д.П., Погребной В.Т. и др. Типовые профили кор выветривания кристаллических пород Украинского щита. - В кн.: Кора выветривания и связанные с ней полезные ископаемые. К., 1975, с.35-81.
8. Додатко А.Д., Кухарева Н.И., Семергеева Е.А. Метаморфизованная кора выветривания амфиболитов Криворожской серии. - Литология и полезные ископаемые, 1975, № 3, с.44-56.
9. Додатко А.Д. Континентальные перерывы и эпохи выветривания в нижнем протерозое Русской платформы (на примере Криворожья). - Докл. АН СССР, 1975, 221, № 6, с.1411-1415.
10. Додатко А.Д. К вопросу о существовании докембрийских неметаморфизованных кор выветривания на Украинском щите. - Геол. журн., 1976, 36, № 3, с.149-151.
11. Извеков Э.П. Древняя кора выветривания в основании железорудной толщи Староскольского узла Курской магнитной аномалии. - В кн.: Кора выветривания, вып.10. М., 1968, с.270-283.
12. Каплун Е.Я. Протерозойская метаморфизованная кора выветривания плагиогранитов под гальковыми сланцами в Криворожском бассейне. - Докл. АН СССР, 1972, 206, № 2, с.440-444.
13. Корякин А.С. О признаках первично-альвиального генезиса некоторых метаморфических пород Карелии. - В кн.: Проблемы осадочной геологии докембрия, вып.3. М., 1971, с.80-99.
14. Левченко С.В., Волочаев Ф.Я. Допалеозойские коры выветривания Русской платформы. - В кн.: Кора выветривания и связанные с ней полезные ископаемые. К., 1975, с.187-204.
15. Никитина А.П. Древняя кора выветривания кристаллического фундамента Воронежской антеклизы и ее оксиситосность. М., Наука, 1968. 160 с.

УДК 552.54:549.905.1

А.С.Долобовская, Г.В.Карпова, В.И.Ремизов, З.В.Тимофеева

МОДЕЛИРОВАНИЕ БИОХИМИЧЕСКОГО КАРБОНАТООБРАЗОВАНИЯ

Биохимический синтез карбонатов является одним из существенных результатов бактериальной деятельности, а экспериментальное изучение области биохимического синтеза имеет значение для понимания как седиментационного, так и диагенетического карбонатообразования. Список элементов, которые вовлекаются бактериями в сферу их жизнедеятельности, все время увеличивается Δ . Многочисленный бактериологический эксперимент проде-

монстрировал весьма интенсивное образование карбоната кальция в том случае, когда культуральная среда содержит кальций в ионной форме, а опытная установка позволяет диффузию углекислоты в атмосферу. Доказано отсутствие каких-либо специфических бактерий — карбонатобразователей, а механизм карбонатакопления чаще всего сводится к подщелачиванию культуральной среды аммиаком, который образуется за счет аммонификации белков. Последнее ведет к уменьшению растворимости карбоната кальция и его осаждению. Установлено также преимущественное значение именно метаболической углекислоты для карбонатакопления в пресноводных бассейнах [4]. В то же время практически нет данных по моделированию биохимического карбонатобразования в условиях, максимально приближенных к природным, причем особенно мало попыток, которые касаются генерации карбонатов сложного состава.

Была предпринята попытка моделирования карбонатного минералообразования в условиях аэробной и микроаэрофильной среды. Во всех случаях искусственно культивировалось сообщество микроорганизмов (активный ил), широко распространенных в почвах и илистых грунтах рек и пресных водоемов озерного типа в семигумидных климатических условиях.

Активный ил представлен зооглейными скоплениями гетеротрофных микроорганизмов, в том числе аммонификаторами и нитрификаторами. Использовались пятилитровые емкости, концентрация биомассы по сухому веществу составляла 7–10 г/л. Зольный остаток активного ила в основном рентгеноаморфен, терригенная часть (фракция 0,01–0,001 мм) сложена тонкодисперсным кварцем, агрегатами гидрослюдистых минералов, чешуйками мусковита и остатками опаловых сплекул.

В условиях первого опыта гидрокарбонатно-кальциевая жидкая фаза (общее содержание солей до 1 г/л) представляла собой культуральную жидкость, насыщенную кислородом путем принудительной аэрации. В цилиндрический сосуд с решетками загружалась культуральная жидкость и биомасса микроорганизмов. Затем она подвергалась вспениванию при пропускании воздуха из компрессора. Происходила постоянная циркуляция биомассы. Длительность опыта 10–14 дней, $Eh = +600 + 800$, $pH = 6,5 + 7,0$, отношение молекулярных количеств $CaO : MgO : FeO = 16,3 : 15,3 : 1$ (в растворе), соотношение восстановленных и окисленных форм азота меньше единицы. На стенках прибора возле решеток образовались налеты и корки белого порошкового осадка.

Первый опыт можно рассматривать как модель карбонатакопления в условиях пресноводного бассейна (озеро или пойменный водоем) или в гипергенезе, когда разбавленные природные растворы находятся в непосредственном контакте с атмосферой.

Гидрокарбонатно-кальциевый характер жидкой фазы служит источником бикарбоната кальция, а свободный газообмен обеспечивает потерю углекислоты и перевод бикарбоната кальция в карбонат. По всей вероятности, тот

кальцит, который постоянно присутствует в почвах и в современных корях выветривания, биохимического генезиса.

В условиях второго опыта биомасса помещалась в нижнюю часть цилиндрического пластмассового сосуда и содержалась там без перемешивания. Взятие верхней пленки осадка для минералогического контроля осуществлялось через 40 и 150 сут. Непосредственный контакт с кислородом воздуха имел место в верхней части жидкости, что обеспечивало и частичную потерю углекислоты, кислород поступал за счет диффузии и фотосинтеза. E_h восстановительный, pH нейтральный. Пленки и налеты светло-серого цвета после окисления органического вещества перекисью водорода подвергнуты минералогическому анализу.

В условиях третьего опыта сосуд с помещенной на дно биомассой прекрывался наглухо стеклянной крышкой с резиновой прокладкой и перемешивание осуществлялось путем рециркуляции газовой фазы, в которой кислород регенерировался за счет фотосинтетических реакций. Длительность опыта 100 сут.

В ходе эксперимента с ограниченным доступом свободного кислорода в водной фазе устанавливается новое термодинамическое равновесие между жидкостью и осадком. В водной фазе соотношение молекулярных количеств $CaO : MgO : FeO = 6,8:2,2:1$, т.е. концентрация CaO увеличивается в 2 раза, MgO остается на том же уровне, а FeO увеличивается в 5 раз. Изменение указанных соотношений в сторону обогащения водной фазы CaO и FeO проявляется тем сильнее, чем меньше свободного кислорода в газовой фазе. Общая реакция среды сдвигается в сторону восстановительных условий. Соотношение восстановленных и окисленных форм азота существенно больше единицы.

Условия второго опыта в природе могут создаваться в застойном бассейне с затрудненным газообменом, третий опыт имитирует застойный бассейн с полным отсутствием контакта с атмосферным воздухом, возможно, за счет большей глубины.

Контроль минеральной части активного ила после уничтожения органической составляющей перекисью водорода проводился рентгеновским, оптическим и химическим методами.

Новообразованный материал в результате первого опыта представлен карбонатным веществом преимущественно кальцитового состава. Кальцит микроглобулярный, иногда агрегаты игольчатых и чечевицеобразных кристаллов (размер по удлинению не более 0,005 мм). Бесцветный, прозрачный кальцит с обычной оптической характеристикой ($n_o = 1,658 \pm 0,002$; $n_e = 1,485 \pm 0,002$). Характер диссоциации при нагревании свидетельствует о присутствии примесей, так как основной эндотермический эффект при температуре $950^\circ C$ сопровождается осложнением кривой нагревания и кривой потери в весе при $700-800^\circ C$ и выделением низкотемпературной воды до $100^\circ C$. Содержание углекислоты ниже кальцитовой нормы ($CO_2 = 40\%$).

Рентгеновский контроль устанавливает основную кальцитовую фазу с полным набором рефлексов, свойственных упорядоченному кальциту (3,03; 2,84; 2,49; 2,28; 2,09 Å). Присутствие на всех дифрактограммах отчетливых линий с межплоскостными расстояниями 6,18 и 2,77 Å указывает на примесь дополнительных гидроксиной и карбонатной (?) фаз. В случае загрязнения карбонатной пленки минеральным веществом активного ила на рентгенограмме появляется основная линия кварца (3,33 Å). Выделить и идентифицировать дополнительную карбонатную фазу пока не представляется возможным.

В случае второго опыта удалось наблюдать связь интенсивности минералообразования от времени эксперимента. Рентгенограмма минеральной части активного ила после 40 сут опыта практически не отличалась от рентгенограммы исходного минерального остатка. На рентгенограмме минеральной части после 150 сут опыта фиксировались, кроме основной кварцевой линии, явно ослабленной интенсивности, дополнительные рефлексы с межплоскостными расстояниями 6,19; 3,17; 3,04 - 3,08; 2,77 Å. При малых их интенсивностях все максимумы были достаточно резкими и отчетливыми. Оптически основная масса представляет собой после опыта агрегатные образования, бесцветные или светло-зеленые, показатели их колеблются в пределах 1,560 - 1,540. Двупреломление до 0,02. Эти агрегатные образования несут иногда в своей массе частички лапчатой формы с высоким двупреломлением (до 0,04) карбонатного типа. Под микроскопом можно наблюдать реакцию этих карбонатных частиц с соляной кислотой. Этот карбонат исчезает после нагрева до 700°C.

Учитывая ограниченность и недостаточную надежность примененных пока методов идентификации этого карбоната, можно высказать только предположение о возможности отнесения его к низкотемпературным поликомпонентным тригональным карбонатам группы магнезита [2,5]. Очень любопытна в данном случае парагенетическая связь с глинистыми агрегатами. Терригенные гидрослюдистые (или глауконитовые) частицы могут являться тем мобильным материалом, который поставляет катионы магния и железа для формирования новообразованных карбонатов при участии метаболической кислоты. В этом отношении интересны результаты третьего опыта, в условиях которого, вероятно, этот переход интенсифицировался. На рентгенограммах ориентированных препаратов кроме уже упомянутых линий низкотемпературного метастабильного железисто-магнезиального карбоната (6,18; 3,17; 3,07 - 3,08; 2,78 - 2,81 Å) и реликтового рефлекса кварца с межплоскостным расстоянием 3,33 Å проявляется рефлекс с межплоскостным расстоянием 7,09 Å, принадлежащий новообразованной хлоритовой фазе (?), связанной с трансформацией глауконита (?).

Данные по изотопному составу новообразованных минеральных фаз несколько отличны для аэробных и микроаэрофильных условий. В случае опыта

в аэробных условиях $\delta O^{18} = +17,6\%$, а в случае опыта в микроаэрофильных условиях $\delta O^{18} = +22\%$. Это свидетельствует о том, что источником карбонатного иона была углекислота метаболического происхождения. Величины δO^{18} укладываются в область значений для седиментационных гресно-водных карбонатов и наиболее легких диагенетических кальцитовых образований из терригенных отложений. Различие в соотношениях тяжелого и легкого изотопов кислорода для синтеза карбонатов в аэробных и микроаэрофильных условиях, вероятно, связано с особенностями биохимического фракционирования в присутствии свободного кислорода.

Все описанные опыты проводились в условиях нормального атмосферного давления, поверхностных температур ($\approx 20^{\circ}C$), постоянного катионного состава жидкой фазы (Ca^{+2}), постоянного типа микрофлоры. Различие в условиях конкретных опытов касалось условий газообмена с атмосферой, так как первый опыт проводился в условиях принудительной аэрации, второй — в условиях затрудненного или ограниченного газообмена, а третий — в условиях рециркуляции газовой фазы. Вероятно, основным отличием лабораторных условий от природных была большая освещенность, так как приборы были установлены не в темной комнате и рассеянный солнечный свет мог стимулировать работу микроводорослей.

Иными словами, материал для генерации кальцита существовал во всех трех случаях, но образовался он только в случае свободной аэрации. Материал для формирования железисто-магнезиального карбоната также присутствовал все время, но извлекать его бактериям можно было и из твердой фазы. Опутимные количества этого карбоната генерировались в условиях, близких к застойному водоему, когда садка кальцита не происходила.

Несмотря на биохимическую природу образования двух карбонатов, они различны относительно стадий осадкообразования. Кальцит можно считать седиментационным, а магнезиальный карбонат — диагенетическим. Создается впечатление, что карбонатонакопление II типа, когда имеет место биохимический синтез карбоната в илу за счет извлечения катионов из тонкодисперсных силикатов и метаболической углекислоты, более обычный процесс, хотя и масштабы его, если единицей измерения являются количества новообразованных карбонатов, невелики. В случае создания идеальных условий для формирования биохимического седиментационного кальцита (карбонатонакопление I типа) эти карбонаты трудно уловить. Вероятно, биохимический синтез кальцита преобладает при формировании новообразований в карстовых пустотах.

Карбонатонакопление II типа идет параллельно растворению терригенного кварца. Последнее объясняется воздействием биогенных целочей или образованием органо-минеральных комплексов с кремнеземом, извлеченным из кварца. При введении в активный ил каолинита и его принудительной аэрации извлечение бактериями кремнезема из каолинита сопровождается

появлением одноосных окислов алюминия [3], что при локальном подщелачивании среды не препятствует формированию магnezияльных карбонатов.

Проблема взаимоотношения силикатной и органической части осадка — это основная проблема диагенеза. Использование катионов силиката для формирования магnezияльно-железистого карбоната в процессе метаболизма, вероятно, близко тому последовательному минералообразованию при диагенезе морских илов, которое подчиняется схеме Н.М.Страхова и подтверждается прежде всего рядом глаукозит — шамозит — сидерит — пирит. Вероятно, бактериальная трансформация магnezияльно-железистого силикатного материала может иметь место и в пресноводных водоемах, а также при фильтрации воды в условиях гипергенеза. Возможно, интенсифицировать процесс этого карбонатакопления можно в лабораторных условиях путем ввода в культуральную жидкость железа и магния в ионной форме. Подобный опыт находится сейчас в стадии завершения.

Л и т е р а т у р а

1. Карбонатные породы. В 2-х томах. Т.2. М., "Мир", 1971. 266 с. Авт.: К.Х.Вольф, Дж.В.Чилингар, Ф.У.Билес и др.
2. Костов И. Минералогия. М., Мир, 1971. 584 с.
3. Ремизов В.И. Особенности гипергенного минералообразования на примере каолиновых кор выветривания Украины. Харьков. Изд-во Харьков. ун-та, 1972. 24 с.
4. Страхов Н.М. Известково-доломитовые фации современных и древних водоемов. М., Изд-во АН СССР, 1951. 370 с.
5. Lippman F. Sedimentary Carbonate Minerals. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 1973. 228 p.

УДК 551.7(477,6)

А.В.Ильхина

ХАРАКТЕРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ДЕВОНСКОГО ЛИТОГЕНЕЗА СЕВЕРО-ЗАПАДНОЙ ЧАСТИ ДНЕПРОВСКО-ДОНЕЦКОЙ ВПАДИНЫ

Строение северо-западной части Днепровско-Донецкой впадины имеет свои характерные черты, обусловившие своеобразный фациальный состав девонских отложений. На фоне общей приподнятости фундамента выделяется ряд выступов, наиболее значительные из которых Брагинско-Лоевский, граничащий с Припятским прогибом, и Кошелевский — на востоке территории.

Система локальных впадин и выступов, в основном, отражает развитие впадины. Глубина залегания фундамента в наиболее приподнятой части грабена I — 3 км, во впадинах северной прибортовой зоны Грибоворуднянской, Репкинской, Седневской — 2500 — 5000 м; южной (Пакульская и Носевская впадины) — до 5500 м. Наблюдается погружение фундамента преимущественно в восточном направлении, сейчас трудно сказать, закономерно ли это для развитых впадин в целом. Уровень денудации девонских отложений в районе Брагинского и Кошелевского выступов свидетельствует о том, что на ранней стадии формирования впадины наиболее приподнятым был Кошелевский выступ

и погружения фундамента восточного направления не наблюдалось. Это подтверждается анализом мощностей раннедевонских осадков, проведенным по бортовым частям впадины. Установлено две системы поперечных разломов, отражающих развитие впадины: система разломов, связанная с положительными движениями блоковых структур в позднедевонское время (Кожалевский выступ), и субмеридиональные нарушения, имевшие место на наиболее позднем этапе формирования впадины (пермь - триас). Согласно нашим материалам, подтверждается мнение, что эти нарушения во впадине проявлялись лишь в конце герцинского этапа и явились реликтами сети поперечных нарушений, существовавших в доседиментационный этап истории развития территории.

Сложная внутренняя структура фундамента с наличием жестких, устойчивых срединных массивов и архейских складчатых систем* обусловила некоторую стабильность территории и неподатливость ее к общему погружению, в связи с чем здесь значительно сокращена мощность девонских отложений. Именно поэтому своеобразие литолого-фациального состава девонских отложений на данной территории заключается прежде всего в различии условий седиментации, что позволило выделить фациальные комплексы, отражающие различный характер строения девонского разреза. Всего установлено пять крупных ритмов, показывающих ход формирования аккумуляции бассейна. Первый ритм объединяет осадки двух горизонтов среднего девона - пярнуско-наровского и староскольского; второй - начиная с верхнего девона, охватывает нижневерхнешигровский и семилукский горизонты; третий - алатырский, воронежский и евлановско-ливенский; четвертый - задонский и елецкий; пятый, неполный ритм включает данково-лебединский комплекс. Выделяются три крупных перерыва в осадконакоплении: на границе среднего и верхнего девона (II и III ритмы), между франским и фаменским ярусами (III и IV ритмы) и на границе девона и карбона. Кроме того, отмечены следы размыва на границе пярнуско-наровских и староскольских олоев, а вдоль южного борта прослеживается перерыв на границе семилукского и алатырского времени.

Характерными чертами формирования первого и второго ритмов является четкая выдержанность мощностей отдельных составных частей разреза. Вскрытые в разных частях впадины разрезы среднего девона представлены однотипными осадками. Первый и второй ритмы имеют много общего в литологическом составе осадков, что свидетельствует о близких условиях седиментации.

Образованию аккумуляционного бассейна предшествовал длительный этап денудации, когда происходило разрушение расчлененных участков рельефа и вынос материала. На значительно выровненной территории в пониженных ее

* Червинская М. В. Тектоника зоны сочленения Припятского и Днепровского грабенев. - В кн.: Проблемы тектоники Припятского прогиба. Минск, 1974, с. 112-116.

частях началось образование осадков в замкнутых водоемах. Почти везде в основании разреза девона расположены продукты разрушения переотложенных кор выветривания. Кори выветривания *in situ* на кристаллических породах мощность до 10 м вскрыты в скважинах на Грибоворуднянской, Брусилловской и Городищенской площадях.

Первый ритм начинается отложениями пярнуско-наровского горизонта, имеющими ограниченное распространение (север территории), мощность 10-30 м и ритмичное строение. В основании расположены грубозернистые песчаники, которые сменяются алевролитами, аргиллитами и доломитами, где обнаружена чешуя рыб, обломки раковин брахиопод, пелиципод и характерные для этого возрастного интервала споры. Отложения староскольского горизонта вскрыты скважинами на севере, северо-западе и почти повсеместно на юге и юго-востоке. Мощность колеблется в пределах 20-40 м. Разрез также имеет ритмичное строение, в основании расположены кварцевые песчаники, выше глинистые доломиты и аргиллиты с прослоями мергелей.

В скважинах Грибоворуднянской и Брусилловской площадей староскольские породы залегают на размытой поверхности пярнуско-наровских образований, в остальных случаях - на породах кристаллического фундамента. Кварцевые песчаники, расположенные в основании разреза девона, представляют собой переотложенные в условиях мелководно-морского бассейна коры выветривания. Хорошая сортировка и окатанность обломочного материала, химический состав свидетельствуют о многократной механической и химической переработке вещества (табл. 1 и 2). Приведенные ниже гистограммы, кумулятивные кривые, данные статистической обработки и химический состав подтверждают это положение (рис. 1 и 2).

Второй ритм начинается терригенными отложениями кинового горизонта (нижнецигровский подъярус), вскрытыми на южном и северном бортах, и охарактеризован фаунистическими и флористическими остатками, мощность изменяется от 10-15 м в бортовых частях до 20-30 м в прибортовых зонах и на выступах фундамента. Разрез начинается карбонатно-терригенными осадками, где преобладающее значение имеют терригенные компоненты до 70%, и заканчивается пластом доломита, содержащим остатки фауны, характерной для нижнецигровского времени. Заканчивается второй ритм органично-детритовыми известняками с остатками фауны брахиопод семилукского горизонта.

Наиболее ранний этап девонского седиментогенеза отличается тем, что осадконакопление на большей части территории происходило в относительно спокойных условиях, о чем свидетельствуют небольшие колебания мощности пластов, однообразный вещественный состав осадков. Хорошо прослеживаются вдоль бортов мономинеральные кварцевые песчаники староскольского горизонта, пласты детритусовых известняков и доломитов нижнецигровского и семилукского горизонтов. Отмечая относительно спокойные условия седиментогенеза среднего и низов верхнего девона, следует иметь

Таблица I

Основные показатели статистической обработки грансостава кварцевых песчаников

Наименование разведочной площади	№ секс.	№ образца интервал, м	Мол- нось	К о э ф ф и ц и е н т ы											Возраст	Специальная характери- стика
				K	Rf	J ₀	So	Ma	\bar{a}	G ²	G	α	φ	β		
Лосиновская	215	$\frac{2149}{2867-2889,9}$	-	-	-	0,5	2,2	0,42	0,24	0,05	0,23	1,35	-0,5	0,9	$D_3^2 dl$	Дельтовые
"	215	$\frac{2150 H}{2889,9-2899}$	-	0,25	0,18	0,3	1,61	0,25	0,16	0,01	0,12	1,4	-0,5	2,1	$D_3^2 dl$	"
"	215	$\frac{2150 C}{2889,9-2899}$	-	0,28	0,04	0,3	1,76	0,42	-	-	-	-	-	-	$D_3^2 dl$	"
"	215	$\frac{2150 B}{2889,9-2899}$	-	0,3	0,18	0,4	2,23	0,42	-	-	-	-	-	-	$D_3^2 dl$	"
"	215	$\frac{2155}{2911,2-2924,9}$	70	0,22	0,10	-	2,0	0,33	0,16	0,03	0,18	2,07	-1	4,4	$D_3^2 dl$	"
"	215	$\frac{2167}{3048-3062}$	-	0,34	0,09	0,6	1,44	0,25	0,13	0,01	0,13	1,77	-0,75	3,3	$D_3^2 dl$	"
"	215	$\frac{2170}{3062-3074}$	26	0,4	0,03	0,5	1,76	0,42	0,17	0,03	0,18	1,77	-0,75	3,2	$D_3^2 dl$	"
"	215	$\frac{2179}{3100,7-3104,7}$	-	0,37	0,22	-	2,59	0,20	0,10	0,02	0,13	3,4	-1,75	13,8	$D_3^2 dl$	"
"	215	$\frac{2180}{3182-3189}$	88	0,47	0,13	0,6	2,0	0,25	0,18	0,03	0,18	2,2	-1	5,1	$D_3^2 dl$	Лагунные
"	215	$\frac{2188}{3304-3512}$	-	0,45	0,01	-	2,1	0,33	0,14	0,4	0,21	2,3	-1,25	4,8	$D_3^2 dl$	Дельтовые
"	215	$\frac{2189}{3513-3521,5}$	-	0,6	0,18	0,5	1,78	0,20	0,13	0,01	0,12	1,9	-1	4,0	$D_3^2 dl$	"
"	215	$\frac{2190}{3513-3521,5}$	17,5	0,31	0,13	0,6	1,76	0,33	0,20	0,05	0,23	1,6	-0,75	1,9	$D_3^2 dl$	"
Гуньковская	218	$\frac{1019 H}{2324-2329}$	-	-	-	-	2,6	0,23	0,09	0,02	0,15	3,5	-1,75	13,5	D_2	Прибрежно- морские

Наименование разведочной площади	№ сква. №	№ образца интервал, м	Мод. носте	К о э ф ф и ц и е н т ы											Возраст	Факральная характеристика
				K	R_f	J_D	SO	Md	\bar{d}	σ^2	σ	α	α φ	β		
Гуньковская	218	$\frac{1020 c}{2324-2329}$	5 -	-	0,22	1,84	0,30	0,10	0,02	0,16	2,7	-1,5	7,9	D_2	Прибрежно-морские	
Пакульская	227	$\frac{202}{3081-3085}$	- -	-	0,5	1,51	0,040	0,03	0,0	0,02	1,77	-0,75	3,5	D_2	Озерные	
"-	227	$\frac{198}{3081-3085}$	- 0,5	-	0,6	1,41	0,05	0,04	0,01	0,11	7,3	-3	51,2	D_2	"-	
"-		$\frac{195}{3081-3085}$	4 0,63	-	-	1,34	0,06	0,06	0,002	0,04	1,1	-0,25	0,7	D_2	"-	
Мринская	210	$\frac{2066}{2400-2410}$	- 0,37	0,3	0,06	2,56	0,13	0,07	0,01	0,10	2,5	-1,5	6,7	D_3'	Лягунные	
"-	210	$\frac{2067}{2510-2515}$	- -	0,36	0,4	1,73	0,13	0,09	0,01	0,01	1,9	-1	3,5	D_3'	"-	
"-	210	$\frac{2068}{2515-2520}$	- -	0,21	0,3	1,48	0,1	0,08	0,003	0,06	1,7	-0,75	3,07	D_3'	"-	
"-	210	$\frac{2070}{2563,9-2568,5}$	0,41	0,4	-	1,48	0,1	0,07	0,003	0,05	1,4	-0,5	1,9	D_3'	Отложения типа пойм	
"-	210	$\frac{2071}{2565,9-2568,5}$	0,41	0,4	0,3	2,0	0,16	0,11	0,011	0,10	1,76	-0,75	3,1	D_3'	"-	
"-	210	$\frac{2072}{2616-2622}$	- -	0,3	-	2,0	0,06	0,05	0,001	0,04	1,95	-1	4,1	D_3'	Дельтовые	
"-	210	$\frac{2074}{2659-2666}$	- 0,63	0,2	-	2,07	0,42	0,21	0,05	0,21	1,52	-0,5	1,71	D_3'	Прибрежно-морские	
"-	210	$\frac{2075}{2751-2752}$	352 -	0,3	0,6	2,55	0,16	0,11	0,02	0,15	3,2	-1,5	10,87	D_3'	"-	

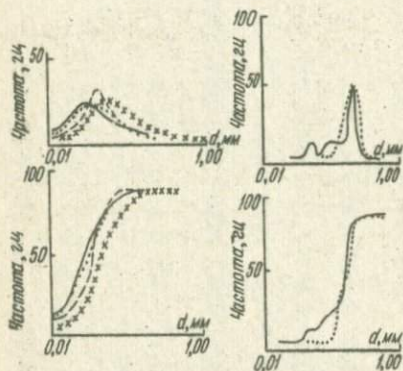


Рис. 1. Относительная частота и куммулятивные кривые песчаников пляжевых фаций.

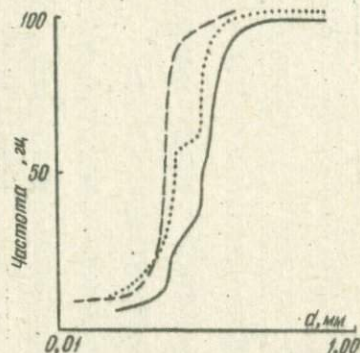
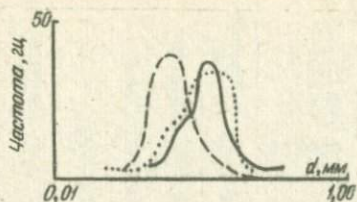


Рис. 2. Относительная частота и куммулятивные кривые озерных песчаников.

в виду, что в среднем девоне, хотя и очень редко, но существовали очаги вулканической деятельности, приуроченные к северной части Брагинско-Лоевского выступа (Городище).

Преобладающая часть девонского разреза (Ш, IV и У ритмы) представлена эффузивно-терригенными, карбонатно-сульфатными и соленосными отложениями. Формирование осадков происходило при интенсивной разломной тектонике и активной вулканической деятельности, что привело к образованию локальных бассейнов осадконакопления (табл. 2). В связи с этим строение Ш и IV ритмов имеет не совсем обычный характер. Пласты конгломератов, песчаников, алевролитов, аргиллитов перемежаются с эффузивными породами самого различного состава от кислого до основного: туфами, туффитами, туфопесчаниками. Широко представлены в разрезе переложенные эффузивы и пирокластические породы. Соленакпление происходило в локальных водоемах, соль залегает в виде пластов, включающих также эффузивы, туфы, переложенные их продукты. Мощности осадков изменяются в значительных пределах от нескольких десятков метров до 1500–2000 м.

Стратиграфический интервал нижней соленосной толщи довольно широк и не одинаков в различных частях впадины. Возраст ее в основном ливенский, однако соленакпление начиналось местами в воронежское и заканчи-

Таблица 2

Результаты химических анализов кварцевых песчаников старооскольского и нижнешигровского горизонтов

№ пробы	SiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	TiO_2	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	S	SO_3 общая	SO_3 сульф.	П.п.п.	Сумма
1100	47,57	6,00	16,31	0,36	10,20	3,02	0,90	3,77	-	2,65	-	9,77	100,55
1098	64,01	2,35	6,79	0,41	12,65	1,13	1,27	1,13	-	0,59	-	10,19	100,52
7	55,36	7,35	20,70	0,92	1,12	2,78	1,71	2,84	-	0,55	-	7,16	100,50
1092	73,82	5,00	11,68	0,44	0,95	1,96	0,74	2,51	-	0,19	-	3,25	100,54
1091	83,93	3,50	7,05	0,37	0,67	1,12	0,59	1,49	-	0,10	-	1,69	100,51
1088	88,40	1,85	5,05	0,12	0,62	0,50	0,38	1,63	-	0,56	-	1,36	100,47
84	48,86	9,00	23,14	0,88	1,42	3,20	1,22	2,93	2,06	-	0,65	8,13	100,56
3	56,70	6,80	21,32	0,88	0,57	2,35	1,23	3,20	0,93	-	0,51	6,51	100,53
1099	69,62	3,70	9,27	0,60	6,15	1,47	1,59	1,63	-	0,55	-	5,74	100,32

валось в ливенское время. Между франским и фаменским ярусами существовал довольно длительный перерыв, о чем свидетельствуют сохранившиеся в отдельных случаях коры выветривания или продукты их разрушения в виде каолинитового цемента или стяжений каолинита в базальных песчаниках задонского горизонта. В основании четвертого ритма расположена довольно мощная (300-500 м) терригенная толща мелководно-морских осадков, хорошо прослеженная на всей территории. Верхняя соленосная толща не имеет повсеместного распространения. Начавшаяся в позднееленское время перестройка структурного плана и активная вулканическая деятельность привели к образованию локальных, хотя и более широких, чем в ливенское время, бассейнов соленакпления.

Ритм У неполный, так как глубокий предкаменноугольный разрыв местами почти нацело уничтожил значительную часть осадков, а в остальных случаях нижнекаменноугольные отложения залегают на различных горизонтах надсолевой толщи. Мощность ритма установить трудно, так как граница девона в настоящее время не ясна. Особенностью формирования осадков У ритма является наличие мощной эффузивно-туфогенной толщи, сложенной базальтовыми порфиритами, диабазами, кварцевыми порфиритами, рiolит-порфиррами, чередующимися с туфогенными породами. В прослоях и линзах аргиллитов, мергелей и известняков содержится комплекс спор, характерных для верхней части данковского горизонта. Разрез девонских отложений завершается довольно мощным комплексом континентальных фаций, представленных аллювиальными и озерными образованиями. Вполне вероятно, что в конце девонского времени в краевых частях впадины формировались крупные аллювиальные системы, когда размыту подвергались различные горизонты верхнего девона, в том числе и эффузивно-туфогенная толща.

Изложенные выше основные характерные черты девонского седиментогенеза позволяют сделать вывод о том, что девонский этап формирования Днепровско-Донецкой впадины имел две различных по времени и условиям стадии. Первая стадия характеризуется относительно спокойным и медленным прогибанием территории (I и II ритмы L_2-L_4), формированием осадков небольшой мощности и значительной протяженности. Широко распространен комплекс прибрежно-морских фаций с преобладанием пляжевых и озерных осадков. Обстановка для формирования ловушек стратиграфического и литологического типа в это время была весьма благоприятной. На склонах выступов фундамента выклинивавшиеся песчаные пласты перекрываются глинистыми осадками. Максимальная концентрация терригенного материала происходила на обширных пляжевых зонах со стороны пологих склонов выступов (Копелевского, Брусилковского, Писковского и других). Восточнее можно предполагать развитие осадков более глубоководного бассейна.

Для второй стадии характерно интенсивное перемещение блоков с разрывными нарушениями и активной вулканической деятельностью. В это время формировался самый значительный по мощности и пестрый по фациальному

составу комплексов осадков (Ш, IV и частично V ритмы, $D_3^1 - D_3^2$). В разрезе преобладают эффузивно-терригенные и терригенно-карбонатные осадки. Одновременно с вулканической деятельностью в узких локальных бассейнах происходило соленакопление, соль залегает в виде пластов и чередуется с переклаженными и пластовыми эффузивами, а также пиропластикой.

В южной и частично северной краевой зонах соленосная толща содержит пласты и линзы терригенного материала с хорошими фильтрационными свойствами. Расположение их приурочено к склонам выступов: Видальцевско-го, Мринского, Монастырщенского, Гнединцевского и др. В межкупольных зонах мощность терригенных отложений превышает 1000 м, ближе к центральной части возможно выклинивание песчаных пластов и постепенное замещение их глинистыми со значительным уменьшением мощности. Благоприятные условия для формирования ловушек нефти и газа предполагаются на крыльях соляных валеобразных поднятий, где прослеживается опесачивание разрезов терригенной толщи елецкого горизонта. С надсолевыми красноцветными отложениями V ритма (верхняя часть данковского горизонта) могут быть связаны как литологические, так и комбинированные типы ловушек.

УДК 551.491.8+549.01

В.В.Колодий, М.Б.Рипун, Т.П.Сиван

УЧАСТИЕ ПОРОВЫХ РАСТВОРОВ В АУТИГЕННОМ МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИИ

Материалом для этой работы послужили данные минералого-литологического изучения глинистых пород в процессе отжатия поровых растворов в условиях меняющихся нагрузок и характера поровых растворов.

Опресовывание поровых растворов проводилось в пресс-формах при максимальной нагрузке на образец не более 980 кгс/см². Средние нагрузки не превышали 151-602 кгс/см². Особенности химического состава поровых растворов детально изложены в работах [3, 4 и др.].

Объектом исследований были образцы майкопских глин (нижний неоген-верхний палеоген), вскрытых скважинами на глубинах 560-1490 м, и мергелей, аргиллитов и алевролитов (эоцен-нижний мел) Крымского п-ова (пл. Азовская, Восточная, скв. 774, 801, 794, 780, 805; пл. Виноградовская, Советская, скв. 50, 758, 762; пл. Андреевская, скв. 201; пл. Северо-Сивашская, скв. 22, 26, 34; пл. Северо-Серебрянская, скв. 4; пл. Верхне-Курганская, скв. 101).

Минералогический состав глинистых пород (минералы глин и неглинистые минералы) определялся комплексом исследований: микроскопических, рентгенометрических, термометрических, аналитических (химический и спектральный анализы).

В анализированных образцах большое внимание было уделено аутигенному минералообразованию в глинах, проходящему, главным образом, с участием иловых и поровых растворов. Масштабы этого процесса ограничены

из-за низких фильтрационных свойств глин. Обладая высокой первоначальной пористостью, глины остаются практически непроницаемыми даже на стадии раннего диагенеза. В процессе литогенеза в глинах ощутимо снижаются емкостные свойства и проницаемость. Аутигенное минералообразование в процессе литогенеза происходит не с участием активно перемещающихся вод, а при содействии поровых растворов и диффузионного перераспределения минерального вещества. Немаловажную роль в раннем диагенезе играет аморфное минеральное и органическое вещество, расходуемое на формирование новообразований и сорбирующее различные элементы. В процессе литификации минералы глин в различной степени обогащаются или обедняются отдельными компонентами, трансформируются в более компактные, упорядоченные фазы и минеральные виды. Меняется и состав поровых вод, в свою очередь воздействующих на породы.

На основании проведенных нами литологических исследований в составе майкопских и мел-палеоценовых глинистых пород присутствуют следующие аутигенные минералы, возникшие в раннедиагенетический и эпигенетический этапы существования пород: пирит, глаукоцит, кальцит, аутигенный кварц, аморфное гелевидное органическое вещество (гумусовая и сапропелевая органика) и минералы глин. Среди последних к аутигенным минералам уверенно относим монтмориллонит, развившийся по теплово-вулканическому материалу, широко распространенному по всему изученному разрезу. Этот монтмориллонит играет немаловажную роль в сорбции ряда элементов (поглощенные комплексы) и удерживании воды в породах.

Состав глинистых минералов по разрезу изменяется в сторону их большей мономинеральности. Однако, по всему разрезу неогена и палеогена присутствуют монтмориллонит, гидрослюда, возможно, каолинит (по оптическим данным). Все они слабо окристаллизованы (характеризуются широкими пиками на дифрактограммах). Для неглинистых новообразований обычно характерны небольшие разломы и слабо выраженный идиоморфизм зерен.

Для изучения процессов минералообразования, происходящих в породах при гравитационном их уплотнении, привлечены результаты химического исследования пород до и после опрессования, позволяющие проследить перераспределение элементов не только в стадии обводненного осадка (в диагенезе), но и в период окаменения пород (в литогенезе). Из приведенных ниже данных следует, что литогенетические преобразования происходят в процессе все возрастающего сжатия, с участием поровых растворов и подвижной (активно) органической субстанции.

Самые молодые отложения - неогеновые - представлены верхней частью майкопских глин. Глины имеют пелитовую и алевропелитовую структуру, местами обогащены (до 10%) тонкодисперсной углистой органикой, разноориентированной (фитагмопелитовая структура) и субпараллельно расположенной. Пелитоморфная глинистая масса слабо раскристаллизована

с низкими цветами интерференционной окраски или изотропна (скв.794, 560-570 м). В отдельных образцах присутствует обломочная примесь (до 5-10%). В составе обломков преобладает кварц с примесью слюды, хлорита, единичных зерен циркона, рутила, турмалина.

Зерна аутигенных минералов обычно меньше, чем обломочных (до 0,03 мм против 0,06-0,1 мм), и представлены глауконитом, пиритом, кальцитом, халцедоном. Пирит часто развивается по обугленным растительным остаткам (скв.794, 560-570 м).

С глубиной (скв.805, 1570-1580 м; скв.774, 1627-1635 м) увеличивается доля окристаллизованных глин с оптически ориентированной структурой основной массы. Состав минералов глин гидрослюдистый, монтмориллонитовый с примесью микровзернистого карбоната (1-2%) и тонкодисперсного пирита.

Процесс лабораторного отжата действует на структурно-текстурные изменения глин аналогично геостатической нагрузке по мере погружения. В образцах глин после отжата поровых растворов более четко намечается ориентированное расположение чешуек минералов. Обломочные минералы обособляются, образуя микролинзы, гнезда.

Более наглядно влияние отжата на минерально-структурные изменения глин проявляется при детальном последовании тонкодисперсной фазы.

По данным термического и рентгеновского анализов, в составе верхнемайкопских глин много монтмориллонита, хорошо идентифицированного дифрактограммами, дифференциальными термическими кривыми и оптическими данными. На термической кривой (рис. 1, кривая 4) четко видны три эндотермических эффекта (100° , 500° , 760° C) с наиболее интенсивным первым, присущим обычно монтмориллонитам, реже иллитам [27]. Растянутый экзотермический пик (в интервале $120-700^{\circ}$ C) обусловлен сгоранием органики и преобразованием пирита.

В процессе отжата монтмориллонит, как сильно гидрофильный минерал, интенсивно поглощает воду (разбухает), что видно по возросшему первому эндопику на термограмме (рис. 1, кривая 4). Это может быть объяснено присутствием в поглощенном комплексе монтмориллонитов натрия и лития, способных увеличивать толщину слоя адсорбированной воды в структуре минерала [2, 57].

По данным химического анализа глин (таблица), в образцах, подвергшихся отжатию поровых растворов, возрастает содержание SiO_2 , K_2O и серы, снижается содержание ряда катионов (Al^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+}), что, возможно, связано с освобождением их из монтмориллонита (поглощенные комплексы) или растворимых тонкодисперсных минералов. В процессе десорбции глинистые породы обедняются микроэлементами Ni , Mo , в то же время возрастает содержание Na , Co , Ga , Nb (на один порядок).

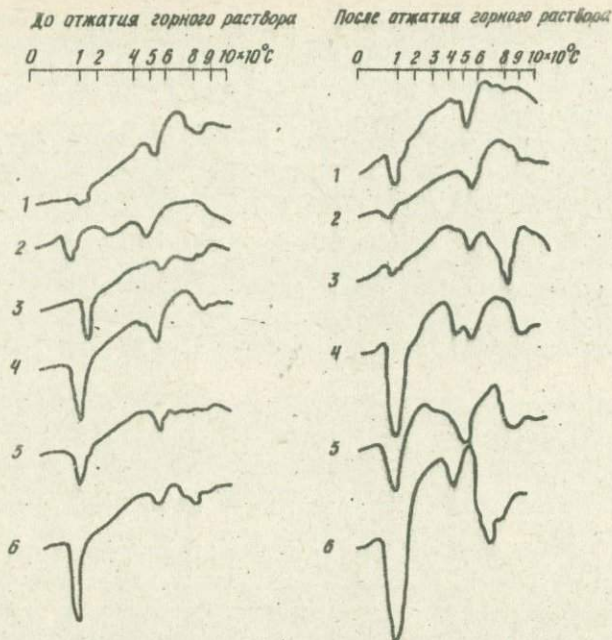


Рис. 1. Термограммы глин до и после отжатия горных растворов: 1 - Советская пл., скв.758, 1110-1120 м, средний майкоп; 2 - Советская пл., скв.757, 1058-1070 м, средний майкоп; 3 - Советская пл., скв.758, 1210-1220 м, нижний майкоп; 4 - Восточная пл., скв.794, 560-570 м, верхний майкоп; 5 - Советская пл., скв.762, 818-830 м, нижний майкоп; 6 - с.В.Курганное, скв.101, 143 м, нижний мел.

Такое перераспределение ряда элементов позволяет допустить, что отжатые поровые растворы играют немаловажную роль в переносе вещества во вторичном минералообразовании, в изменении состава и емкостных свойств ряда минералов (монтмориллонита, органического вещества), а также в изменении геохимической характеристики и емкостей гранулярных коллекторов.

Среднемайкопские глины по вещественному составу почти не отличаются от верхнемайкопских. Структура глин пелитовая, алевритовая, редиктовая туфовая, пепловая. Состав минералов глин: монтмориллонит, гидрослюда, возможно, каолинит. По всему разрезу встречается примесь вулканического материала (измененное и свежее вулканическое стекло), плагиоклазы, биотит, апатит, циркон и др. В составе обломочной примеси алевритовой размерности отмечается кварц, слюда, растительные обугленные остатки, нередко пиритизированные.

Аутигенные минералы, кроме раннедиагенетического пирита, глауконита, включают цеолиты (лучистые) и монтмориллонит (по вулканическому ма-

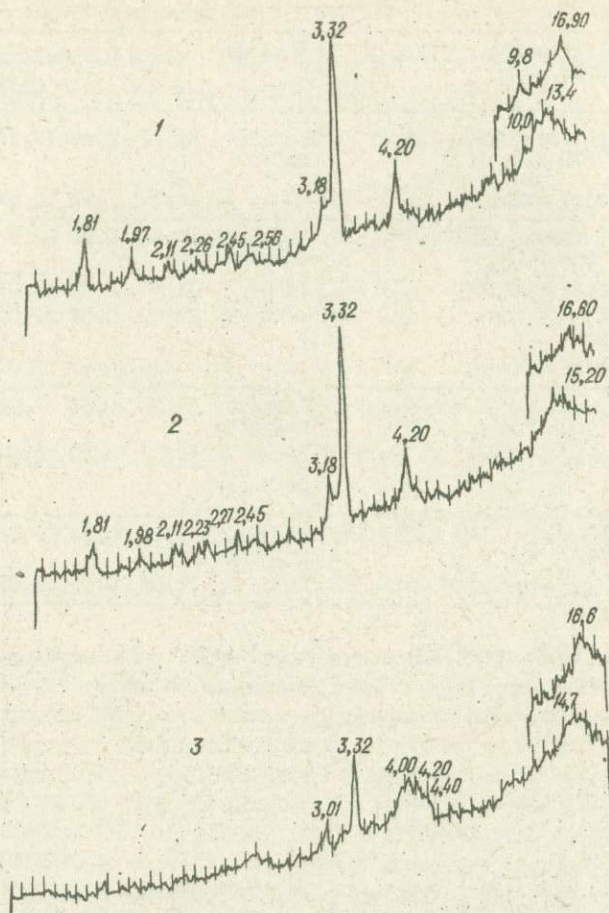


Рис. 2. Дифрактограммы глин майкопских отложений Крыма: 1 - Советская пл., скв. 768, 1110-1120 м, средний майкоп; 2 - Советская пл., скв. 757, 660-670 м, средний майкоп; 3 - с.В.Курганное, скв.101, 143 м. нижний мел (апт-альб).

териалу), редко кальцит. Постоянно встречающийся в глинах кальцит (по данным спектрального анализа) чаще всего входит в состав не карбонатов (судя по низкому содержанию CO_2 , по данным химических анализов, см. таблицу), а вулканического материала (плагноклазы, цеолиты, монтмориллонит). Видимо, присутствием кальция в составе монтмориллонита обусловлена ступенька в первом эндопике на термограмме (см.рис.1, кривые 1,2).

Химический состав третичных глинистых пород Крыма в процессе отжатия

№ образца	Площадь, скважина, интервал, м	Порода	Возраст	С о д е р ж а н и е			
				SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3
706	Азовская, Восточная скв. 794, 879-880	Глина	Верхний майкоп	53,60	0,67	17,21	5,18
707	То же, после отжатия	"-	То же	64,29	0,68	13,83	4,21
716	Азовская, Восточная скв. 780, 996-1004	"-	Верхний майкоп	54,73	0,75	16,92	3,87
717	То же, после отжатия	"-	То же	55,10	0,76	19,54	3,64
726	Советская, скв. 758, 1100-1110	"-	"-	67,40	0,63	11,07	3,91
727	То же, после отжатия	"-	"-	67,68	0,57	10,99	4,09
752	Северо-Сивашская скв. 22, 1700-1705	Карбонатная глина	Средний палеоген	54,22	0,41	7,22	3,55
753	То же, после отжатия	То же	То же	54,30	0,40	7,72	2,40
760	Северо-Сивашская скв. 26, 1479-1484	Алевролит	Нижний палеоген	86,12	0,35	4,63	2,05
761	То же, после отжатия	"-	То же	87,57	0,35	4,06	1,27

Тонкодисперсная (0,001 мм) фракция глин имеет полиминеральный состав с преобладанием гидрослюда и монтмориллонита. Характер термических кривых напоминает типичные кривые монтмориллонита с тремя эндопиками, осложненные эндопиками гидрослуд и экзопиками органики и пирита (см. рис. 1, кривые 1,2). На дифрактограмме (рис. 2) заметно выделяется рефлекс $15,2 \text{ \AA}$, набухающий при насыщении этиленгликолем до $16,2 \text{ \AA}$, иногда появляются рефлексы иллита и плагисклавов ($3,18 \text{ \AA}$, $4,20 \text{ \AA}$ и др.).

В отжатых образцах глинистые минералы приобретают оптически ориентированную структуру. Обломочные минералы, органическое вещество и рассеянный пирит иногда создают микролинзы и гнездовидные скопления.

По данным элементарного анализа, в отжатых породах возрастает количество кальция и магния и уменьшается содержание натрия (на один порядок). Возможно, это связано с более прочными связями Ca^{2+} и Mg^{2+} по сравнению с Na^+ в структуре монтмориллонита. Некоторые глины в процессе отжатия обогащаются микроэлементами (Co , Nb , Ni , Cu) и Mn .

Образцы нижнемайкопских глинистых пород характеризуются гелевидной и алевропелитовой структурой. В слабо раскристаллизованной гелевидной массе глин попадаются алевроитовые зерна кварца, глауконита, слюд, полевых шпатов и обугленные растительные остатки, нередко пиритизированные. Отдельные образцы пород обогащены вулканогенным санидином, кварцем и девитрифицированным вулканическим стеклом.

КОМПОНЕНТОВ, вес. %

FeO	MnO	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	H ₂ O ⁻	nnn	CO ₂	SO ₃	S ²⁻	S=O	Сумма
3,23		1,43	2,15	2,14	1,19	3,60	7,82	1,36	Не об- нару- жено	0,09		99,67
1,59		1,38	1,19	2,28	1,14	2,02	6,78	0,10	0,15	0,06		99,70
5,14		0,98	1,97	2,32	1,01	1,73	7,64	2,80	Следы	0,08		99,43
3,95	0,22	0,95	1,65	2,32	0,98	1,74	7,87	1,37	0,14	0,05		100,28
1,51		0,77	1,16	2,23	1,20	1,92	6,90	0,11	0,35	0,81	0,20	99,77
1,62		0,84	1,21	2,07	1,15	1,88	5,92	0,38	0,35	0,82	0,20	99,57
0,98		14,02	1,27	1,70	0,61	1,60	3,28	10,93	0,20	0,27	0,07	100,14
0,93		13,42	1,42	1,70	0,60	1,50	4,97	10,41	Не об- нару- жено	0,12	0,03	99,86
0,79		0,78	0,66	1,20	0,51	0,81	2,37	0,07	То же	0,06		100,40
0,75		0,77	0,31	1,26	0,48	0,62	2,87	Следы	"-	0,06		100,31

Пелитовая часть глин, по данным термики и рентгена, состоит из монтмориллонита и гидрослюда с примесью органического вещества (экзопик в интервале 200-780°C). В одном образце после отжата на термической кривой (см. рис. 1, кривую 5) заметны более интенсивные пики два эндопика, соответствующие выделению межслоевой и гидроксильной воды. В другом образце (явно гидрослюдистом) усиливается третий эндопик (820°C), что, возможно, связано с нарушением структуры (дислокацией) входящего в состав глин кальция.

Химические анализы образцов глин подтверждают это (см. таблицу) и указывают на уход CO₂ из пород в процессе отжата (обр. 717). Некоторые изменения происходят в содержании полуторных и закисных форм железа и алюминия. В одном случае (обр. 716 и 717) возрастает количество Al₂O₃ и почти эквивалентно в том же образце уменьшается содержание FeO. В другом образце уменьшение Al₂O₃ вызывает такое же увеличение содержания Fe₂O₃. Вероятнее всего, эти явления связаны со структурными изменениями в монтмориллоните (обмен катионов в поглощенном комплексе). Подобные замены катионов имеют место в монтмориллонитах [2]. Они влияют на физико-химические свойства монтмориллонитов, в частности на удерживание воды в межслоевом пространстве.

Среднепалеогеновые отложения, по данным микроскопии, представлены пелитоморфными известняками, мергелями, карбонатными алевропелитами и

алевролитами. Структуры пород органогенные, пелитоморфные, алевропелитовые и алевритовые. Цементирующая масса пород гелевидная, пелитоморфная, по составу глинистая и глинисто-карбонатная. Минералы глин разнообразны: монтмориллонит, иллит, каолинит (по оптическим данным). Содержание обломочного материала достигает 50% (кварц, слюда, полевые шпаты, вулканическое стекло, хлорит, турмалин, рутил, апатит, циркон). Среди аутигенных минералов выделяются раннедиагенетические - пирит, глаукоцит, кальцит, фосфаты, цеолиты и позднедиагенетические - кварц и титанистые минералы (анатаз, брукит).

Нижнемеловые породы (апт-альб) изучались по двум образцам: органогенный известняк (скв.4, гл.3568-3577 м) и уплотненная глина (скв.101, гл.143 м). Для наших целей большой интерес представляет глина. Структура глин оптически ориентированная, состав - гидрослюдисто-монтмориллоновый. Двупреломление глинистых минералов, благодаря присутствию органической субстанции (бурый пигмент) и железа (растянутый экзопик на термической кривой, см. рис.1, кривая 5), заметно варьирует. Большой интерес представляет дифференциальная термическая кривая в области трех эндопиков, указывающая на потерю воды. Размах эндотермических реакций указывает на интенсивное и более длительное выделение воды в отпрессованных образцах, что может быть объяснено поглощением воды в процессе отжатия поровых растворов. Раньше упоминалось о том, что усиленное набухание монтмориллонита, особенно развившегося по вулканическому стеклу, вызывает соответствующие катионы (например, натрий). Возможны и другие причины, обуславливающие сорбционные свойства глин. К ним относятся концентрация ионов в поровых растворах. Известно, что с уменьшением минерализации растворов у монтмориллонита и иллита увеличивается количество адсорбированной воды. Особенно это характерно для глинистых минералов, развившихся по тепловому материалу и обладающих высокоразвитой поверхностью и высокосорбционными и каталитическими свойствами [27].

Проведенные минералого-литологические исследования глинистых пород мел-палеоген-неогенового возраста Крыма показали, что в процессе отжатия поровых вод в породах заметно меняется содержание некоторых макро- и микроэлементов. В одних глинах количество элементов уменьшается, в других возрастает.

Наблюдаемые изменения элементарного состава могут быть обусловлены меняющимся вещественным составом аутигенных и глинистых минералов и их кристалло-химическими структурами, а также неравномерным распределением ряда компонентов в породе, адсорбцией элементов различными минералами глин и органической субстанцией и изменением адсорбционной способности самих элементов в процессе диагенеза и литификации пород.

Оценить роль каждого упомянутого фактора пока не удалось в связи с ограниченным количеством исследуемых образцов глин и слабой изученностью органического вещества.

По предварительным данным, соотношения в группе минералов глины по разрезу заметно меняются (см. рис. 1, термические кривые). Однако четко намечается связь аутигенного минералообразования и перераспределения элементов с трансформацией продуктов вулканической деятельности с широко развитыми вторичными монтмориллонитами, способными поглощать и длительно удерживать в процессе гравитационного уплотнения воду и ряд поглощенных ионов.

Органическая субстанция также играет немаловажную роль в постседиментационном диффузном перераспределении ряда элементов.

Л и т е р а т у р а

1. Алиев А.Г., Даидбекова Э.Л. Петрография майкопских отложений Азербайджана. Баку, Изд-во АН Аз.ССР, 1952. 238 с.
2. Грим Р.Е. Минералогия глины. М., Изд-во иностр. лит., 1956. 450 с.
3. Колодий В.В., Сиван Т.П. Порові розчини третинних відкладів Рівнинного Криму. - Довов. АН УРСР. Сер. Б. 1973, 1, с.18-21.
4. Колодий В.В., Сиван Т.П. Сравнительная характеристика поровых растворов и пластовых вод третичных отложений Крымской нефтегазоносной области. - Нефть и газ. пром-сть, 1974, № 4, с.11-15.
5. Матвеева Л.И. Поровые воды осадочной толщи Припятской впадины. Минск, Наука и техника, 1973. 160 с.
6. Engelhardt W., Tunn W. Über das Strömen von Flüssigkeiten durch Sandstone. - Heidelberg. Beitr. Min. Petrogr., 1954, Lfg. 4, N 12, S. 138-143.

УДК 552.5

С.И.Рыбалко

К ЛИТОЛОГИИ ВЕРХНЕМИОЦЕН-ПЛИОЦЕНОВЫХ ОТЛОЖЕНИЙ НИЖНЕГО ДНЕПРА

Полученные в результате буровых работ НИС "Геохимик" в период 1973-1975 гг. новые данные по литологии верхнемиоцен-плиоценовых отложений устьевой части Днепровского, Березанского лиманов и Одесской банки позволили нам несколько по-иному трактовать геологические события этого времени, что и послужило основанием для написания этой статьи.

В основании четвертичных отложений Нижнего Днепра развиты породы неогена - известняки верхнего миоцена и плиоцена, а также плиоценовая песчано-глинистая толща.

Верхнемиоценовые (сарматские) отложения представлены средним и верхним подъями.

Среднесарматский подъерус трансгрессивно залегает на нижележащих породах и развит повсеместно. Сложен известняками, песками и глинами. Пески развиты узкой полосой от м. Станислав до Каховки и далее на восток. Г.И.Молявко *Л* определил в известняках ставролит-дистен-силлиманитовую ассоциацию минералов. Общая мощность этих отложений на юге достигает 100 м.

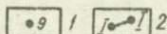
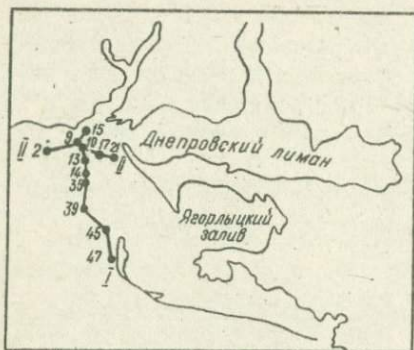


Рис. 1. Схематическая карта расположения скважин в северо-западной части Черного моря [67]: 1 - точка скважины; 2 - линии геологических разрезов.

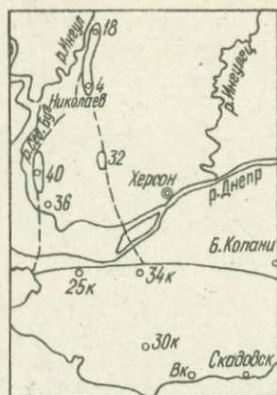


Рис. 2. Схема распространения киммерийских отложений в низовьях Днепра [47]: границы современного распространения киммерийских отложений (1) и древнего распространения киммерийских отложений (2).

Верхнесарматский подъярус распространен меньше, чем среднесарматский. Эти отложения представлены известняками (в основном ракушечниками и оолитовыми известняками), песками, глинами и мергелями. На левобережье р. Днепра развиты известняки с прослоями глин, мергелей, редко песков. Верхнесарматские известняки по минеральному составу близки к среднесарматским [17]. Верхнесарматские восьмиметровой мощности зеленовато-серые и голубовато-серые, мергелистые глины с прослоями оолитовых известняков (мощностью до 20 см) вскрыты на северном и южном склонах восточной части Одесской банки в 1973-1975 гг. бурением, проведенным НИС "Геохимик" [67]. Размытая кровля верхнемиоценовых отложений залегает на абсолютной отметке 40-50 м, а максимальные ее погружения приурочены к западной части Тендровской косы (скв. 45 и 47 на рис. 1). Мощность верхнесарматских отложений увеличивается к югу и достигает 80 м.

Местический ярус представлен морскими и континентальными образованиями и расчленяется на три горизонта. Нижний пресноводный - сложен песчано-глинистыми породами. Средний морской - состоит из известняков, а верхний - вновь пресноводный и вновь сложен песками и глинами. Отложения, в основном, развиты на правобережье Днепра, где их мощность достигает 60 м. Местические отложения вскрыты бурением НИС "Геохимик" в скв. 15 (рис. 1), в устье Березанского лимана, где они представлены зеленовато-коричневой глиной с охристыми пятнами гидроксидов железа, включениями и прослоями глины голубовато-серого и буровато-зеленого цвета [67].

Понтический ярус широко распространен, хотя в пределах дельты Днепра понтические известняки местами бывают размывы. На правом берегу Нижнего Приднепровья они залегают выше уровня моря на отметках +10 -20 м.

По данным Г.И.Моляко, понтические отложения состоят из оолитовых известняков (нижний горизонт) и известняков-ракушечников (верхний горизонт).

По нашим данным [67], породы понта также встречены в северной части устья Днепро-Бугского лимана (скв.15, 19а), где они слагают денудационные останцы, вершины которых местами находятся выше уровня моря (о.Березань). Мощность их 7 м, а сложены они преимущественно известняками-ракушечниками.

Для понтических известняков нами были определены содержания основных минералов в тяжелой фракции, составляющей по весу немногим более 0,1%, а основные ее компоненты - эпидот, амфиболы, дистен, силлиманит и лейкоксен составляют соответственно 0,05%; 0,02; 0,01; 0,01; 0,01 и 0,005%.

Киммерийский ярус. Залегающий выше киммерийский ярус широко распространен на левобережье Нижнего Днепра, где северная граница его, по данным О.Н.Кириченко [37], расположена по линии: Ягорлицкий п-ов, с.Бехтерн, Чаплынка, Ново-Троицкое. Им же наиболее детально рассмотрена литология, стратиграфия и химизм киммерийских отложений Северного Причерноморья. О.Н.Кириченко [37] выделяет здесь табачные глины, оолитовые железные руды, пески и песчаники.

Киммерийские отложения в дельте Днепра вскрыты также скважинами, пробуренными различными организациями МГ УССР, - Херсонской ГРП, Причерноморской экспедицией и катировочным бурением 1968 г. [27].

Исследованиями А.Г.Насада и Ю.Б.Льюлева [4] установлены киммерийские отложения на правом берегу Днепра близ г.Николаева, где их мощность достигает 10 м.

Изученные А.Г.Насадом и Ю.Б.Льюлевым киммерийские морские сероватозеленые глины развиты в виде изолированных участков, вытянутых в субмеридиональном направлении на левобережье Бугского лимана, и простираются полосой от дельты Днепра вблизи сел Посад-Покровское и Александровка в северо-восточном направлении до г.Николаева и далее по левому берегу р.Ингул до с.Виноградное и Лобанчик (рис. 2). В 1974 г. бурением с НИС "Геохимик" установлена в 6 км западнее Тендровской косы под 20-метровым слоем воды на акватории Черного моря 25-метровая толща песков и песчаников, низы которой датируются по палеонтологическим и литологическим данным как киммерийско-куяльницкие. В толще киммерийско-куяльницких разномеристых песков встречены прослой сидеритизированного песчаника, напоминающие табачные песчаники киммерийского возраста, развитые на левобережье Нижнего Днепра. Киммерийский возраст песчаника подтвержде-

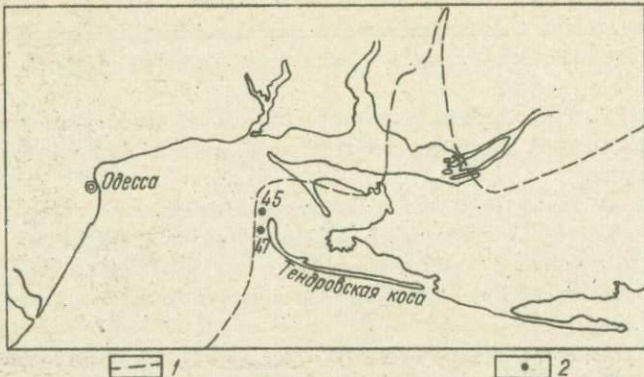


Рис. 3. Контур Азово-Черноморской киммерийской рудной провинции: 1 - граница Азово-Черноморской рудной провинции; 2 - скважины в море.

ется также несколько повышенным содержанием железа (Fe_2O_3 - 2,34% и FeO - 8,86%), фосфора (P_2O_5 - 3,85%) и кальция (CaO - 9,66%).

С учетом приведенных выше данных о распространении киммерийских отложений в низовьях Днепра западный контур киммерийской Азово-Черноморской железорудной провинции несколько видоизменяется и будет иметь вид, изображенный на рис. 3.

Куяльницкий ярус представлен морскими (нижний) и континентальными (верхний) отложениями и вскрыт рядом скважин.

Анализ литературных и фондовых материалов по минералогии и литологии морских куяльницких отложений Нижнего Приднепровья, а также наши собственные наблюдения позволяют отметить увеличение тяжелой фракции в этих отложениях в северо-западном направлении, что, по нашему мнению, служит указанием на направление стока. Реки, впадавшие в куяльницкий бассейн и формировавшие морские куяльницкие отложения, текли с северо-запада - с Побужья, т.е. направление куяльницкой речной сети было унаследовано с киммерийского времени.

Большое количество неустойчивых минералов в морских куяльницких отложениях свидетельствует о том, что реки, поставлявшие терригенный материал в нижнекуяльницкий морской бассейн, текли с Побужья. К подобным же выводам при построении палеогеографических схем киммерийского века пришел ранее О.Н.Кириченко [37].

Континентальный верхний куяльник сохранился лишь на м.Станислав, где в основании серых песчано-алевроитовых пород и красно-бурых глин развиты серые, светло-серые, светло-желтые и желтые пески. Мощность песков изменчива. Неогеновый возраст этих отложений определен Н.Н.Трашук [5]. Более спорным является их генезис - одни исследователи считают их лагунными, другие - речными, третьи - прибрежно-морскими.

Содержание фракций менее 1 мм, менее 0,5 мм и менее 0,25 мм в этих песках – менее 1%; глинистые фракции отсутствуют, содержание алевритов – 9,6%. Максимальным распространением пользуется фракция менее 0,1 мм – она содержится в количестве 89,1%, что и определяет название породы – песок мелкозернистый, алевритистый.

Минеральный состав песков приведен в таблице.

Минеральный состав верхнекуальницких песков м. Станислав

М и н е р а л ы	Содержание минералов в классах крупности, %			
	>1 мм	0,5 - 0,25	0,25 - 0,1	<1 мм
Легкая фракция (до 96,5%)				
Кварц		97 - 87	98 - 90	89 - 90
Полевые шпаты		3 - 10	2 - 10	10 - 10
Гидрокислоты <i>Mn</i>		Знаки	Знаки	1
Кальцит		-	-	Знаки
Слюда		Знаки	-	-
Обломки пород	100	-	-	-
Тяжелая фракция (до 3,5%)				
Лейкоксен			10 - 13	13 - 5
Ильменит			15	15
Ставролит			13 - 10	13 - 6
Гранаты			30 - 22	12 - 25
Рутил			2	12 - 5
Дистен			10 - 15	8 - 15
Амфибол			15 - 20	8 - 10
Циркон			-	8 - 10
Силлиманит			5	6 - 10
Турмалин			5 - 15	8 - 14
Группа эпидота			-	3

Коэффициент сортировки исследуемых песков равен 1,077, а средний размер зерна (M_n) – 2,72 или близкий к 0,16 мм.

По классификации Fridman (1962), эти отложения являются умеренно сортированными речными песками. На основании детального изучения минерального состава этих отложений удалось решить вопрос и об их принадлежности к питающей провинции.

Как видно из приведенной таблицы, основными минералами тяжелой фракции этих отложений являются гранат (альмандин), содержание которого достигает 30%, лейкоксен (10%), ильменит (15%), амфиболы (15%) и ставролит (13%). Причем гранат явно преобладает.

В тяжелой фракции Днепровской питающей провинции, как известно из многочисленных источников, основным минералом является ильменит, при высоком содержании циркона, дистена, силлиманита, ставролита и других, сносимых с Украинского цита р. Днепра и ее притоками. Преобладание же или высокое содержание в тяжелой фракции граната характерно не для Днепровской, а для Побужской питающей провинции. Таким образом, генети-

ческая связь этих отложений с Побужской питающей провинцией устанавливается весьма надежно по их литологии.

Проведенные литолого-геохимические исследования верхнемиоцен-плиоценовых отложений Нижнего Приднепровья, по нашему мнению, позволяют вплотную подойти к решению ряда важных палеогеографических задач, основными из которых являются: время возникновения Днепра, влияние его стока на формирование осадочного чехла северо-запада Черного моря, местоположение его древней дельты и т.п.

Решение этих задач является целью наших дальнейших исследований.

Л и т е р а т у р а

1. Молявко Г.И. Неоген півдня України. К., Наук. думка, 1960. 223 с.
2. Горещкий Г.И. Аллювиальная летопись великого Пра-Днепра. М., Наука, 1970. 495 с.
3. Кириченко О.Н. Палеогеография киммерийского Азово-Черноморского железорудного бассейна по данным литолого-минералогических исследований. Автореф. канд. дис., К., 1966. 26 с.
4. Насад А.Г., Лылев Ю.Б. Деякі дані про поширення морських кимерійських відкладів на правому березі Дніпра. - Вісн. Київ. ун-ту, сер. геол., 1971, № 12, с.112-115.
5. Трачук Н.Н. Смена состава малакофауны и нижняя граница морских четвертичных отложений в Причерноморье. - В кн.: О нижней границе четвертичного периода. К., 1973, с.22-30.
6. Научно-исследовательское судно "Геохимик" и некоторые итоги первых рейсов в северо-западную часть Черного моря. К., 1977. 72 с. Авт.: Б.Ф.Шажков, С.И.Рыбалко, А.В.Григорьев, О.Н.Подоплелов.

УДК 551.3.051+552.5:551.735/736(477)

О.Ф.Рябых

ЭВОЛЮЦИЯ ПОЗДНЕПАЛЕОЗОЙСКОГО ОСАДКОНАКОПЛЕНИЯ В ДНЕПРОВСКО-ДОНЕЦКОЙ ВПАДИНЕ

История накопления отложений позднего донецкого палеозоя рассматривалась многими исследователями. Однако вопрос об эволюции осадконакопления в отношении рассматриваемого региона оказалось возможным поставить совсем недавно. Впервые в таком плане некоторые особенности седиментации венчающей карбон араукаритовой свиты были рассмотрены Г.В.Карповой [3]. При этом завершение процессов угленакопления, как и изменение ряда других факторов, Г.В.Карпова справедливо связывает с аридизацией климата.

В крупном плане эволюцию накопления позднепалеозойских отложений характеризует вертикальная последовательность осадочных формаций региона. Осадочные комплексы образуют здесь закономерный ряд, в котором за угленосной формацией следует красноцветная песчано-алеврито-глинистая, за ней - соленосная, затем древняя кора выветривания, пестроцветная моласса и сероцветная карбонатно-песчаная формация, относящаяся к триасу.

В деталях развитие позднепалеозойского осадконакопления выявляется при анализе особенностей трансформации седиментационных ритмов и срав-

нительном анализе ассоциаций аутигенных минералообразований в различных литолого-фациальных комплексах.

Трансформацию седиментационных ритмов характеризуют две особенности. Одна из них состоит в изменении их строения по числу, последовательности и составу слагающих элементов. Другая - в изменениях мощностей этих элементов. Именно эта вторая особенность, через изменение объемов различных типов осадков во времени, наилучшим образом выражает эволюцию позднепалеозойского осадконакопления.

Изменения объемов различных типов осадков выявляются путем расчетов по небольшим генетически единым частям разреза, соответствующим элементарным седиментационным ритмам. Для подобных расчетов были избраны сводные разрезы юго-восточной части Днепровско-Донецкой впадины и северо-западной окраины Донбасса, наиболее подробно охарактеризованные керном колонковых скважин. Разрезы были расчленены на элементарные ритмы, вычислены соотношения мощностей различных их элементов. Полученные данные нанесены на графики.

Соответствующий анализ разрезов показал, что различные типы осадков в одних случаях повторяются от ритма к ритму в каждом из них. Это позволяет объединить соответствующие точки графика общей кривой. В других случаях они встречаются только в отдельных ритмах и поэтому на графике выклиниваются к кровле или подошве ритма, в котором эти осадки были встречены. Осадки, не увязывающиеся в ритмы, на рисунке выглядят в виде горизонтальных полос, захватывающих всю площадь графика. Вертикальное распространение различных типов пород в ритмах изображено на правой части рис. I (см. вклейку между с. 176-177). В совокупности приведенными рисунками графически моделированы следующие стороны позднепалеозойского осадконакопления. Объемы песчаных осадков, наиболее распространенных в верхней части угленосной формации карбона, в красноцветной значительно сокращаются. По рассматриваемому разрезу постепенное их сокращение наблюдается от подошвы картамышской свиты нижней перми к кровле покровской свиты, соответствующей нижней части галогенной толщи.

Уже в верхней части красноцветной формации песчаники перестают быть неизменными начальными членами ритмов, которыми здесь становятся алевроитоглинистые породы. Параллельно этому, карбонатные породы, ниже по разрезу спорадически встречавшиеся лишь в отдельных ритмах, в упомянутой части красноцветной формации нарастают количественно и по мощностям, а в нижней части соленосной становятся неизменными членами почти каждого ритма. Проявляющаяся в данном случае трансформация седиментационных ритмов обусловлена прекращением привноса наиболее грубозернистых в рассматриваемом комплексе песчаных компонентов и, очевидно, благодаря этому - в появлении аутигенных карбонатов в качестве конечных элементов большинства ритмов. Отсюда вытекает и основная причина солеродно-бассейнового карбонатакопления, выражающаяся, по-видимому, не в

проявления трансгрессий, предполагающих захват новых областей суши, а в периодическом сокращении интенсивности стока континентальных вод, каждый раз влекущем не только к сокращению зернистости отлагающегося терригенного материала, но и к появлению автохтонных в первую очередь карбонатных осадков.

Наиболее выдерживаемыми в отдельных ритмах разреза являются алеврито-глинистые осадки. Трансформация седиментационных ритмов в верхней части красноцветной формации и в нижней части соленосной, как и дальнейшая эволюция осадконакопления, происходят на фоне алеврито-глинистой седиментации. Нарастание карбонатакопления вверх по разрезу приводит к появлению пластов карбонатных пород (вначале сравнительно маломощных), не увязывающихся в ритмы. Появление аритмичных осадков того или иного типа в разрезе, как это видно, помимо карбонатных и на примере других автохтонных образований — сульфатных и хлоридных, — характеризует уже такую фациальную обстановку, при которой за аритмичными карбонатами в массовых количествах появляются накопления сульфатов, а вслед за выходом последних из связанных ритмов — и массовые накопления каменной соли. Первые появления в разрезе пластов автохтонных, в том числе чисто химических образований — карбонатных, сульфатных и хлоридных — предшествуют выходам из ритмов соответственно глин, известняково-доломитовых и гипсо-ангидритовых пород.

В виде конкреций и составных частей биминеральных или полиминеральных пород упомянутые аутигенные образования встречаются значительно ниже по разрезу. Приведенные данные свидетельствуют о том, что элементы зарождения качественно новых типов осадков солеродно-бассейнового типа относятся ко времени накопления отложений, не предшествующих им химически. С появлением же пластовых форм химических осадков в ряде возрастающей их растворимости в разрезе полностью или частично исключаются отложения, наиболее удаленные от уровня максимальной минерализации аквальной среды бассейна, в порядке приближения к ней — вначале песчаники, затем алевролиты и глины.

Массовая садка сульфатно-хлоридных солей приводит к изменениям в карбонатакоплении, которое проявляется при этом, как правило, в ассоциации с галитом и ангидритом, редко в форме доломита, лишенного указанных примесей в значительных количествах, и в виде известняков, содержащих фауну (рис. 2, см. вклейку между с. 176-177).

На самых высоких стадиях осолонения бассейна в качестве начальных элементов ритмов вновь появляются отложения, в идеализированном солеродно-бассейновом ритме наиболее удаленные от осадков, соответствующих максимальным значениям минерализации аквальной среды (рис. 3, см. вклейку между с. 176-177). Эти песчаные осадки связаны в ритмы, заканчивающиеся каменной солью, содержащей только примеси сильвина. Сильвиниты и карналлит в качестве конечных элементов группы песчаных ритмов не устанавливаются.

По результатам исследований М.Л. Девенштейна, В.П. Боброва [4] и Ю.И. Гончарова [17], на северо-западной окраине Донбасса сульфатные калийные соли залегают над карналлитами и сильвинитами. В центральной и северо-западной части Днепровско-Донецкой впадины, согласно С.М. Корневскому и др. [2], нижний горизонт представлен сульфатными калийно-магниевыми солями, верхний - хлоридными. В этом отражаются направления метаморфизации рапы, которая, по схеме Н.М. Страхова [5], в Донбассе вначале была прямой, т.е. происходило обеднение растворов сульфатами магния, затем обратной - растворы обогащаются $MgSO_4$.

Противоположная картина вырисовывается для районов Днепровско-Донецкой впадины. Естественным завершением прямой метаморфизации рапы было накопление бисофита в центральной части впадины.

Интенсивным соленаккоплением по существу заканчивается палеозойская история морской и солеродно-бассейновой седиментации на рассматриваемой территории. Венчающие пермский разрез отложения представлены типично континентальными образованиями. Отложения древней коры выветривания нижнепермской галогенной толщи характеризуются резким преобладанием алеврито-глинистых накоплений сравнительно с песчаными, причем в северо-западном от открытого Донбасса направлении это преобладание становится более контрастным, чем в иллюстрированном разрезе, расположенном вблизи к линейно-складчатой структуре Донецкого орогена. В полосе Дроновский антиклинал-Торско-Дробышевское - Спиваковское поднятия кора выветривания выражена мощной толщей брекчий древнего мертвого карста.

В единичных ритмах нижней части пестроцветной молаассы наблюдается значительное преобладание алеврито-глинистых пород над песчаными. Вместе с этим по рассматриваемому разрезу здесь появляются первые конкреционные карбонатные образования. В целом же эволюция накопления пестроцветной молаассы выражалась в постепенной смене алеврито-глинистых образований песчаными осадками. Линия, разграничивающая на графике (см. рис. 1) указанные отложения, при ее усреднении показывает явное вытеснение первых последними вверх по разрезу. Завершается эта тенденция накоплением преимущественно песчаных отложений нижнего триаса.

Карбонатонакопление в надсоленосном терригенном комплексе существенно отличается от терригенного комплекса красноцветной формации. Если в последней карбонатные осадки снизу вверх по разрезу как бы приходят на смену песчаным отложениям, постепенно вытесняя их, в верхнем терригенном комплексе, напротив, появление и нарастание карбонатонакопления происходит на фоне возрастания песчаности разреза и сопровождается вытеснением алеврито-глинистых образований. Отмеченная тенденция завершается возникновением протяженных пластов конкреционных известняков, ассоциирующихся преимущественно с песчаными отложениями в карбонатно-песчаной толще триаса.

Существенно отличается при этом и качественный состав карбонатных осадков. Если эволюция карбонатакопления от угленосной формации карбона к кровле нижнепермской соленосной формации выразилась в вытеснении органогенных известняков хемогенными, затем в массовом распространении доломитов и в конечном счете привела к накоплению значительных объемов галито-карбонатных пород, то сливные конкреционные известняки триасовой карбонатно-песчаной формации повсеместно сложены кальцитом. Среди отложений, подстилающих горизонт сливных известняков, магниевые карбонаты встречаются в составе стяжений, слагающих отдельные прослоя песчано- и глинисто-карбонатных пород конкреционного характера.

Закономерно от одного осадочного комплекса к другому в профиле донецкого палеозоя изменяется состав аутигенных минералообразований. Ряд аутигенных минералов последовательно появляется в разрезе, их количество увеличивается с возрастом вмещающих отложений, а затем сменяется минералами иного состава целыми группами. Так, из минералов железа в терригенной угленосной толще карбона преобладают сульфидные марказит-пиритовые минералообразования, при резко подчиненной роли окисных. В вышележащей красноцветной толще указанные соотношения изменяются в сторону преобладания гематит-лимонитовых минералов железа над сульфидными.

Наряду с этим в том же красноцветном комплексе, охватывающем часть каменноугольных отложений и нижнюю часть перми, на северо-западе Донбасса приобретает распространение минералы меди, образующие здесь рудные скопления. На смену широко распространенной в подстилающей толще карбона обугленной растительной органике в красноцветном комплексе приходят рассеянные твердые битумы, встречающиеся также в галогенной толще перми.

В распространенных кальций-магневых карбонатов, среди рассматриваемых отложений, наблюдается определенная периодичность. Кальцит и доломит — повсеместно встречающиеся минералы, однако распространенность их в разных литолого-фациальных комплексах различная. В турне-нижневизейской карбонатной толще оба эти минерала являются породообразующими. Указанная толща сложена мощными известняками, а также пластами доломитов. В угленосной толще карбона доломит в известняках исчезает. вновь значительное распространение, как породообразующий минерал, доломит приобретает в красноцветной толще и еще более — в нижнепермской соленосной формации. Внутри последней доломиты приурочены, в основном, к нижней ее части, тогда как в верхней там, где широкое распространение приобретает пласты каменных солей, проявляется тенденция к осаждению преимущественно кальциевых карбонатов.

Если анкерит и сидерит, отмечающиеся еще в турне-нижневизейской карбонатной толще, наиболее широко распространены в угленосных отложениях карбона, то в красноцветной относительное распространение этих

минералов значительно сокращается. В соленосной формации преобладают доломит и кальцит.

Сидерит, описанный в качестве единичного прослоя в известняках, здесь весьма редок.

Особенности в распространении сульфидных и окисных минералов железа, кальциевых и магниевых карбонатов, а также сульфатов, хлоридов, включая калийные соли и бишофит, боратов и различных форм органических веществ, как и приуроченность минералов меди, свинца и цинка к определенным частям разреза, в совокупности свидетельствуют о том, что состав аутигенных компонентов от одного литолого-фациального комплекса к другому и внутри последних изменяется в соответствии с общим ходом эволюции накопления верхнепалеозойских отложений региона. Состав аутигенных минералов, характерных для определенных литолого-фациальных комплексов, позволяет судить не только о направленности эволюции осадконакопления, но вскрыть определяющие ее причины. Таких причин можно наметить по меньшей мере две. С одной стороны, их состав определился составом компонентов, приносимых в аккумуляционный бассейн с суши, а с другой, — фациальными условиями осадконакопления, обусловленными тектоническими, климатическими и другими палеогеографическими факторами.

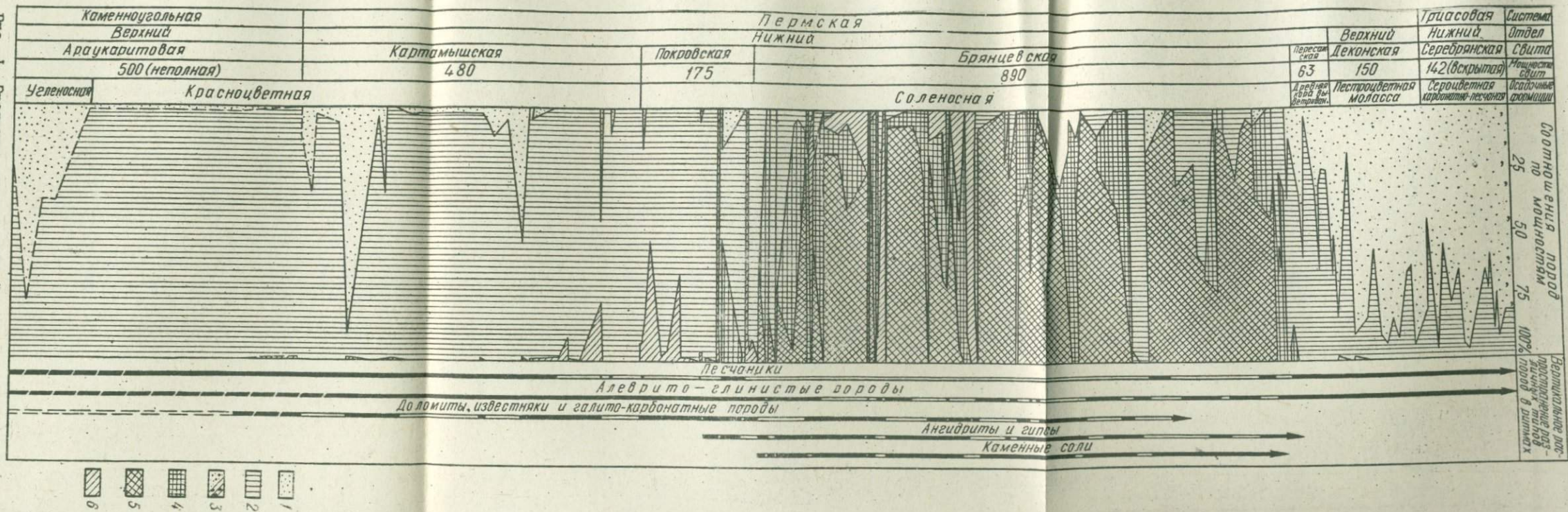
Так, при накоплении карбонатной формации нижнего карбона определяющим фактором аутигенного минералообразования были открытоморские условия седиментации. При накоплении угленосной толщи карбона — гумидная климатическая обстановка в закономерное чередование определенных фаций. Существенное влияние на ассоциацию аутигенных минералов вышележащей красноцветной толщи оказали изменившиеся фациальные условия и состав растворимых компонентов, поступавших с суши. При накоплении нижнепермской соленосной формации большая роль в этом принадлежала притоку в аккумуляционный бассейн морских вод, сопутствующему аридной климатической обстановке. Наиболее резкий перелом в ассоциациях аутигенных минералов на границе между соленосной формацией и перекрывающими ее пестроцветами является следствием прекращения бассейновой седиментации и установления континентальной обстановки. В древней коре выветривания, соответственно ее генезису, прослеживаются минеральные реликты предшествующего галогенного комплекса в большей степени, чем в вышележащей пестроцветной молассе. В качестве терригенных компонентов некоторые минералы галогенной толщи встречаются в пестроцветном комплексе, однако преимущественный состав аутигенных минералообразований этого комплекса и перекрывающей его карбонатно-песчаной толщи является следствием континентальных условий осадконакопления.

Л и т е р а т у р а

1. Гончаров Ю.И. О минералогическом составе калийных солей в районе Святогорского поднятия (Донбасс). — Литология и полезные ископаемые, 1964, № 3, с.160-162.

Рис. 1. Эволюция позднепалеозойского осадконакопления на территории Днепровско-Донецкой впадины: 1 - песчаники; 2 - алевроито-глинистые породы; 3 - конcretionные карбонатные образования; 4 - ангидриты и гипсы; 5 - каменная соль; 6 - известняки, доломиты и галито-карбонатные породы.

Примечание. Пунктирными знаками обозначены соотношения и распространение различных пород в ритмах по данным электростратиграфии.



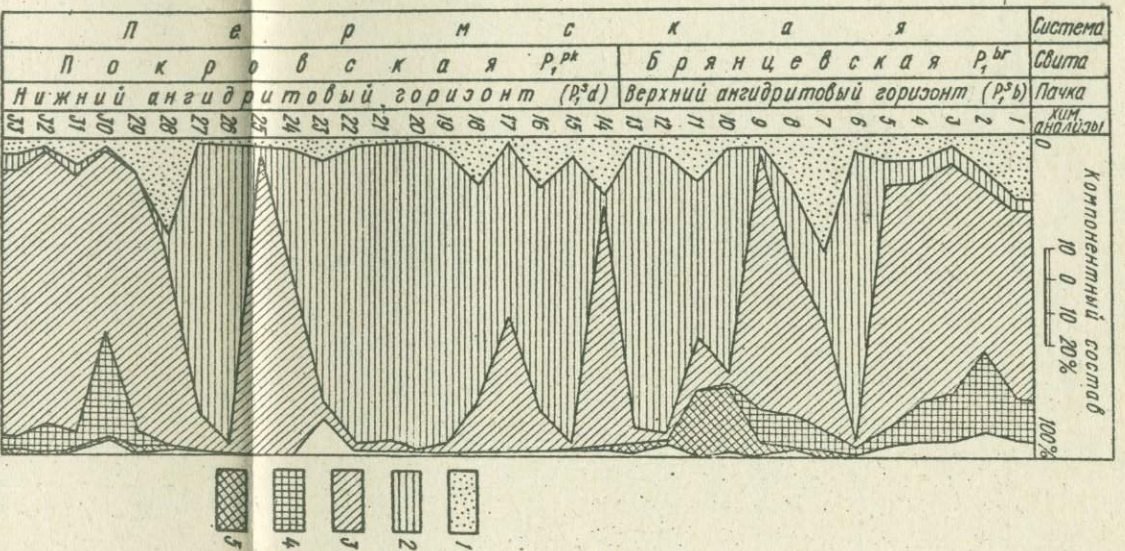


Рис. 2. Коледания минерального состава карбонатных пород в спиваковском разрезе пермской соленосной формации: 1 - терригенный материал; 2 - кальцит; 3 - доломит; 4 - ангидрит; 5 - галит.

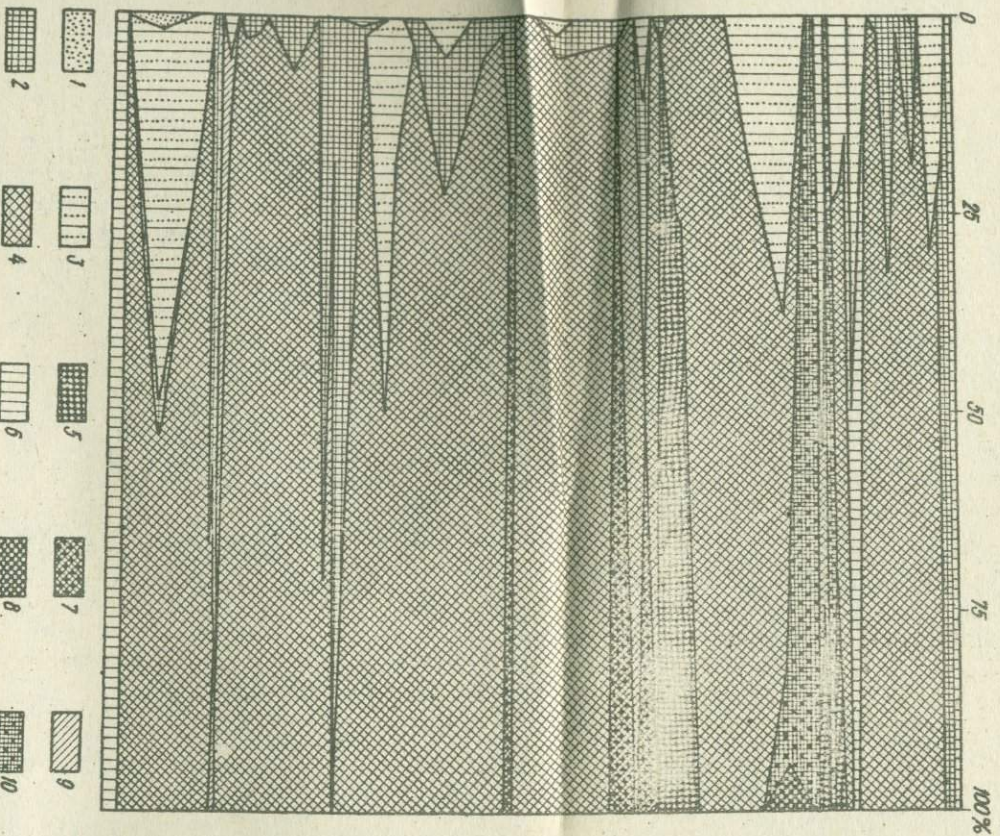


Рис. 3. Соотношения пород по мощности в Краматорской свите Часовьярской мульды: 1 - пещаники; 2 - алевролиты; 3 - глины; 4 - доломиты; 5 - ангидриты; 6 - каменная соль; 7 - каменная соль с сильвином; 8 - каменная соль с карналлитом; 9 - сильвин; 10 - карналлит.

2. Кореневский С.М., Бобров В.П., Галицкий И.В., Хрушов Д.П. Калденность галогенных отложений Днепровско-Донецкой Впадины и Донбасса. - Литология и полезные ископаемые, 1964, № 3, с.20-42.
3. Карпова Г.В. Фашии и палеогеография араукаритовой свиты Донецкого бассейна. - Уч. зап. Харьк. ун-та, 1957, т.14, с.31-66.
4. Левенштейн М.Д., Бобров В.П. Калийные соли в галогенных отложениях нижней перми Донецкого бассейна. - Литология и полезные ископаемые, 1964, № 3, с.53-65.
5. Страхов Н.М. Основы теории литогенеза. В 3-х томах. Т.3. Закономерности состава и размещения аридных отложений. М., Изд-во АН СССР, 1962. 550 с.

УДК 552.12(477)

О.Н.Сеньковский

МИНЕРАЛЫ КРЕМНЕЗЕМА КАК ИНДИКАТОРЫ ЗОНЫ РАННЕГО КАТАГЕНЕЗА

С развитием учения о стадиях формирования осадочных пород в центре внимания исследователей стала сложная и многогранная проблема минеральных индикаторов преобразования осадочных образований. Этому важному разделу учения об осадочных породах посвятили свои работы многие исследователи. На основании изучения трансформации глинистых минералов и органического вещества, а также исследования структурно-текстурных, физико-механических и петрографических особенностей осадочных пород разных стадий их существования стало возможным выделять и проследивать в разрезе осадочных толщ как платформенных, так и геосинклинальных областей отдельные зоны постседиментационного изменения осадочных образований.

Если для выделения и характеристики нижней части зоны раннего катагенеза и зоны позднего катагенеза выявлены определенные минералогическо-геохимические критерии, то последние еще слабо изучены для осадочных образований, находящихся на стадии неизмененного глинистого вещества и, главным образом, для пород, слагающих верхнюю часть зоны раннего катагенеза. Примером изложенного является разрез отложений мезо-кайнозоя юго-запада Восточно-Европейской платформы и сопредельной части Карпатской геосинклинальной области. Здесь мезозойские породы характеризуются наличием неизмененного глинистого вещества. В разрезе присутствуют слабо сцементированные и рыхлые породы (мел, мергели, пески, трепелы, опоки, диатомиты и т.д.).

Минеральные индикаторы вторичного изменения пород зоны раннего катагенеза (образования мел-палеоген-неогенового возраста) до сих пор не освещены в геологической литературе в достаточной мере. Проведенные исследования показали, что среди присутствующих аутигенных минеральных образований, развитых относительно равномерно в разрезе по вертикали, которые могли бы играть роль минеральных индикаторов, должно внимания заслуживают минералы группы кремнезема. К ним относятся опал, опал-кристобалит, низкотемпературный кристобалит, халцедон и кварц.

Формирование и существование в природе той или иной модификации SiO_2 , как известно, обусловлено в частности определенными физико-химическими и термодинамическими условиями среды. В геологической обстановке, кроме этого, определяющим фактором прохождения трансформации природного кремнезема является фактор времени 1, 5, 8, 11, 127. Это явление дает возможность рассматривать минералы кремнезема как своеобразные минеральные индикаторы процессов изменения пород.

Минералого-геохимическое изучение породообразующего кремнезема силицитов платформенных образований, находящихся в разных тектонических условиях (юго-западное и южное окончание Украинского щита, Волыно-Подольская и Молдавская плиты, Львовско-Люблинская впадина, Предкарпатский краевой прогиб и т.д.), а также проведенный сравнительный анализ данных о распространении отдельных модификаций аутигенного кремнезема в океанских осадочных толщах дали возможность выяснить особенности природы развития отдельных модификаций кремнезема в разрезе осадочного чехла.

Исследования показали, что в разновозрастных отложениях, развитых в разных тектонических условиях, кремнеземное вещество определенного генетического типа (например, глобулярный кремнезем опок, трепелов, спикул губок и др.) находится не на одинаковой стадии структурного развития. Наиболее наглядно это явление прослеживается для аутигенного SiO_2 кремнистых образований альбского и сеноманского возраста. В то время, как в пределах юго-западного склона Украинского щита изотропный кремнезем — породообразователь трепелов и опок представлен опал-кристобалитом (Худьковцы, Лядова, Голошицы, Могилев-Подольский, скв. Александрины Д-2-Г), во Львовско-Люблинской впадине (Нестеров, Яворов) и в Предкарпатском прогибе (Заболотов, Красноильск, Гильче) кремнезем в породах этого же возраста раскристаллизован в халцедон. Лишь в подчиненном количестве, иногда спорадически, отмечается низкотемпературный кристобалит (скв. Поддубы — 110) 137. Значительное сходство в развитии форм аутигенного кремнезема наблюдается в осадочном чехле таллосократонов. Так, порцелланиты сантон-эоценового возраста Северной Атлантики 167 сложены низкотемпературным кристобалитом. Последний также отмечается в составе отдельных разновидностей осадочных образований несома и сеномана Тихого океана. Опал-кристобалит доминирует, как правило, в более молодых — эоцен-неогеновых образованиях. Прекрасные его сфероидальные образования установлены в породах, вскрытых глубоководными скважинами в Северной Атлантике (скв. 12 В и 6), Мадагаскарском бассейне (скв. 245) и на Западно-Индоканской плите в Индийском океане (скв. 219, 220, 223) 16, 7, 9, 10, 137.

Весьма определенное положение в разрезе осадочного чехла занимает рентгеноаморфный опал (т.е. опал "диатомового" типа по А. Суайнфорд и П. К. Франку) и опал-кристобалит 1*. Они характерны только для молодых

* Вариация опал-кристобалита с весьма высокой структурной неупорядоченностью 127.

образований, развитых как на континенте, так и в Мировом океане. Довольно часто прослеживаются также в приповерхностной части коры выветривания более древних (маастрихт, олигоцен, сармат) силицитоносных толщ. Таким образом, вырисовывается определенная закономерность пространственного развития отдельных модификаций аутигенного кремнезема в разрезе отложений верхней части зоны раннего катагенеза, что позволяет выделить в составе последней три подзоны: опаловую, кристобалитовую и кварцево-халцедоновую.

О п а л о в а я подзона охватывает неглубокую приповерхностную часть разреза, где присутствуют образования, слабо затронутые постседиментационными изменениями. Из кремнистых образований к этой подзоне приурочены, как правило, залежи диатомитов, а также вторичные кремнистые образования верхней части зоны гипергенеза осадочных пород. На юго-западном склоне Восточно-Европейской платформы эта подзона включает залежи сарматских диатомитов Приднестровья (Молдавия) и Прикарпатья (район Добромилы), маломощную приповерхностную часть разреза гипергенно-измененных кремнисто-карбонатных пород верхнего мела и палеогена Ростоцья. Характерным минеральным индикатором этой подзоны является рентгеноаморфный опал. В отдельных случаях в подчиненном количестве отмечается опал-кристобалит I. Глубина развития подзоны на платформе может достигать первой сотни метров. В гессинклинальной области (Предкарпатский прогиб) и во внутриплатформенных впадинах (Львовско-Люблинский прогиб) ее мощность значительно меньшая.

В аспекте проведенных исследований определенный интерес представляют карпатские добромильские диатомиты олигоцена, сложенные рентгеноаморфным опалом. По теоретическим представлениям о влиянии давления и температуры на трансформацию осадочного кремнезема диатомиты, затронутые процессами альпийской складчатости, должны быть сложены кремнеземом более высокого структурного совершенства. Наличие же последнего и полное отсутствие в них структурно более совершенных форм SiO_2 дает основание предполагать нахождение этой части разреза во время карпатского складкообразования в весьма низких термодинамических условиях. Такими, по всей вероятности, могли быть приповерхностные условия. Отсюда следует, что диатомитовмещающие опаловые породы (*sensu stricto*) олигоцена на протяжении своей постседиментационной истории не опускались на более значительные глубины, в условиях которых рентгеноаморфный опал мог бы раскристаллизоваться в одну из более стабильных фаз SiO_2 . Это в свою очередь дает основание по-новому подойти к некоторым геологическим построениям.

К р и с т о б а л и т о в а я подзона охватывает образования осадочного чехла в пределах глубин первой тысячи метров. Основными ее минеральными индикаторами являются опал-кристобалит II и низкотемпературный кристобалит. В пределах юго-западного склона Украинского щита отме-

чается только верхняя часть этой подзоны (опал-кристобалитовая подзона), где в ее разрезе доминирует опал-кристобалит П. Нижней границей опал-кристобалитовой части кристобалитовой подзоны является подошва альбских и сеноманских отложений, которые с большим стратиграфическим несогласием залегают на породах верхнего протерозоя и нижнего палеозоя. Наличие стратиграфического перерыва не дает возможности определить в этой части региона фактическую глубину кристобалитовой подзоны и в частности диапазон ее опал-кристобалитовой части. На территории севера Молдавской плиты и в приплатформенных районах Предкарпатского прогиба (Черновицкое Припрутье) глубина опал-кристобалитовой подзоны составляет около 200 м. Характерной особенностью опал-кристобалитовой части кристобалитовой подзоны является отсутствие в карбонатных породах сутурно-стилолитовых образований. Последние начинают проявляться в нижней части кристобалитовой подзоны и повсеместно развиты в кварцево-халцедоновой подзоне.

Во внешней зоне Предкарпатского прогиба, развитой на платформенном основании, а также во Львовско-Люблинской впадине прослеживается более полный разрез кристобалитовой подзоны. В Предкарпатском прогибе, начиная с глубин 200–300 м, в разрезе отложений наблюдается развитие модификации низкотемпературного кристобалита. Кремнеземное вещество опок на дифрактограммах не обнаруживает тридимитового рефлекса $4,30-4,28 \text{ \AA}$, осложняющего плечо главного кристобалитового рефлекса в опал-кристобалите. Появляется развитие халцедона по основной оптически изотропной массе опок породы, что отражается на дифрактограмме рефлексом $3,33 \text{ \AA}$, осложняющим основной кристобалитовый пик ($4,07 \text{ \AA}$). Из разреза дискретно исчезает опал-кристобалит (скв. Черновицы, Устье). Предельным диапазоном развития кристобалита являются глубины 600–800 м (силициты нижнего и верхнего мела разведочных площадей Коршев-Испас, Сторожинец, Черновцы, Подлубы и др.).

Нижезалегающие кремнистые образования отличаются широким развитием процессов халцедонизации, полным переходом оптически изотропного кремнезема в халцедон (окремненные опокы, спонголиты, спиккуловне халцедоново-кальцитовые известняки). Эта часть разреза уже принадлежит к кварцево-халцедоновой подзоне. Четкой границы между кристобалитовой и кварцево-халцедоновой подзонами мы не наблюдали. Ее и нельзя ожидать ввиду особенностей трансформации кремнезема в природе. В кремнистых образованиях, залегающих на глубинах более 1000 м, породообразующее кремнеземное вещество раскристаллизовано в халцедон.

Рассмотрим зональность осадочных образований по данным развития модификаций кремнезема в пределах Львовско-Люблинского прогиба и прилегающих к нему территорий. Здесь в разрезе толщ мел-палеогена отмечается развитие опал-кристобалита и низкотемпературного кристобалита в ассоциации с халцедоном. Опал-кристобалит широко распространен в верх-

ней части разреза. Он установлен дифрактометрическими исследованиями в составе вторичных опок и в карбонатных гезах дан-монта, выходящих на дневную поверхность в бассейне среднего течения Вислы (Бохотница, Пулавы, Дяхувка, Седлише). Опал-кristобалит, как породообразующий минерал, определен в известковых гезах и спонголитах маастрихта Росточья (Мацшин, Потельчи). В гипергенноизмененных кремнеземно-известковых породах маастрихта (Потельчское месторождение спонголитов и гез) в парагенезе с опал-кristобалитом выступает гейландит. Аутигенный опал-кristобалит прослеживается также в породах турон-коньяка в разрезе меловой толщи, обнажающейся в бассейне р. Вислы между Аннополем и Казимежем. В районе Нестерова (Львовская впадина) в разрезе скважин, вскрывших кремнистые породы альба (скв. Нестеров-9, гл. 802 м), опоки сильно халцедонизированы и в них отмечаются только реликты изотропного кремнеземного вещества, сложенного кристобалитом.

Природа пространственного развития низкотемпературного абиогенного кристобалита неседиментационного происхождения в геологическом разрезе изученного региона несколько иная. Эта форма кремнезема имеет развитие как на больших, так и на значительно малых глубинах, достигая отметок дневной поверхности. Так, тонкие ажурные выделения жильного кристобалита белого цвета отмечаются в халцедонизированных опоках альба на глубине около 800 м (скв. Нестеров-9, гл. 799 м) и приурочены к зоне Нестеровского разлома (Львовский прогиб). Этот генетический тип кристобалита является явно вторичным образованием по отношению к породообразующему кремнезему опок и сформировался в результате циркуляции глубинных высокоминерализованных вод по трещинам пород в зоне Нестеровского разлома [47].

Новообразования названной генетической разновидности низкотемпературного кристобалита широко развиты и в породах, выходящих на дневную поверхность. Среди осадочных пород мелового возраста, которые глубоко переработаны процессами выветривания в допалеогеновое время и впоследствии значительно были размывы крупной тортонской трансгрессией моря, скопления низкотемпературного кристобалита, представленного эмалевидным кахалонгом, были установлены Г.В. Бойчук в песчано-конгломератовых отложениях бассейна р. Горны (с. Васькивцы, с. Мислятин). В коре выветривания кристаллических пород Украинского щита низкотемпературный кристобалит принимает широкое участие в строении пеликанитов. Последние представляют собой образования, сложенные механической смесью каолинита и кристобалита.

Проведенный комплекс литолого-минералогических исследований показал, что в разрезе платформенных образований определенные модификации седиментогенетического аутигенного SiO_2 биогенного происхождения приурочены по вертикали к определенным его частям. На формирование той или иной модификации SiO_2 и ее трансформацию в разрезе наряду с геологи-

ческим временем ощутимо влияют геостатический и геодинамический факторы, предопределяющие кинетику монокристаллических превращений фаз SiO_2 . Полученные данные показывают, что в районах с вялым тектоническим режимом формы SiO_2 ряда опал-опал-кristобалит I → опал-кristобалит II → низкотемпературный кристобалит → кварц (халцедон) характеризуются весьма равной кинетикой минералогического превращения. Так, скорость перехода опала в опал-кristобалит значительно больше скорости превращения опал-кristобалита в кристобалит и, в свою очередь, последнего в низкотемпературный кварц. Таким образом, каждая из форм характеризуется определенным периодом существования в осадочном чехле. Для опала он составляет $3 \cdot 10^7 - 4 \cdot 10^7$ лет, для фаз опал-кristобалита и низкотемпературного кристобалита — около $12 \cdot 10^7$ лет. Причем сам период нахождения опал-кristобалита в осадочных породах колеблется в пределах $6 \cdot 10^7 - 8 \cdot 10^7$ лет.

Наблюдаемая закономерность в развитии соответствующих метастабильных и стабильных модификаций аутигенного кремнезема в осадочном чехле того или другого региона указывает на интенсивность и масштабы прохождения постседиментационных изменений осадочных образований. Развитие в толще определенной модификации седиментационного аутигенного кремнезема указывает на ту метастабильную стадию, на которой находятся данные осадочные образования. Следовательно, можно говорить об опаловой, кристобалитовой и кварцевой стадиях существования осадочных образований зоны катагенеза. Из проведенного анализа минералогических и литологических данных следует, что в районах с вялым тектоническим режимом (платформенные и субплатформенные условия) на опаловой стадии развития находятся верхнепалеогеновые — четвертичные отложения, кристобалитовой стадией охвачены породы мелового (в ряде случаев частично и верхнеюрского) — нижнепалеогенового возраста. В более древних отложениях метастабильные фазы SiO_2 отсутствуют, вместо них развит аутигенный кварц.

Изучение зон вторичного изменения осадочных образований по данным развития полиморфных модификаций кремнезема имеет важное прикладное значение в решении отдельных вопросов рудной и нефтяной геологии. Возникновение отдельных модификаций кремнезема в результате минералогических инверсий SiO_2 существенно отражается на коллекторских и других свойствах пород. Так, с увеличением содержания кристобалита в породах обычно увеличивается пористость последних, достигая 40–60%. Особенно наглядно это наблюдается для тех литологических разновидностей осадочных образований, в которых кристобалит является основным породообразователем (радиоляриты, спонголиты, трепела, олоки, кремнеземные известняки, шерты) или играет роль цемента (алевролиты и песчаники с кристобалитовым и кристобалит-халцедоновым цементом). Прямая зависимость между величиной пористости пород и содержанием в них опал-кristобалита

или кристобалита обусловлена природой трансформации кремнеземного вещества в природных условиях.

Процесс структурного развития кремнезема в направлении формирования более стабильных его форм на определенных этапах сопровождается процессом дегидратации. Высокой пористостью обладают те осадочные образования, в которых процесс его минералогической трансформации развивался не только на протяжении диагенеза, но и на последующих этапах существования пород. В этом случае существование отдельных метастабильных модификаций SiO_2 (опал-кристобалит, кристобалит), обуславливающих высокую пористость пород, прослеживается на протяжении значительного геологического времени. Низкими коллекторскими свойствами характеризуются породы, в которых пресобразование опала в халцедон и кварц прошло на стадии диагенеза, где процессы дегидратации имели весьма подчиненное значение.

Следовательно, тонкие минералого-геохимические исследования осадочного кремнезема помогают раскрыть природу отдельных типов пород-коллекторов и в комплексе с другими геологическими данными дают возможность более эффективно прогнозировать их пространственное размещение в разрезе осадочных толщ.

Рассмотренные формы оптически изотропного кремнезема дополняют ряд известных минеральных индикаторов (минералы глин, углистое вещество, цеолиты) вторичного изменения пород. Они с успехом могут быть широко использованы для выделения зоны раннего катагенеза (и ее более дробного подразделения) тех осадочных толщ, в которых другие известные минеральные индикаторы вторичных изменений осадочных образований не проявляются (измененное глинистое вещество) или совсем отсутствуют (растворимое вещество ископаемых углей).

Л и т е р а т у р а

1. Логвищенко Н.В. Постдиагенетические изменения осадочных пород. Д., Наука, 1968. 92 с.
2. Сеньковский Ю.Н. Использование комплекса некоторых физических методов для выяснения генезиса силинитов. - В кн.: Третье совещание по физическим методам исследования осадочных пород. Тезисы докл. Александров, 1973, с.47-48.
3. Сеньковский Ю.М. Силициты крейды південно-західного схилу Східно-Європейської платформи. К., Наук. думка, 1973. 156 с.
4. Ткачук Л.Г., Сеньковский Ю.Н., Ризун Б.П. О целестине в меловых отложениях западных областей Украины. - Геол. журн., 1969, 29, вып.5, с.134-137.
5. Швецов М.С. Петрография осадочных пород. М., Геолтехиздат, 1958. 416 с.
6. Calvert S.E. Composition and Origin of North Atlantic Deep Sea Cherts. - Contribs Mineral. and Petrol., 1971, 33, p. 273-288.
7. Greenwood R. Cristobalite: its relationship to chert formation in selected samples from the Deep Sea Drilling Project. - Journ. Sediment. Petrol., 1973, 43, N 3, p. 700-708.
8. Laurent E., Scheere J. Les silicites: Evolution de la silice. - Bull. Soc. belge Géol., Paleont., Hydrol., 1971, 80, fasc.3-4, p.145-158.

9. Leclaire L. Late cretaceous and cenozoic pelagic deposits - paleo-environment and paleoceanography of the Central Western Indian ocean. - Initial Reports of the Deep Sea Drilling Project, U.S.Govt. Printing Office, Washington, 1974, 25, p. 481-542.
10. Matter A. Burial diagenesis of pelitic and carbonate deep-sea sediments from the Arabian Sea. - Initial Reports Deep Sea Drilling Project, U.S.Govt. Printing Office, Washington, 1974, 23, p. 421-470.
11. Mizutani S. Kinetic aspects of diagenesis of silica in sediments. Journ. Earth Sci. Nagoya University, 1967, 12, N 2, p. 99-111.
12. Mizutani S. Silica minerals in the early stage of diagenesis. - Sedimentology, 1970, N 15, p. 419-436.
13. Plyusnina I.I. Infrared spectroscopy. - Initial Reports Deep Sea Drilling Project, U.S.Govt. Printing Office, Washington, 1971, 6, p. 851-861.

УДК 556+552.14:553.068.2

Е.Ф.Станкевич, Ю.В.Баталин

ГИДРОХИМИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ ЛИТОГЕНЕЗА И ОСАДОЧНОГО РУДООБРАЗОВАНИЯ

На всех стадиях литогенеза, с которыми связано накопление (седиментогенез) и последующее преобразование осадков в породу (диагенез и катагенез), вплоть до ее метаморфизма, основной средой и активным участником всех процессов является вода. Именно количество воды, ее химический состав и минерализация во многом определяют основные гидрохимические условия образования осадочных пород и формирования в них месторождений полезных ископаемых. Однако роль химического состава вод, участвующих в литогенезе, многими исследователями еще недооценивается. В значительной мере это объясняется тем, что единой методики и единого подхода к изучению гидрохимии современного и древнего осадконакопления не существует. Даже в определении гидрохимических типов природных вод нет общепринятых методов и гидрохимических классификаций. Обычно используются классификации, учитывающие преобладающие ионы (С.А.Щукарена, В.А.Александрова, М.Е.Альтовского и В.М.Швеца, Г.А.Максимовича и др.), состав растворенных газов (А.М.Овчинникова) или окислительно-восстановительные и кислотно-щелочные свойства вод (А.Н.Павлова, В.Н.Шемякина). Химический состав вод в этом случае или полностью игнорируется или характеризуется по преобладающим ионам.

Более последовательны в этом отношении классификации Ч.Пальмера, Н.С.Курнакова, М.Г.Валяшко, Н.Г.Каменского, В.В.Эпштейна, В.А.Сулина, Ю.П.Никольской, В.М.Левченко и других, основанные на соотношениях между главными анионами и катионами, т.е. учитывающие в конечном итоге гипотетический солевой состав природных вод. Именно на базе таких классификаций Н.С.Курнаковым, М.Г.Валяшко, Н.С.Страховым и другими был разработан рациональный метод типизации галогенных отложений в зависимости от химического состава вод и протекающих в них физико-химических процессов. По мнению Е.Е.Беляковой, классификации, основанные на солевом составе

Гидрохимические типы вод и соответствующие им условия литогенеза

Гидрохимические типы вод				Состав и виды вод			
При- ня- тые	Типы В.П.Ня- кольской	Типы М.Г.Ва- ляшко	Типы О.А. Але- кина	Типы В.А. Сули- на	Соотношения между иона- ми, экв	Вероятный со- левой состав (подчеркнута характерная соль)	Виды по преоблада- ющему ани- ону и кати- ону в их индексах ^ж
I	Карбонат- ный (со- довый)	Карбонат- ный (со- довый)	I	Гидро- карбо- натно- натри- евый	$Na^+ > Cl^- + SO_4^{2-}$ $HCO_3^- + CO_3^{2-} >$ $> Ca^{2+} + Mg^{2+}$	$Ca(HCO_3)_2, Mg(HCO_3)_2,$ $NaHCO_3,$ $Na_2CO_3,$ $Na_2SO_4,$ $NaCl$	IC-Ca, IC-Mg, IC-Na IS-Na ICI-Na
II	Сульфат- ный	Подтип сульфат- но-нат- риевый	II	Суль- фатно- натри- евый	$Cl^- < Na^+ < Cl^- + SO_4^{2-}$ $HCO_3^- < Ca^{2+} + Mg^{2+} <$ $< HCO_3^- + SO_4^{2-}$	$Ca(HCO_3)_2, Mg(HCO_3)_2,$ $CaSO_4, MgSO_4,$ $Na_2SO_4, NaCl$	IC-Ca, IC-Mg IC-Na, IS-Ca IS-Mg, IS-Na ICI-Ca, ICI-Mg ICI-Na
III	Сульфат- но-хлор- идный	Подтип сульфат- но-маг- ниевый	IIIa	Хлор- маг- ниевый	$Na^+ < Cl^- < Na^+ + Mg^{2+}$ $HCO_3^- + SO_4^{2-} < Mg^{2+} + Ca^{2+}$	$Ca(HCO_3)_2, Mg(HCO_3)_2,$ $CaSO_4, MgSO_4,$ $MgCl_2, NaCl$	IC-Ca, IC-Mg, IC-Na, IS-Ca IS-Mg, IS-Na ICI-Ca, ICI-Mg ICI-Na
IV	Хлоридный	Хлоридный	IIIb	Хлор- каль- циевый	$Na^+ + Mg^{2+} < Cl^-$ $HCO_3^- + SO_4^{2-} < Ca^{2+}$	$Ca(HCO_3)_2,$ $CaSO_4,$ $CaCl_2, MgCl_2, NaCl$	IC-Ca IS-Ca ICI-Ca, ICI-Mg ICI-Na
У	-	Кислые воды	IV		$HCO_3^- \approx 0$ кислые	$H_2SO_4, CaSO_4, MgSO_4,$ $HCl, MgCl_2, NaCl$ и другие	IS-M, IS-Ca IS-Mg, ICI-M ICI-Mg, ICI-Na и другие

^ж В индексах C соответствует $HCO_3^- + CO_3^{2-}$; s- SO_4^{2-}

природных вод, могут применяться "только к природным водам, в которых процессы моляризации преобладают над процессами ионизации...", что "наиболее вероятно в всдах с минерализацией большей, чем у морской воды..." [7, с.79]. На этом основании она полагает более правильным пользоваться гидрохимическими классификациями по преобладанию ионов. Однако, несмотря на всю категоричность подобных заключений, согласиться с ними нельзя. Анализ закономерностей формирования химического состава природных вод и их физико-химических свойств показывает, что гидрохимические особенности различных типов вод, определяемые солевым составом, начинают проявляться при минерализации менее 0,5 г/л и уже на этих стадиях во многом определяют миграцию макро- и микроэлементов и основные парагенезис седиментационных и постседиментационных аутигенных минералов.

Гидрохимические и физико-химические условия литогенеза

Характерные аутигенные минералы при концентрировании вод		Преобладающая кислотно-щелоч- ная обстановка	Миграционная способность кремнезема и алюминия	
Ранние стадии	Поздние стадии			
Кальцит, доломит, магнетит	Трона, натрон, нах- колит, термонатрит, гейлуссит, давсонит, мирабилит, глазерит, галит	От слабокислой до сильноще- лочной	Сильная	
Кальцит, доломит, магнетит, гипс	Кальцит, магне- зиаль- ный кальцит, гипс	Мирабилит, тенардит, глазерит, астраханит, доломит, глауберит, (лангбейнит), (ильвин), галит	Умеренная	
		Полигалит, эпсомит, каинит, (мирабилит), (астраханит), ильвин, карналит, бишофит, галит	От слабокислой до слабощелоч- ной	Слабая
Кальцит, (магнези- альный кальцит), (гипс)	Карналит, бишофит, тахидрит, ильвин, галит	От слабокислой до слабощелоч- ной	Слабая	
?	?	От кислой до ультракислой	Слабая для SiO_2 , сильная для Al	

Поэтому методологически более правильно в гидрохимических классификациях вод учитывать оба принципа, т.е. и солевой состав вод, и преобладающие ионы. Такой классификацией является классификация О.А.Алекина [1]. Однако используется она часто непоследовательно и не полностью, так как большинство исследователей (включая и ее автора) часто ограничиваются выделением только классов (по преобладающему аниону) и групп (по преобладающему катиону) без учета эквивалентных соотношений между ионами (типа вод), что принципиально неверно. По нашему мнению, целесообразно вначале определять гидрохимические типы вод и только внутри их выделять виды по преобладающим катионам и анионам (в эквивалентах). Именно в таком выражении и с учетом величины минерализации химический состав вод получает наиболее полное отображение, что в своей оче-

редь позволяет более объективно рассматривать процессы формирования химического состава природных вод и протекающие в них физико-химические, биохимические и другие процессы на всех стадиях литогенеза. В соответствии с существующими классификациями и физико-химическими свойствами вод предлагается выделять пять гидрохимических типов (табл. 1). У разных авторов эти типы имеют различное наименование, но наиболее приемлемыми являются названия типов у М.Г.Валышко и Ю.П.Никольской. В первых четырех типах, гидрохимический облик которых определяется семью основными компонентами: Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- , (CO_3^{2-}) , $Na(K)^+$, Mg^{2+} и Ca^{2+} , можно выделить 28 видов [137]. В кислых водах появляются новые преобладающие катионы и количество видов требует уточнения.

Наиболее четко состав и физико-химические свойства выделяемых гидрохимических типов и видов вод проявляются при концентрировании. В бассейнах седиментации это связано главным образом с ростом минерализации вод за счет испарения. В поровых растворах на стадиях диагенеза и катагенеза определяющим является взаимодействие вод с терригенным, пирокластическим, биогенным и другим веществом, слагающим вмещающие осадки и породы. Так, при хемогенном седиментогенезе парагенезы аутигенных минералов полностью определяются гидрохимическим типом (ослевым составом) вод бассейна, в которых происходит осадконакопление. Характерные парагенезы намечаются уже на ранних стадиях седиментогенеза при осадке карбонатов кальция и магния, а также гипса (табл. 1), но особенно резко обособляются на поздних стадиях, четко определяя гидрохимические типы эвапоритов (типы галогенеза) [14-16, 137], прослеживаемые в современных бассейнах соленакопления и в древних галогенных формациях.

Примечательно, что как в составе вод отдельных типов, так и в соответствующих им парагенезах имеются "сквозные" и переходные соли, присутствующие во всех (хлориды натрия и калия) или только в смежных типах (Na_2SO_4 в I и II, $MgSO_4$ во II и III, $MgCl$ в III и IV). Такие минералы являются космополитами и не типопределяющими. Естественно, что переход солей в твердую фазу существенно отражается и на соотношении между основными компонентами состава вод и рассолов. Это, прежде всего, выражается в изменении видов внутри отдельных типов. Так, по данным 668 анализов вод современных солоноватых и соляных озер *S-Ca* и *S-Mg*, виды вод исчезают в солоноватых озерах (в основном до 5 г/л), а в соленых озерах с минерализацией более 50 г/л во всех типах доминируют *Cl-Na* виды вод совместно с *S-Na* в I, *S-Na* во II, *Cl-Mg* в III и *Cl-Ca* и *Cl-Mg* в IV типе, что полностью соответствует закономерностям изменения состава вод при концентрировании. В водах I типа даже при незначительном содержании карбонатов кальция и магния выпадение их начинается при минерализации, не достигающей даже 0,5 г/л; в осадках содовых озер возможно интенсивное образование первичных доломита и магнезита [16, 17].

Важно отметить, что более 80% источников, возле которых образуется известковый туф, изливают воду I (содового) типа [12]. Во II и III типах эти минералы садятся преимущественно из вод, обогащенных карбонатами магния. Основная же часть карбонатов Ca и Mg в них выпадает в виде кальцита и магнезиального кальцита. В водах IV типа карбонаты Ca и особенно Mg садятся в незначительном количестве, а доломит может быть только вторичным. В V типе вод карбонаты отсутствуют полностью. Сульфаты кальция интенсивно образуются на средних стадиях концентрирования вод II и III типов, в IV типе садка их незначительна, а в I типе (содовые воды) они вообще не могут быть. Именно с таких гидрохимических позиций становится более понятной эволюция карбонатакопления в истории Земли, так как доминирующее распространение магнезиальных карбонатов (особенно доломита), в докембрийских комплексах хорошо согласуется с предположением о широком распространении в докембрии водоемов (в том числе океанов) содового типа [6, 19]. Более того, Х.П. Эйгстер считает, что образование докембрийских железистых формаций (железистых кварцитов) связано с би-карбонатно-натриевыми (содовыми) озерами, в которых возможна хемогенная садка кремнезема в значительных масштабах. Широкое развитие карбонатсодержащих железисто-кремнистых пород в Криворожье [20] является подтверждением точки зрения Х.П. Эйгстера. Гидрохимические типы природных вод не только обуславливают особенности хемогенного осадконакопления, но и в значительной степени определяют гидрогеохимическую обстановку образования других аутигенных минералов. Так, уже на стадии седиментогенеза и раннего диагенеза в пресных и солоноватоводных водоемах содового типа возникают щелочные и высокощелочные условия, так как величины в них обычно составляют 9-10,5, а в соляных озерах достигают 11-12. В водоемах же других гидрохимических типов (в том числе и морских) они редко превышают 8,5-9,5. Поэтому в бассейнах седиментации с водами содового типа происходят интенсивные процессы монтмориллонитизации, цеолитизации, анальцимитизации, альбитизации и окремнения за счет преобразования терригенного и особенно вулканогенного вещества с формированием промышленных месторождений щелочных бентонитов и цеолитов. В связи с высокой миграцией в содовых водах кремнезема, глинозема и бора особый интерес представляет образование в таких обстановках диагенетических и эпигенетических боросиликатов (сирлезита, гаррелсита, ридмергерита) и аллюмогидрокарбонатов (давсонита и гидроаллюмокальцита). Все эти процессы и минералы широко развиты в мощной эоценовой формации Грин-Ривер, залегающей среди крупных межгорных впадин Скалистых гор [2, 3]. Давсонитоносные битуминозные сланцы впадины Пайсинес-Крик рассматриваются американскими исследователями как потенциальные источники алюминия, поскольку запасы глинозема в них оцениваются в 8,5 млрд. т [3].

Катагенные проявления давсонита, генетически связанные с высокощелочными содовыми обстановками, известны в пермских угленосных отложе-

Распространенность основных типов и видов вод на разных стадиях

Этапы	Седиментогенез		Диагенез	
	Распространенность вод в ландшафтно-геохимических обстановках	Преобладающие виды при минерализации		
		5 г/л		5 г/л
I	Широко распространены в континентальных водоемах преимущественно в зоне степей, лесостепей, полупустыни, вечной мерзлоты, особенно в областях распространения кислых изверженных пород	<i>C-Na</i> <i>C-Ca</i>	<i>Cl-Na</i> <i>Cl-Na</i> <i>S-Na</i>	Широко распространены в осадках континентальных водоемов и морских отложениях, богатых органическим и гидратированным глинистым материалом
II	Широко распространены в континентальных водоемах различных ландшафтно-геохимических обстановок	<i>C-Ca</i> <i>S-Na</i> <i>S-Ca</i> <i>Cl-Na</i>	<i>Cl-Na</i> <i>S-Na</i> <i>S-Mg</i>	Широко распространены в осадках континентальных водоемов
III	Широко распространены в морях, а также в континентальных водоемах аридных областей	<i>C-Ca</i> <i>S-Na</i> <i>S-Ca</i> <i>Cl-Na</i>	<i>Cl-Na</i> <i>Cl-Mg</i>	Широко распространены в осадках морей и континентальных озер
IV	Встречаются очень редко в континентальных водоемах преимущественно аридных областей	-	<i>Cl-Na</i> <i>Cl-Ca</i> <i>(Cl-Mg)</i>	Широко распространены в осадках континентальных водоемов и в карбонатных осадках морского происхождения
V	Встречаются локально в областях современного вулканизма и очень редко близ окисляющих месторождений сульфидов	<i>Cl-Na</i> <i>S-Na</i> <i>S-H</i> <i>S-Al</i>	<i>Cl-Na</i> <i>S-Na</i> <i>S-Cu</i>	?

ниях Сиднейского бассейна, в Кузбассе, а также в цеолитизированных породах меловой свиты Иудзуми в Японии. Процессами содового катагенеза можно объяснить образование давсонита, ртутной и *Cu-Pb-Zn* сульфидной минерализации в Донбассе. Они же, по мнению А.И.Перельмана [10], привели к формированию медистых песчаников Джезказгана, Киргизии и других районов. Воздействие высокощелочных вод на туфогенные породы Закарпатья обусловило образование в них давсонита и цеолитов. Обнаружение значительных количеств давсонита (до 75-82%) в бокситоносных горизонтах Припятской впадины позволяет предполагать возможность участия содовых вод в формировании месторождений бокситов, в том числе и карстовых.

Таблица 2

литогенеза

Преобладающие виды	Катагенез		Метагенез	
	Распространенность вод	Преобладающие виды	Распространенность вод	Преобладающие виды
<i>Cl-Na</i> <i>C-Na</i> <i>(S-Na)</i>	Широко распространены в терригенных породах при нефтегазообразовании и над очагами генерации (месторождения каменного угля, участки термометаморфизма)	<i>Cl-Na</i> <i>C-Na</i>	Встречаются	<i>Cl-Na</i> <i>C-Na</i>
<i>Cl-Na</i>	Мало распространены	<i>Cl-Na</i>	на локальных участках	<i>Cl-Na</i>
<i>Cl-Na</i>	Встречаются в осадочных породах различного происхождения	<i>Cl-Na</i>		<i>Cl-Na</i>
<i>Cl-Na</i>	Очень широко распространены во всех типах осадков; распространенность увеличивается с глубиной залегания пород	<i>Cl-Na</i> <i>Cl-Ca</i>	Очень широко распространены	
	Встречаются на локальных участках вокруг очагов современной вулканической деятельности	<i>Cl-Na</i>		<i>Cl-Na</i>

Гидрохимические особенности осадконакопления и парагенетические ассоциации аутигенных минералов в континентальных и морских бассейнах сульфатных и сульфатно-хлоридных вод детально разработаны Н.М.Страховым [16, 17] и другими исследователями [6], распространенность основных типов и видов вод на разных стадиях литогенеза показана в табл. 2.

Весьма специфические условия литогенеза, особенно катагенных преобразований в кислых водах (V типа) рассмотрены в работах А.И.Перельмана [10] и С.И.Набоко [9]. По данным последней, вокруг ультракислых хлоридных гидротерм возникают три зоны современного гидротермального метаморфизма: субвулканические, приповерхностные и поверхностные. В пре-

делах этих зон происходит специфическое преобразование горных пород. Так, вулканические породы перерождаются в опалиты с кристобалитом, туфы - в кварцево-алунито-гидрослюдисто-диакитовые породы и т.д. Под влиянием кислых гидротерм в приповерхностных условиях широко проявляется алунитизация. В ультракислом ($pH = 2,5$) сульфатно-хлоридном оз.Кипящее (на вулкане Головинина) образуется аутигенный алунит [87]. В кислых водах в зоне окисления месторождений самородной серы под действием образующейся серной кислоты гипс превращается в ангидрит [117].

Химические типы и виды природных вод сильно влияют на миграционную способность многих элементов. Это очень хорошо можно проследить на примере бора, наибольшие содержания которого наблюдаются в гидрокарбонатно-натриевых и хлоридно-натриевых видах содовых вод, а также в кислых водах (У типа). Хлоридно-натриевые воды II и III типов содержат мало бора, а в хлоридно-натриевых водах IV типа повышенные содержания бора характерны только для интервалов высокой минерализации (более 100 г/л) [157].

В связи с этим можно допустить, что содовые воды играют значительную роль в формировании боратов не только при концентрировании боросодержащих вод, но и в результате смешения их с водами других типов, т.е. на гидрохимических барьерах. Повышенной миграционной способностью в водах I типа обладают также Ni , Li , Cu , Zn , U , F , Be , Nb и другие элементы. Медь, например, в высокощелочной содовой среде образует легко растворимые комплексы, которые в нейтральных и слабощелочных средах образуют труднорастворимые карбонаты (малахит, азурит), выпадающие в осадок. Интересно в этом же отношении поведение стронция в хлоридных водах (IV тип), в которых он может накапливаться до высоких концентраций ввиду низкого содержания карбонатных и сульфатных ионов - основных осадителей стронция. При смешении таких вод с водами II и III типов, обогащенных сульфатами, стронций интенсивно выводится в твердую фазу в виде собственных минералов и изоморфных примесей [47].

Все эти примеры, естественно, не исчерпывают многих вопросов гидрохимии литогенеза и формирования осадочных месторождений полезных ископаемых. Однако они убедительно показывают целесообразность строгого учета химического состава вод разного генезиса и соответствующих им гидрохимических обстановок при изучении всех стадий литогенеза и осадочного рудообразования. Особое внимание при этом должно уделяться парагенезам аутигенных минералов, возникающих в различных типах природных вод морских и континентальных бассейнов осадконакопления.

Л и т е р а т у р а

1. Алейкин О.А. Основы гидрохимии. Л., Гидрометеиздат, 1970. 444 с.
2. Баталин Ю.В., Касимов Б.С., Станкевич Е.Ф. Геология и минералогия ископаемых содоносных отложений формации Грин-Ривер в США. М., науч.-исслед. ин-т экономики минерал. сырья и геолого-развед. работ, 1971. 48 с.

3. Баталин Ю.В., Касимов Б.С., Станкевич Е.Ф. Месторождения природной соды и условия их образования. М., Недра, 1973. 206 с.
4. Бойко Т.Ф. Редкие элементы в галогенных формациях. М., Недра, 1973. 184 с.
5. Вальяко М.Г. Геохимия галогенеза. - Тр. ученых Моск. ун-та к 21-й сессии Междунар. геол. конгресса. М., 1961, с.211-222.
6. Вальяко М.Г. Закономерности формирования месторождений калийных солей. М., Изд-во Моск. ун-та, 1962. 397 с.
7. Гидрохимические исследования. Методические указания по геологической съемке масштаба 1:50000, вып. 10, Л., Недра, 1970. 375 с.
8. Зотов А.В. Современное образование адунита в кратерном озере Кипящее (вудкан Головнина, с.Кунашир). - Докл. АН СССР, 1967, 174, № 3, с.671-674.
9. Набоко С.И. Условия современного гидротермального метаморфизма вулканических пород. - Сов. геология, 1962, № 1, с.131-145.
10. Перельман А.И. Геохимия эпигенетических процессов. М., Недра, 1965. 272 с.
11. Сребродольский Б.И. О гипергенном превращении гипса в ангидрит. - Докл. АН СССР, 1972, 204, № 4, с.964-965.
12. Станкевич Е.Ф. Гидрохимические типы источников, образующих известковые туфы. - В кн.: Вопросы изучения и использования известковых туфов. Пермь, 1973, с.33-34.
13. Станкевич Е.Ф., Баталин Ю.В. О статистической обработке и графическом изображении результатов большого количества химических анализов природных вод. - Изв. вузов, Геология и разведка, 1974, № 11, с.104-107.
14. Станкевич Е.Ф., Баталин Ю.В. Континентальный галогенез и связанные с ним полезные ископаемые. - В кн.: Геология и полезные ископаемые оленосных голц. К., 1974, с.156-162.
15. Станкевич Е.Ф., Баталин Ю.В. Значение выделения гидрохимических типов природных вод при изучении миграции микроэлементов (на примере бора). - Геохимия, 1974, № 11, с.1735-1739.
16. Страхов Н.М. Основы теории литогенеза. В 3-х томах. т.3. М., Изд-во АН СССР, 1962. 550 с.
17. Страхов Н.М. Зарубежные исследования доломитовых осадков в морских водоемах. - Литология и полезные ископаемые, 1970, № 4, с.3-29.
18. Образование осадков в современных водоемах. М., Изд-во АН СССР, 1954. 791 с. Авт.: Н.М.Страхов, Н.Г.Бродская, Л.М.Князева и др.
19. Эйгстер Х.П. Условия образования докембрийских железистых формаций. - В кн.: Очерки физико-химической петрологии, т.1, М., 1969, с.301-317.
20. Ярошук М.А., Сноприенко В.Л. Процессы декарбонизации в Криворожье и возможное их влияние на рудообразование. - Геол., журн., 1974, № 2, с.117-121.

УДК 552.578.3:553.981/582.061.4

М. Д. Бобровник

О ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ РАССЕЯННОГО ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА
ПРИ ВЫДЕЛЕНИИ КОЛЛЕКТОРОВ НЕФТИ

Повышенный интерес к изучению стратиграфии флишевых отложений мела и палеогена Внутренней зоны Предкарпатского прогиба обусловлен тем, что породы палеогенового возраста в этом регионе являются нефтегазоносными. Флишевые отложения надвиговой зоны сложены в несколько ярусов и при бурении скважин нередко трудно определить, в каком горизонте и в каком ярусе складок находится забой скважины. К тому же флишевые отложения описываемого региона бедны фаунистическими остатками. Указанные затруднения при определении стратиграфического положения тех или иных отложений побуждают к поискам методов, дающих возможность определять возраст пород и их коррелировать. По нашему мнению, при стратиграфическом расчленении и корреляции указанных толщ можно использовать рассеянное органическое вещество (РОВ), находящееся в этих породах.

Изучение под микроскопом (в шлифах) РОВ в осадочных породах Карпатского региона показало, что оно разделяется на явный детрит и бесформенное вещество, заполняющее поры и микротрещины в породах. Последнее, по всей вероятности, возникло из вещества глубокого разложения органики, выжатой в поры и трещины, и вещества "выпотевания" нефтяных продуктов, заполнивших указанные пространства.

Степень разложения детрита, находящегося в исследованных породах, зависит от физико-химических условий, при которых происходило его захоронение, и диagenеза в осадке. Разложение РОВ протекало до момента его консервации. После консервации РОВ сильно не изменяет своих внешних признаков даже в породах, подвергшихся тектоническим движениям. Не зависит степень разложения РОВ и от возраста пород. Установлено, что РОВ в прских отложениях Внешней зоны и палеогеновых отложениях Внутренней зоны Предкарпатского прогиба имеет одинаковую степень преобразования. Породы олигоценного возраста, вскрытые скважиной Луги-1 на глубине свыше 6000 м, содержат РОВ с аналогичными признаками, которые обнаружены в породах этого же возраста в этой скважине на незначительных глубинах.

Тот факт, что степень преобразованности РОВ в породах мела и палеогена Внутренней зоны Предкарпатского прогиба, Скибовой зоны Карпат и южного склона Советских Карпат различна, свидетельствует о том, что в Карпатском меловом и палеогеновом бассейнах были различные физико-химические условия в период осадконакопления и диагенеза до момента консервации. Детальные петрографические исследования указанных пород помогают выделять различные стадии обугливания растительного детрита. Различная степень сохранности растительного детрита устанавливается по признакам, легко определяемым под микроскопом как в проходящем, так и в отраженном свете. А.И. Гинсбург^{*} разделяет растительные остатки на желтые, красные просвечивающиеся, коричневые полупросвечивающиеся и черные. При характеристике РОВ мы будем придерживаться этой классификации. По этим признакам РОВ легко различаются породы мела, эоцена и олигоцена. Первоначально мы исследовали образцы пород, возраст которых был определен по фауне. При этом установлено, что для пород мелового возраста характерное РОВ флуоризированное черного цвета. Изредка встречаются и бурные обломки, обнаруживающие клеточное строение. Полости либо полые, либо заполнены пиритом. Преобладающая часть растительной органики в породах мелового возраста пиритизированная.

В породах палеоценового возраста РОВ находится в виде аморфных и коллоидных форм, выполняющих поры и трещины. В проходящем свете микроскопа цвет его бурый и темно-бурый. В виде примеси изредка встречается РОВ с флуоризированными тканями.

Эоценовые отложения характеризуются, в основном, бурый с примесью желтого и красного цвета РОВ. Форма обломков обычно неправильная. Контуры четкие. Кроме всего, в этих отложениях отмечаются изредка споры и кутикулы идеальной сохранности.

Олигоценные отложения содержат главным образом РОВ красного и желтого цвета и в виде примеси попадают обломки черного и бурого цвета. Основная масса РОВ гелефицированная и только изредка в ней обнаруживаются следы растительных тканей. Обломки растительных остатков просвечивают красным цветом, а в отраженном свете они темно-коричневые.

При исследовании под микроскопом РОВ обнаружено, что оно хорошо консервируется в аргиллитах и сланцах. Следовательно, при изучении аргиллитов и сланцев следует уделять особое внимание захороненному в них РОВ.

При изучении под микроскопом в породах из скв. Старый Самбор-4 (гл. 2855 м) были встречены обломки пород менилитовой серии с ангидритовым цементом. Следовательно, эти образования не мелового возраста, а более поздние - соответствующие по возрасту отложениям полянической свиты. На этот возраст указывает и заключенное в них РОВ. Применяя описан-

^{*} Гинсбург А.И. Петрографические разновидности гумусовых углей. - Изв. АН СССР. Сер. геол., 1951, № 4, с.21-93.

ный выше метод, мы смогли в скважинах Старый Самбор-3 и Старый Самбор-14 на глубинах 3696 м выделить породы олигоценового возраста. Из всего следует, что данными скважинами вскрыты породы второго яруса складок, которые в скважине Сходница-2 на глубине 4050 м являются нефтеносными.

Вопрос о возможности прогнозирования нефтеносности горизонтов в конкретных локальных поднятиях также представляет практический и научный интерес. Ведь залежи приурочены не ко всем структурным ловушкам, находящимся в условиях, благоприятных для нефтегазонакопления, поэтому немаловажно иметь материал, свидетельствующий о наличии в них углеводородов. Для этой цели мы исследовали в шлифах породы-покрышки, степень их трещиноватости, а также эпигенетические преобразования в них. Эти наблюдения показали, что глинистые породы быстрицкой свиты, являющиеся региональным экраном манявско-выгодских залежей, в местах, где манявско-выгодские отложения содержат углеводороды, разбиты мельчайшими микротрещинами, заполненными бурым органическим веществом. На участках, где нет залежей нефти под породами быстрицкой свиты, в глинистых отложениях отмечается РОВ в основном в виде детрита с клеточным строением и четкими контурами.

Из изложенного следует, что существует связь между нефтегазоспособностью отложений и петрографическими типами заключенного в них РОВ. Для подтверждения установленной связи мы исследовали РОВ в шлифах образцов со скважин, из которых получены промышленные притоки нефти или газа, и из скважин, в которых отмечались незначительные нефтегазопроявления или их не наблюдалось. При этом установлено, что нефтегазопроявления отмечаются там, где скопления микрокомпонентов РОВ без признаков растительной структуры, и нет проявлений или они крайне незначительны в местах, где РОВ обнаруживает клеточное строение и имеет четкие контуры. Нет нефтегазопроявлений и в породах, где содержится РОВ, физенизированное с четкими контурами.

В различных частях ловушек в терригенных коллекторах растительный детрит в различной степени подвергнут преобразованиям, обусловленным воздействием нефтегазовых флюидов. В законтурной части месторождений растительный детрит обнаруживает четкие контуры, микротрещины в породах заполнены черным, преимущественно пиритизированным битумом. Обугленный детрит также пиритизирован. Это явление связано с изменением геохимической обстановки на контакте нефть-вода. При окислении нефтепродуктов образуется геохимическая обстановка, способствующая образованию сульфидов железа.

Изучение эпигенетического изменения РОВ и битумов в породах-коллекторах имеет большое практическое значение при поисках залежей нефти и газа.

Описанный выше петрографический метод применим и в Кчно-Украинском нефтегазоспособном регионе (Крым). Здесь в карбонатных породах мелового возраста присутствует колломорфное дисперсное органическое вещество,

196

которое наблюдается в микротрещинах и в межпоровом пространстве. Изредка встречается РОВ в виде мельчайших обломков. Рассеянное органическое вещество в этих отложениях катагенетического происхождения и только единичные обугленные обломки детрита — сингенетичны с вмещающими породами. Присутствие в микротрещинах и порах красно-бурого и бурого РОВ в породах, бедных растительным детритом, свидетельствует о том, что РОВ поступало в эти породы в процессе миграции. В этом регионе нами исследовались породы из скважин, давших притоки нефти или газа при промышленных исследованиях, и из скважин, где не наблюдались нефтегазопроявления. Выделенные с помощью описанного метода обогащенные РОВ интервалы при промышленных испытаниях давали притоки нефти.

Преимущество петрографического метода исследования заключается в том, что можно с достаточной степенью достоверности указывать перспективные интервалы и предположительно оценивать их продуктивность по аналогии с уже опробованными в других скважинах. В карбонатных породах выделить продуктивные горизонты с помощью геофизических методов исследования довольно трудно. Здесь может быть полезен петрографический метод определения продуктивности горизонтов. С его помощью можно при бурении скважины указывать интервалы, наиболее перспективные в отношении нефтегазоносности, и рекомендовать их в дальнейшем для промышленного опробования.

Разработка петрографических признаков нефтегазоносности пород, содержащих РОВ, имеет большое практическое значение, так как с его помощью можно корректировать направление поисково-разведочных работ при поисках залежей нефти и газа, что будет способствовать повышению эффективности геологоразведочных работ.

Предложенный метод исследования очень прост в работе, является экспрессным и дешевым. При его реализации не требуется дополнительных химических анализов.

УДК 551.8:551.734.5(477.5)

Н.И.Галабуда, Г.Н.Доленко, Р.Ф.Сухорский, Н.И.Фещенко

РИТМИЧНОСТЬ И РАСПРОСТРАНЕНИЕ ФОРМАЦИЙ ДЕВОНА ДНЕПРОВСКО-ДОНЕЦКОЙ ВПАДИНЫ

Попытки выделения формаций в разрезе девона Днепровско-Донецкой впадины впервые были предприняты на первом республиканском литологическом совещании в 1973 г. В.А.Хоменко [1] и В.И.Антиповым [2]. В наших работах [3, 4] рассматривались состав и последовательность формаций девона. В дальнейшем изложенные в них положения расширялись, углублялись и представлены на обсуждение.

Формационный анализ отложений девона Днепровско-Донецкой впадины стал возможным благодаря литологическим и стратиграфическим исследованиям Р.М.Пистрак, А.И.Ляшенко, В.А.Хоменко, А.Д.Бритченко, И.В.Галицко-

го, С.С.Восанчук, Н.И.Фещенко, Н.А.Сорокиной и многих других. В своих исследованиях мы исходили из теоретических разработок Н.С.Шатского и Н.П.Хераскова о формации как о парагенезе горных пород, накопившихся в сходных геологических и климатических условиях.

Под формацией мы понимаем комплекс пород определенного состава, образовавшийся при одинаковом тектоническом режиме и в сходных физико-химических условиях, т.е. в основу выделения формаций положен состав и происхождение породы. Выделение формаций производилось по эмпирически установленным парагенезам пород, и только в случаях, когда требовалось подчеркнуть наиболее характерные особенности формации, использовались сведения о цвете пород, тектоническом режиме, палеогеографических условиях осадконакопления, полезных ископаемых и др. Стратиграфический объем формаций принимался применительно к северо-западной части Днепровско-Донецкой впадины, где девон лучше всего изучен. Границы между формациями проводились, как это рекомендовано в Атласе литолого-палеогеографических карт Восточно-Европейской платформы и ее геосинклинального обрамления [27], по существенным изменениям вещественного состава или другим признакам, обусловленным изменениями режима осадконакопления, т.е. генетическими причинами.

В разрезе девона Днепровско-Донецкой впадины мы выделяем два ряда формаций, соответствующих двум этапам формирования региона - среднедевонско-франскому и фаменскому. Первый (нижний) ряд складывается терригенной, карбонатной и соленосной формациями, а второй (верхний) - карбонатной, терригенной, соленосной и вулканогенно-терригенной красноцветной формациями.

Терригенная формация первого ряда сложена отложениями пярнуско-наровского и старооскольского горизонтов живецкого яруса среднего девона и пашийско-кыновского (нижнешигровского) горизонта франского яруса верхнего девона и по объему отвечает подсолевой терригенной толще.

Основными типами пород, слагающими эту формацию, являются песчанки, гравийные песчаники, алевролиты и аргиллиты. Подчиненное значение имеют доломиты, доломитовые глины, известняки, ангидраты и эффузивные породы. Особенности терригенной формации являются: 1) преобладание хорошо отсортированных мелкосернистых алевроито-песчаных пород; 2) бейделлит-монтмориллонитовый состав глин; 3) преобладание устойчивых к химическому выветриванию терригенных минералов. Парагенез пород указывает на условия постепенной трансгрессии и расширения бассейна седиментации. В нижней части разреза преобладают фаши аллювиальных равнин и полузамкнутых заливов. Кверху они сменяются мелководно-морскими и морскими.

Терригенная формация сложена тремя-семью трансгрессивными ритмами, разделенными перерывами (рисунок). Нижняя часть каждого ритма представ-

лена преимущественно песчаными породами. В основании пярнуско-наровских и пашийско-киновского ритмов залегают крупнозернистые песчаники, а в основаниях староскольских - мелкозернистые. Верхние части ритмов представлены в основном глинистыми породами с прослоями доломитов.

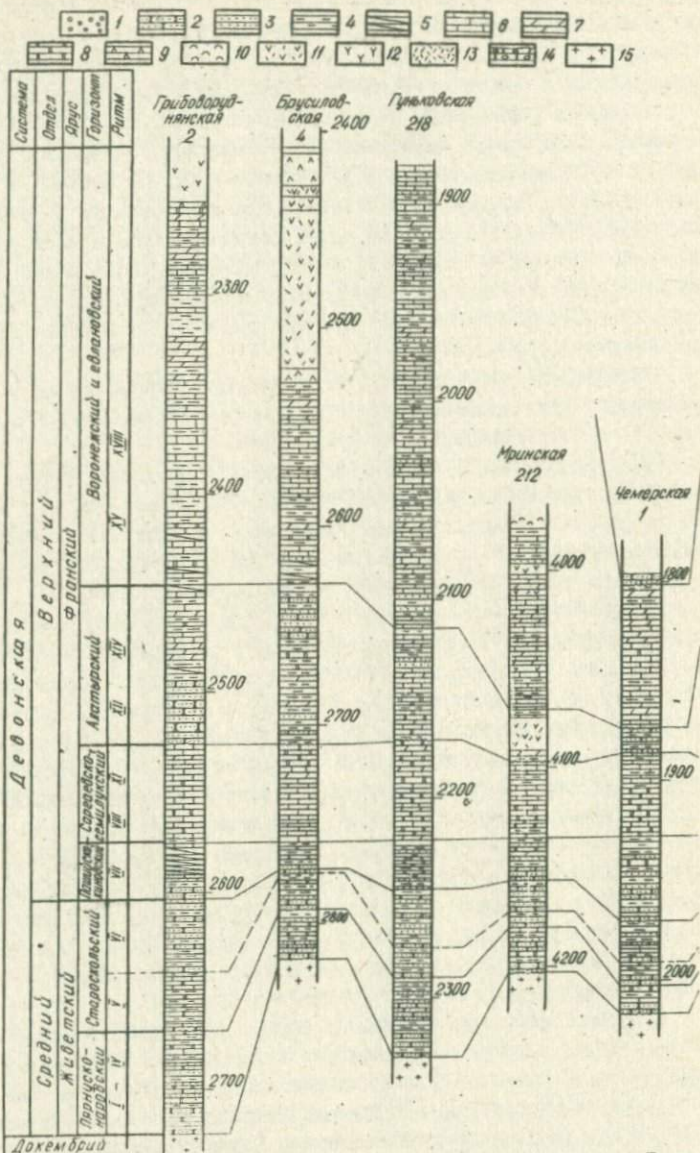
Во время образования формации преобладали нисходящие тектонические движения, сменявшиеся периодически восходящими. Перерывы в осадконакоплении сопровождались развитием регрессивных частей ритмов, а на приподнятых участках фундамента - и верхов трансгрессивных. В результате на выступах фундамента глинистые части ритмов размыты и весь разрез формации сложен песчаными породами, в которых ритмичность слабо выражена. По мнению Н. П. Хераскова [6], подобные длительные перерывы в осадконакоплении с относительно небольшой глубиной размывов характерны только для платформенных формаций.

Установлена формация на многих площадях северо-западной части и прибортовых зон впадины. Она, очевидно, развита на всей территории грабена, за исключением выступов фундамента.

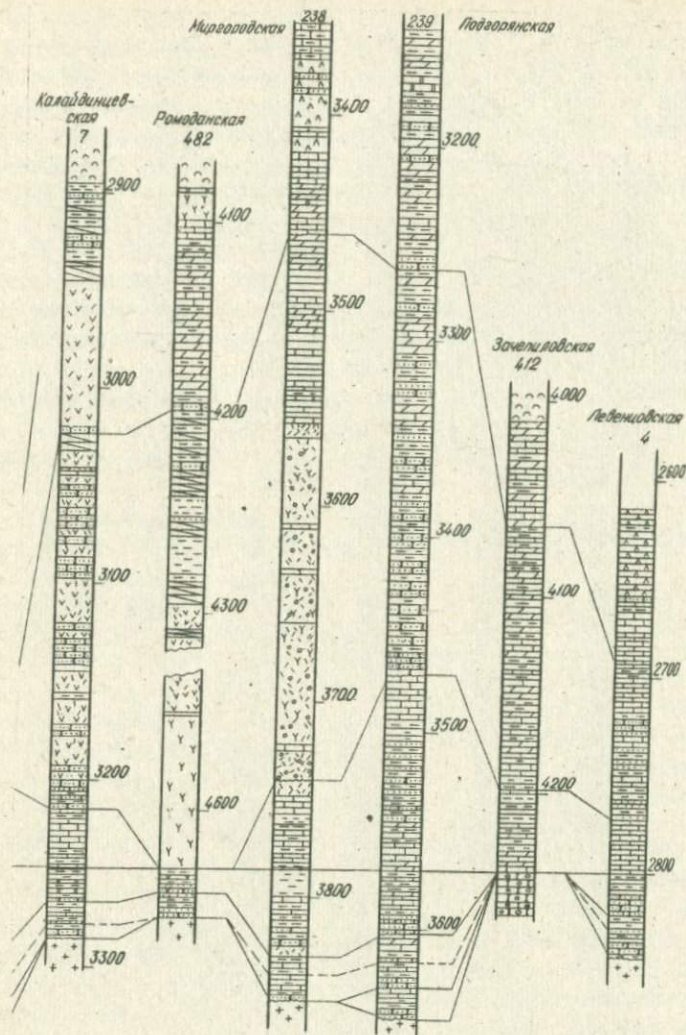
Мощность формации колеблется в широких пределах. Допускается, что в центральной части впадины она местами достигает 1000 м. Увеличивается она от бортов к приосевой части региона и от выступов к впадинам. Общее возрастание мощности наблюдается также от Черниговского выступа на восток и на северо-запад в сторону Припятской впадины.

Карбонатная формация первого ряда сложена отложениями саргаевского (верхнепригородского), семилукского, бургского (алатырского) и воронежского горизонтов и соответствует подсольной карбонатной толще. Основными типами пород являются известняки, доломитизированные известняки, доломиты и аргиллиты. Второстепенное значение имеют алевролиты, песчаники, ангидриты, а также туфы и туфогенные глинисто-карбонатные породы. Доломиты и доломитизированные известняки саргаевского и семилукского горизонтов светлые с глинисто-битуминозными прослойками, нередко стилолитизованные. Известняки воронежского горизонта более темные, глинистые, пелитоморфные, оолитовые или желваковидные с примесью туфогенного и терригенного материала алевролитовой размерности. Известняки зачастую пиритизированные, а трещиноватые и желваковидные разности обогащены битуминозным веществом. В алатырском горизонте преобладают пестроцветные аргиллиты и туфогенные породы.

В состав формации выделяются саргаевский, семилукский, алатырский, ниже- и верхневоронежский трансгрессивные ритмы. В основании ритмов залегают пласты песчано-глинистых пород небольшой мощности, основная же часть сложена карбонатными породами. Регрессивные части ритмов размыты во время перерывов в осадконакоплении. Тогда же формировались доломитизированные и кавернозные известняки, представляющие интерес в нефтегазовом отношении.



Сопоставление разрезов скважин подселевого комплекса девона Днепника; 3 - алевриты; 4 - аргиллиты; 5 - пестроцветные песчаники; 9 - ангидриты; 10 - каменная соль; 11 - эфузивно-туфогенные породы; 15 - породы кристаллического фундамента. (Составил Н.И.Гаченко, Н.И.Сещенко, И.В.Галицкого, З.Т.Волошиной, Л.Г.Винниченко,



ровско-Донецкой впадины: 1 - конгломераты и гравелиты; 2 - песча-глинистые породы; 6 - известняки; 7 - мергели; 8 - доломиты; роды; 13 - туфы; 14 - метаморфизованные песчано-глинистые образо-лабуда, литологические колонки приведены в интерпретации А.Д.Брат-Н.И.Галабуды).

Нижняя граница карбонатной формации проводится в основании саргаевской карбонатной пачки, верхняя — разновозрастная. Последнее обусловлено тем, что на ряде участков Днепровско-Донецкой впадины в алатырское время началась активная вулканическая деятельность и формирование вулканогенных толщ, а на других продолжалась седиментация карбонатных пород вплоть до евлановского времени. Эффузивные образования представлены в основном излившимися разностями щелочно-основного состава — трахибазальтовыми и трахиандезитовыми порфиритами, их туфами, туффитами и туфогенно-осадочными породами. В нижней и верхней частях эффузивных толщ преобладают туфогенно-осадочные породы, а в средней — излившиеся.

Во время накопления карбонатной формации преобладало некомпенсированное прогибание региона. Смена преобладающего опускания воздыманием произошла неодновременно в разных районах региона.

В саргаевское и семилукское время карбонатные осадки накапливались на всей территории грабена, за исключением участков, где преобладала седиментация эффузивов. В алатырское время интенсивно прогибалась южная крайняя зона, а в воронежское — северная. Максимальное накопление карбонатных осадков имело место в ранневоронежское время. На отдельных участках впадины накопившиеся отложения периодически подвергались размыву.

Для карбонатной формации характерен парагенез пород морского бассейна с преобладанием фаций открытого моря. Мощность формации 500–700 м. Эффузивные толщи, входящие в состав формации, достигают мощности более 1000 м, увеличение ее наблюдается в сторону депрессий.

Формация развита на территории всего грабена, за исключением отдельных выступов фундамента. Более широкое распространение имеют саргаевско-семилукские ритмы, менее — алатырско-воронежские.

Карбонатными отложениями заканчивается ряд трансгрессивных ритмов седиментации. Наличие неглубоких размывов и продолжительных перерывов в осадконакоплении, сравнительно небольшой набор пород, повторяемость пластов и ритмов одного состава характерны для платформенных областей.

Соленосная формация первого ряда сложена, главным образом, каменной солью (галитом) и отдельными пластами ангидритов, доломитов, мергелей, пещаников. Кроме того, встречаются известняки, аргаллиты, алевролиты, лампрофировые породы и туфы. Для формации характерна тонкая (вероятно, сезонная) ритмичность. В наиболее полных разрезах насчитывается шесть крупных седиментационных (регрессивных) ритмов. В нижней части ритмов находятся сульфатно-карбонатные, иногда терригенные породы, в верхних — соляные.

Нижняя граница формации, имеющая воронежско-евлановский возраст, проводится по подошве подсолевой сульфатно-карбонатной пачки, верхняя — по смене сульфатно-соляных пород карбонатными отложениями фаменского возраста. Внутри соленосной формации между отдельными осадочными ритмами прослеживаются перерывы в осадконакоплении.

Развита нижняя соленосная формация на территории всего грабена, за исключением отдельных выступов фундамента (Коселевский, Старохуторский) и участков преимущественного развития эффузивных образований (например, Ладанская, Анисовская и Новотроицкая площади), разрез которых сложен почти нацело вулканогенными породами.

Возраст формации воронежско-евлановско-ливенский. Два нижних ритма мы относим к воронежскому горизонту, остальные — к евлановско-ливенскому.

Образование соленосной формации происходило в заливно-лагунных условиях при интенсивном прогибании отдельных участков впадины. Прогибание компенсировалось накоплением каменной соли, а также ангидритов, доломитов и других пород. На ряде участков прибортовых зон и выступов фундамента шла седиментация преимущественно бессолевыми фациями, представленными сульфатно-карбонатными (северная прибортовая зона) или карбонатно-терригенными (южная прибортовая зона) образованиями.

Мощность соленосной формации в нормальном залегании, очевидно, не превышает 1000 м, но в пределах соляных куполов и штоков достигает 3000–4000 м.

Соленосными отложениями заканчивается среднедевонско-франский ряд регрессивных формаций девона Днепровско-Донецкой впадины. Предполагается, что новый трансгрессивный ряд фаменских формаций девона начинается терригенной формацией, которая нигде не установлена, но может быть развита в юго-восточной части впадины.

Карбонатная формация, которой начинается второй ряд, залегает с перерывом на соленосной формации. Она представлена известняками задонского возраста различных фациальных типов с прослоями аргиллитов. Менее характерны для формации прослои алевролитов, песчаников и эффузивно-туфогенных пород. Среди известняков преобладают темносерые пелитоморфные, глинистые, целитоморфно-сгустковные, водорослевые и оолитовые разновидности. Встречаются доломитизированные известняки.

Карбонатная формация имеет неотчетливо выраженное ритмичное строение, которое прослеживается в разрезах только северной краевой зоны впадины. Здесь насчитывается четыре ритма, в основании которых преобладают карбонатные породы, а в кровле — глинистые. В южной краевой зоне в подошве каждого из ритмов находятся карбонатно-глинистые породы, а в кровле — песчаные. На некоторых площадях встречены эффузивно-пирокластические образования.

Распространена карбонатная формация в пределах всего грабена, за исключением выступов фундамента и сводов крупных соляных структур и штоков. Нижняя граница формации нечеткая, перерыв выражен слабо. Верхняя граница также неотчетливая, лишь в сводах солянокупольных структур виден размыв верхней части формации. Общая мощность формации изменяется в пределах 100–500 м, причем максимальные ее значения приурочены к северной части впадины.

Условия образования формации преимущественно мелководно-морские, отчасти, по-видимому, озерные. Прогибание в краевых зонах было в это время некомпенсированным. Существовали условия для роста рифогенных образований.

Терригенная формация залегает с перерывом на карбонатной. Она сложена пестроцветными разнозернистыми песчаниками, слюдистыми алевролитами и аргиллитами, редко известняками. Литологическими особенностями формации являются: 1) аркозовый и полевошатово-кварцевый состав кластических пород; 2) обилие слюдистых минералов; 3) наличие рассеянных углефицированных растительных остатков. Слоистость отложений грубая, линзовидная и гнездовидная, сменяющаяся вверх по разрезу тонкой параллельной, линзовидной, волнистой и косой. В целом формация образована грубыми трансгрессивными, сменяющимися в верхней части регрессивными неполными ритмами. Возраст формации - елецкий. Она развита по всему грабену, за исключением выступов фундамента и сводов крупных соляных структур и штоков.

Наибольшие мощности формации (800-1000 м) приурочены к межкупольным участкам краевых зон впадины. На соляных структурах они резко уменьшаются до полного выклинивания. Отложения накапливались в прибрежно-морских условиях, сменявшихся периодически мелководно-морскими и озерными. Прогибание компенсировалось осадконакоплением.

Соленосная формация постепенно сменяет терригенную. Она сложена каменной солью, мергелями, сульфатно-карбонатными породами, образовавшимися в конце елецкого времени. Нижняя часть формации представлена преимущественно песчаниками с ангидритовым и галитовым цементом. Средняя - каменной солью, а верхняя - мергельно-глинистыми породами. На ряде площадей в составе формации можно выделить три седиментационных ритма [5].

Установлена соленосная формация фаменского возраста в северо-западной части впадины в виде двух полей в северной и южной краевых зонах. Получены также данные о наличии ее в центральной части и в южной краевой зоне юго-востока региона, что свидетельствует о весьма широком ее развитии на исследуемой территории.

Мощность соленосной формации изменяется от 50 до 600 м в северной части впадины и до 1300 м - в южной. Максимальное накопление каменной соли отмечается в прогибах между куполами, образованными более древней евановско-ливенской солью.

Седиментация пород формации происходила в лагунных условиях при сильно расчлененном рельефе бассейна осадконакопления.

Вулканогенно-терригенная красноватая формация залегает на соленосной с перерывом. Представлена бурными железненными терригенными и вулканогенными образованиями. Ритмичность в формации проследить пока не представляется воз-

можным. Основными литологическими особенностями формации являются: 1) отсутствие сортировки терригенного материала; 2) сочетание крупно-среднезернистых аркозовых песчаников и слоистых алевроито-глинистых пород; 3) преобладание красно-бурого, участками зеленоватого цвета пород; 4) залегание песчаного материала в виде линз, гнезд и тел неправильной формы; 5) общее укрупнение зернистости пород в верхней части разреза по сравнению с нижней.

Вулканогенные породы приурочены к средней и верхней частям разреза. Толща вулканогенных пород местами имеет ритмичное строение. В нижней ее части находятся лавы основного состава, выше - щелочного, а в верхней - кислого. Они залегают, главным образом, в виде экструзивных конусов, мощных потоков и покровов, чередующихся с пластами пирокластических образований. Формирование всего комплекса происходило в континентальных условиях. Терригенные отложения также континентальные, накапливались в условиях мигрирующих аллювиальных равнин. Местами они представляют собой конусы выноса.

Возраст формации определяется по положению в разрезе как лебедяноско-данковский. Развита формация преимущественно в присековой и южной краевой зонах Днепровско-Донецкой впадины.

Вулканогенно-терригенной красноцветной формацией заканчивается ряд регрессивных формаций фаменского возраста.

Таким образом, анализ осадочных формаций, особенностей их распространения и мощностей показывает, что в течение девона в Днепровско-Донецкой впадине тип седиментации и вещественный состав отложений изменялся вместе с изменением структуры региона и характера седиментационного бассейна.

Л и т е р а т у р а

1. Антипов В.И. Геотектоническая природа осадочных формаций Днепровско-Донецкой впадины. - В кн.: Осадочные и осадочно-вулканогенные формации Украины и связанные с ними полезные ископаемые. К., 1975, с.57-69.
2. Галабуда Н.И., Сухорский Р.Ф., Бритченко А.Д., Фещенко Н.И. Нижнефаменские отложения Днепровско-Донецкой впадины и условия их накопления. - В кн.: Геология и геохимия горючих ископаемых, вып.43. К., 1975, с.52-59.
3. Доленко Г.Н., Фещенко Н.И., Галабуда Н.И., Сухорский Р.Ф. К формационному анализу девонских отложений Днепровско-Донецкой впадины. - Докл. АН УССР. Сер. Б, 1975, 2, с.99-103.
4. Доленко Г.Н., Галабуда Н.И., Фещенко Н.И., Сухорский Р.Ф. Формации девона Днепровско-Донецкой впадины. - Литология и полезные ископаемые, 1975, № 1, с.144-151.
5. Китик В.И., Галабуда Н.И. Соленосные формации девона Днепровско-Донецкой впадины и условия их образования. - Геология и геохимия горючих ископаемых, К., 1975, вып.45, с.14-23.
6. Херасков Н.П. Тектоника и формации. Избр. тр. М., Наука, 1967, 404 с.
7. Хоменко В.А. Формации девона Днепровско-Донецкой впадины. - В кн.: Осадочные и осадочно-вулканогенные формации Украины и связанные с ними полезные ископаемые. К., 1975, с.91-98.

В.В.Григорович

МУЛЬТИПЛИКАТИВНЫЕ ОРЕОЛЫ ГЕОХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ
В ОТЛОЖЕНИЯХ НАДСОЛЕВОГО ДЕВОНА ПРИПЯТСКОГО ПРОГИБА

Концентрация геохимических элементов в осадочных горных породах, приводящая в конечном счете при стечении благоприятных структурных, литолого-фациальных, геохимических и других факторов к формированию рудопроявлений и месторождений полезных ископаемых, не всегда отчетливо выражена по разрезу. Это затрудняет установление формы и границ моноэлементных ореолов отдельных химических элементов и снижает эффективность применяемых геохимических методов в целях поисков рудных месторождений в осадочном чехле.

Вместе с тем, как установил С.В.Григорян [2], при поисково-разведочных работах надежнее использовать суммарные или мультипликативные ореолы химических элементов, отличающиеся от моноэлементных большей контрастностью, размерами и, следовательно, несущие более объективную информацию о развитии геохимических ореолов в пространстве.

В литературе отсутствуют данные об использовании мультипликативных ореолов для целенаправленных поисков месторождений цветных металлов в осадочных формациях. Поэтому приведенные здесь сведения о применении в поисковых целях мультипликативных ореолов химических элементов группы цветных металлов на предмет выявления геохимических критериев стратиформных месторождений этих металлов в отложениях надсолевого девона Припятского прогиба представляют интерес.

Эти отложения подразделяют на две субформации - нижнюю сульфатно-карбонатно-терригенную и среднюю - сланцевосную карбонатно-терригенную. Нижняя субформация не рассматривается: проведенные нами исследования по выявлению в ней критериев прогноза стратиформных месторождений цветных металлов показали ее бесперспективность (формировалась в сульфатную стадию осолонения бассейна). Отложения же средней субформации по структурным, литолого-фациальным, палеоклиматическим, геохимическим и другим особенностям благоприятны на выявление стратиформных месторождений типа медистых сланцев, отнесенных Л.Ф.Наркедюном и др. [3] к мансфельдскому типу, что соответствует выводам Ю.В.Богданова и др. [1] о формировании медных руд Восточно-Европейской платформы. Оруденение данного типа обычно приурочено к маломощным горизонтам, которые прослеживаются на десятки и даже сотни километров.

В отложениях сланцевосной карбонатно-терригенной субформации на различных гипсометрических уровнях отмечаются три маломощных горизонта, фациально сменяющихся по простиранию с запада на восток от слобоватых доломитистых строматолитовых известняков с аномальными содержаниями свинца и цинка до мелко- и среднезернистых полимитовых песчаников с

такими же содержаниями меди. Хотя горизонты располагаются на различных гипсометрических уровнях, это не является препятствием для производства целенаправленных исследований.

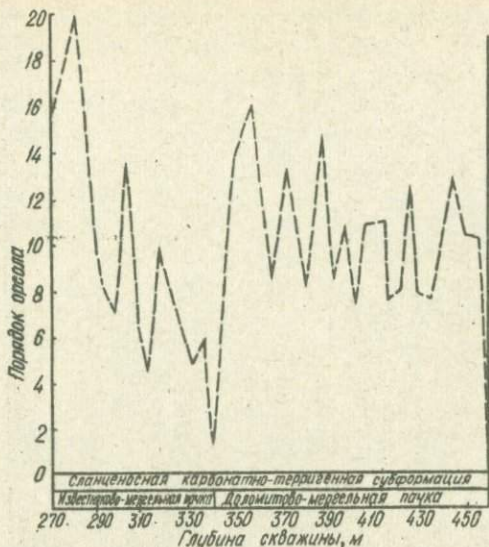
Средняя субформация имеет мощность от 50 м на западе Привыцкого прогиба до 500 м в его центре, а иногда до 1000 м на востоке и представлена нижней доломитово-мергельной пачкой и верхней известняково-мергельной. Нижняя пачка сложена переслаиванием известково-доломитовых мергелей и доломитов, верхняя — преимущественно мергелями с прослоями известняка. Отложения средней субформации свойственна некоторая ритмичность: в основании пласты и прослои песчаников, песчано-алевритовых пород, постепенно сменяющихся кверху чередованием прослоев мергелей и глин, завершают ритмы прослои известняков и доломитов.

По результатам статистической обработки свыше 7000 спектральных анализов проб на электронно-вычислительной машине "Минск-22" и их сопоставления аномальные содержания меди, свинца, цинка в средней субформации установлены преимущественно в трансгрессивных частях рифтов, причем количественно эти содержания приходится на нижнюю пачку. Такая интерпретация, как показал проведенный нами анализ, не исключает пропуска малоконтрастных аномальных содержаний химических элементов: вычисленные аномальные значения принимали $\bar{X} + 3\delta$, где \bar{X} — местный геохимический фон элементов, δ — стандарт. Действительно, если аномальные содержания отдельных элементов составили от 2,5 до 4,5 выше фоновых, то рассчитанные значения величин мультипликативных ореолов химических элементов группы цветных металлов (свинец \times цинк \times медь \times кобальт \times никель \times молибден \times барий) увеличиваются на 10-15 и даже на 25 порядков по сравнению с их минимальными вычисленными величинами. Следовательно, значительно возрастает наглядность в отображении ореолов химических элементов и повышается информативность об их распределении в отложениях сланценой карбонатно-терригенной субформации.

Примененная нами методика расчета мультипликативных ореолов проста и не требует по сравнению с математической обработкой результатов анализов производства вспомогательных работ (составление трудоемких поэлементных таблиц для ЭВМ, расшифровка полученной информации и ее интерпретация и т.д. и т.п.). Следует добавить, что в противоположность статистическому способу, когда приходится иметь дело с математическими признаками (в нашем случае с параметрами химических элементов) и приводить их увязку со структурными, литолого-фацциальными и другими особенностями отложений, применение описываемого метода, по нашему мнению, позволяет более объективно оценить концентрирование групп химических элементов в осадочных породах. При этом исследователь непосредственно оперирует всеми без исключения результатами спектральных анализов проб, литологическая характеристика которых приведена в спектрограммах.

Расчет мультипликативных ореолов химических элементов группы цветных металлов (свинец \times цинк \times медь \times кобальт \times никель \times молибден \times барий) осуществляли на бланках спектрограмм с уже имеющимися результатами анализов. Содержание каждого из приведенных элементов посредством умножения на коэффициент 1000 переводили в разряд целых чисел, после чего они между собой перемножались для получения величины мультипликативного показателя ореола. Это способствовало более ускоренному ведению расчета и более наглядному отображению его результатов. Для расчета использовали спектральные анализы свыше 5000 точечных проб, отобранных по разрезам 92 скважин с интервалами от 2 до 5 м из всех разновидностей пород сланцевосной карбонатно-терригенной субформации (мергели, глины, алевролиты, песчаники, известняки, доломиты). При этом ценная информация о мультипликативных ореолах приведенных выше химических элементов была получена по интервалам разреза тех скважин, которые характеризовались удовлетворительным выходом керна и выдержанным шагом опробования. Разрезы же скважин, не отвечающие этим требованиям, несли спорадическую информацию, использовать которую в практических целях не представилось возможным. В процессе работ по расчету мультипликативных ореолов химических элементов группы цветных металлов (свинец \times цинк \times медь \times кобальт \times никель \times молибден \times барий) для использования их на предмет выявления геохимических критериев прогноза стратиформных месторождений цветных металлов в отложениях средней субформации оказалось целесообразнее применять графический способ. Для этого по разрезам характерных скважин по вертикали для каждой пробы наносили вычисленные значения показателей мультипликативных ореолов этих элементов на опробованной глубине, а по горизонтали — ее литологическую характеристику в точке пробоботбора (рисунок).

Поскольку чередование пород по разрезу довольно сложное и ритмы выделяются лишь по преобладающему составу тех или иных отложений, то на рисунке в принятом масштабе их литологический состав не приведен. Вместе с тем из рисунка видно, что завершающие ритмы характеризуются большими значениями величин мультипликативных ореолов. Изучение отстроенных графиков данных ореолов показало, что их величины с глубиной в основном постепенно возрастают, но, достигнув "максимума", начинают уменьшаться до "минимума", а затем картина повторяется. Таких "максимумов" и "минимумов" по разрезам скважин, как правило, насчитывается два-три. Наибольшие "максимумы" и "минимумы" величин мультипликативных ореолов приходятся как на известняково-мергельную, так и доломито-мергельную пачки сланцевосной карбонатно-терригенной субформации. "Максимумы" и "минимумы" величин данных ореолов химических элементов в верхней пачке иногда смещены по вертикали вниз относительно таковых в нижней пачке. Это, по-видимому, объясняется различной гипсометрией эрозионного среза известняково-мергельной пачки, а также неодинаковой подвижностью химических эле-



Мультипликативные ореолы химических элементов группы цветных металлов (свинец × цинк × медь × кобальт × никель × молибден × барий) в отложениях сланцевосной карбонатно-терригенной субформации (скв. 257, Петриковская пл.). Штрихпунктир — значение величин ореолов.

ментов в пределах мультипликативных ореолов; общеизвестно, что свинец, цинк, барий более подвижны, чем медь, кобальт, никель, молибден.

Анализ и сопоставление "максимумов" и "минимумов" величин мультипликативных ореолов с полученными нами ранее результатами показал: в полях с их максимальными значениями более чем в 76% случаев отмечаются аномальные и повышенные содержания свинца, реже цинка. Сами же поля представлены карбонатными породами, главным образом, доломитистыми известняками и доломитами. Те же содержания меди в более 68% случаев фиксируются в участках мультипликативных ореолов, характеризующихся средними величинами, причем эти участки сложены преимущественно среднезернистыми гесчаниками. При этом отметим, что указанные исследования частично продублировали результаты наших прежних работ по выявлению аномальных содержаний меди, свинца, цинка в доломитово-мергельной и известняково-мергельной пачках. Удовлетворительная сходимость полученных результатов свидетельствует о целесообразности применения для целенаправленных поисков метода мультипликативных ореолов химических элементов группы цветных металлов. К тому же несомненным достоинством дан-

ного метода является его эффективность в выявлении низкоконтрастных аномальных содержаний триады, которые другими существующими геологическими методами исследований не устанавливаются.

Не исключено, что метод расчета мультипликативных ореолов может оказаться наиболее действенным применительно к оценке металлоносности отложений средней субформации впадины. Из большинства нефтегазоносных скважин не получено керна. В таких случаях фактическим материалом может служить заменяющий керн опробованный шлам, который целесообразно использовать для описанных целей исследования, если предварительно посредством расшифровки каротажных диаграмм пройденных скважин расчлнить разрез изучаемых отложений на нижнюю, среднюю субформации и в объеме последней — на доломитово-мергельную и известняково-мергельную пачки.

Проведенные нами в опытно порядке исследования по разбавке мало контрастных концентраций указанных выше химических элементов посредством расчетных мультипликативных показателей и полученные первые удовлетворительные результаты свидетельствуют о назревшей необходимости расширения производства подобных работ при изучении металлоносности осадочных формаций. При этом следует обратить внимание на методическую сторону вопроса, который, как мы надеемся, требует своего обсуждения.

Л и т е р а т у р а

1. Стратифицированные месторождения меди СССР. М., Недра, 1973. 312 с. Авт.: Ю.В.Богданов, Е.З.Бурьянова, Э.И.Кутырев и др.
2. Григорян С.В. Первичные геохимические ореолы при поисках и разведке гидротермальных месторождений. — Сов. геол., 1973, № 1, с.15-34.
3. Ниржалов Л.Ф., Безродных Ю.П., Салихов В.С., Трубочев А.И. О классификации медистых песчаников и сланцев. — Геол. рудн. месторожд., 1973, № 4, с.88-96.

УДК 553.98:551.76(477)

В.М.Дистрянов, Л.В.Григорчак, Н.А.Николаенко

КАТАГЕНЕЗ ОТЛОЖЕНИЙ ВЕРХНЕГО МЕЗОЗОЯ СКИБОВОЙ ЗОНЫ КАРПАТ
И ПРОБЛЕМЫ НЕФТЕГАЗОНОСНОСТИ

(НА ПРИМЕРЕ ИЗУЧЕНИЯ СВЕРХГЛУБОКОЙ СКВАЖИНЫ I-ШЕВЧЕНКОВО)

В настоящее время проблема поисков углеводородов на глубинах свыше 5000 м приобретает важное значение, особенно в старых нефтедобывающих районах, где возможности открытия месторождений до этих глубин значительно исчерпаны. С целью определения возможностей расширения фронта поисково-разведочных работ в Карпатском нефтегазоносном районе пробурена сверхглубокая скв. I-Шевченково, забой которой находится предположительно в отложениях нижнемелового возраста на глубине 7520 м. Скважина заложена в пределах Складчатых Карпат, и в разрезе ее не встречено отложений палеогеновых складок структурных ярусов Предкарпатского прогиба, с которым связана основная промышленная нефтегазоносность. На

глубинах более 5000 м, по данным промысловой геофизики, в скв. I-Шевченко выявлены нефтегазоносные объекты и в процессе бурения отмечались нефтегазопроявления.

Наибольший интерес в вопросе нефтегазоносности представляет нижнемеловые отложения спасской свиты, вскрытые в интервалах глубин 5315-6240 м и 6940-7520 м. По данным количественной интерпретации материалов БКЗ, БК, АК, величина пористости основной массы коллекторских разностей составляет 3-7%. Исключением является интервал 6945-6970 м с рекордными для этой глубины высокопористыми коллекторами с коэффициентом пористости 11-14%.

По керновому материалу отложения спасской свиты представлены конгломератами, песчаниками, алевролитами, аргиллитами и силицитами.

Литолого-петрографическое изучение керна нижнемеловых отложений во вскрытом скважиной разрезе показало распространение катагенетических изменений, которые привели к ухудшению коллекторских свойств пород и затрудняют расшифровку их первоначального состояния.

Особый интерес, с точки зрения влияния вторичных преобразований на изменение коллекторских свойств, представляют широко распространенные на глубине более 7000 м кварцевые песчаники с содержанием кварца 70-95%. Песчаники существенно преобразованы вторичными процессами до этапа глубинного катагенеза.

По степени и характеру постдиагенетических изменений они сильно отличаются от вышележащих песчаных пород палеогеновых отложений. Так, на месторождениях Северная Долина, Тянява, Струтынь и других в крыльях окладок кварцевые песчаники эоцена и олигоцена с низким содержанием цемента характеризуются уплотнением с развитием конформных и инкорпорационных структур на контактах обломочных зерен, что приводит к оокращению порового пространства и уменьшению размеров поровых каналов. Однако в таких разностях песчаников сохраняется межзерновая пористость, минимальные значения которой составляют 3-6%.

В то же время лабораторные определения коллекторских показателей спасских песчаников с глубины 6997,5-7001 м и 7067,6-7069,9 м характеризуются величинами открытой пористости менее 1,5% и проницаемости менее 0,01 мД, что существенно ниже минимальных значений соответствующих показателей для сильно уплотненных песчаников палеогена в складках Долинского нефтяного промышленного района.

Этот факт свидетельствует о глубоких структурных изменениях в породах нижнего мела, повлекших за собой почти полное уничтожение межзерновой пористости.

Основным структурообразующим минералом спасских песчаников является кварц. Поэтому преобразования обломочного кварца прямо влияют на изменение структуры пород.

В стадию катагенеза происходило формирование структур под давлением конформных, инкорпорационных и микрокристаллитовых, а также образование аутигенного кварца, регенерирующего обломочные зерна и заполняющего межзерновые поры. Наряду с кварцем в поровом пространстве присутствует кальцит, содержание которого колеблется от 3 до 35%.

Кварц в процессе постдиагенетического преобразования зачастую утрачивает типоморфные признаки (за исключением размера и формы). Повсеместно в зернах кварца отмечаются проявления пластической деформации — включения Беме и пояса деформации. Кроме микрокристаллитовых сопряжений зерен кварца, в песчаниках широко развиты микрокристаллитовые поверхности значительной протяженности, пересекающие образцы пород вдоль напластования и под углом к нему. Сочленение зерен кварца по контактам растворения, регенерации и микрокристаллитов обусловило в песчаниках с низким содержанием цемента характерную мозаичную текстуру.

Наличие микрокристаллитов сопряжения обломочных зерен, микрокристаллитовых поверхностей и структурных дефектов, связанных с пластической деформацией зерен кварца, является отличительным признаком нижнемеловых песчаников от песчаных пород палеогена, слагающих складки верхних структурных этажей как в Скибовой зоне Карпат, так и во Внутренней зоне Предкарпатского прогиба, и свидетельствует о решающей роли давления стресса в постдиагенетическом преобразовании глубокозалегающих пород нижнего мела.

Вторичные преобразования обусловили повышенную хрупкость нижнемеловых пород, что в свою очередь благоприятствовало возникновению в них в результате тектонических деформаций ряда систем трещин различных направлений. Микроскопическое исследование нижнемеловых пород обнаруживает прожилки кварца и кальцита, заполняющие трещины пластового типа, отличающиеся по морфологии и размерам в пластах различного литологического состава.

При изучении шлифов различных пород обращает внимание наличие включений битума в прожилках кварца, заполняющих трещины определенной системы. Облучение трещиноватых образцов ультрафиолетовыми лучами вызывает желтовато-голубоватое и голубоватое свечение вдоль трещин, при этом интенсивность тонов люминесценции усиливается после нанесения на поверхность прожилков капель хлороформа или спиртобензола, что свидетельствует о наличии в них нефтяного битума растворимого ряда.

Из встречающихся в керне разновидностей пород наиболее трещиноватым является силицит, образец которого поднят с глубины 6950–6954 м. Силицит сложен тонкозернистым кварцем с примесью глинистого материала. Порода разбита многочисленными трещинами, расстояние между которыми изменяется от 0,03 до 10 мм. Установлено три системы взаимопересекающихся трещин. К наиболее ранним относятся трещины, ориентированные по напластванию, выполненные тонковолокнистым халцедоном. Ширина их из-

меняется от 0,03 до 2 мм. Вторая система трещин пересекает породу перпендикулярно или под углами 40-70° к напластованию, образуя нередко х-видные пересечения. Трещины этого типа заполнены кварцевыми прожилками и местами кальцитом. Ширина прожилков изменяется от 0,003 до 1 мм. Самые поздние трещины ориентированы в различных направлениях, как правило, открытые, с раскрытостью от 0,005 до 0,05 мм.

В песчанике различаются такие же системы трещин, с подобными морфологическими признаками. В аргиллитах трещины ориентированы по напластованию или под небольшими углами к нему.

Наиболее распространены в указанных породах трещины, заполненные кварцем. Так, в силиците они составляют до 85% от общего числа трещин различных генераций. Для кварцевых прожилков характерно наличие многочисленных остаточных пустот недовыполнения с друзами кристаллов на стенках. Пустоты максимального размера, встреченные в образце песчаника с интервала глубин 6997,5-7001 м, имеют длину до 6 мм и ширину до 0,5 мм. Открытые трещины и пустоты в кварцевых прожилках определяют коллекторские показатели пород спасской свиты. Рассчитанная по шлямфам трещинная пористость силицитов составляет 0,23%, а песчаников 0,05-0,2%, соответственно трещинная проницаемость равна 17,8 и 1-3 мД, а густота открытых трещин оставляет 140 и 209 м/м².

Включения битума отмечаются в силиците и песчанике уже в самых тонких кварцевых прожилках, имеющих ширину до 0,01 мм. Они заключают битум между кристаллами кварца. Размер пустот с битумом возрастает с ростом мощности прожилков и размера слагающих их кристаллов кварца, достигая 0,04-0,08 мм в поперечнике в прожилках с максимальной шириной 0,7-1 мм.

Произведенные в шлифе силицита количественные подсчеты соотношения площадей прожилков кварца и включений битума внутри них показывают, что битум составляет 1-15% площади прожилков. Количество прожилков с битумом колеблется от 15 до 40% от общего их числа в срезе шлифов.

Приведенные данные свидетельствуют о значительном влиянии трещиноватости на коллекторские свойства пород спасской свиты в скважине 1-Шевченко на глубинах свыше 7000 м. Хрупкие породы, встреченные на таких глубинах, отличающиеся очень низкой межзерновой пористостью и практически непроницаемые, являются типичными трещинными коллекторами, характеризующимися наличием светом внутрислоистых трещин, в которых состав заполняющего минерального вещества обусловлен преимущественным кварцевым составом вмещающих пород. Они содержат в кварцевых прожилках нефтяной битум, запечатанный в мелких субкапиллярных и капиллярных пустотах между плотно прилегающими кристаллами кварца или же в более крупных сверхкапиллярных остаточных пустотах недовыполнения, имеющих место в этих прожилках.

А. А. Маслов

НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ МОРФОЛОГИИ И КОЛИЧЕСТВЕННЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА В ГЛИНАХ СЕВЕРНОГО КРЫЛА ДДВ

Распределение органического вещества (ОВ) в осадочных породах подчинено закономерностям, наиболее ярко проявляющимся в типично морских и субаквальных образованиях. Для прибрежных и континентальных осадков часто наблюдаются существенные отклонения от установленных общих тенденций и своеобразное проявление корреляционных связей между концентрациями ОВ и другими литолого-фациальными особенностями пород [1]. Между тем выяснение указанных закономерностей, специфичных для каждого конкретного региона, имеет не только теоретико-познавательное значение, но и немалый прикладной интерес. Поэтому изучение характера и форм размещения ОВ в таких смешанных континентально-осадочных комплексах является неотъемлемой частью общей проблемы исследования вещественного состава пород, промышленная ценность которых во многом определяется содержанием в них $C_{орг}$ — этой унифицированной меры органики в современных и ископаемых образованиях.

С целью решения поставленной задачи нами проведено изучение углеродистого ОВ в глинистых осадках верхнеэоцен-четвертичного возраста северного крыла ДДВ в районе Харькова. Выполненные исследования позволили выявить общее количественное содержание и некоторые закономерности распределения $C_{орг}$ в глинах указанного возраста, что наряду с другими основными факторами определяет способность пород к вспучиванию при форсированном обжиге и целесообразность "облагораживания" сырья введением в него различных органических добавок.

Стратиграфическая последовательность указанных глинистых образований и своеобразие их вещественного состава охарактеризованы в работах [2-5].

В исследованных образцах обнаружено как гумусовое ОВ, образовавшееся за счет высших наземных растений, так и сапропелевое ОВ, источником которого явились остатки низших водных организмов.

Кристаллооптические исследования показывают, что часть ОВ четвертичных глинистых пород (светло-коричневые лессовидные суглинки, буровато-коричневые и красно-бурые глины с горизонтом погребенных почв) сохраняется в виде тонкодисперсной (0,01 мм) аморфной темно-коричневой массы, отдельных тел, отчетливо выраженных фрагментов растительных тканей и обуглившихся зерен. Другая его часть, прошедшая через стадию молекулярно-дисперсного состояния, не несет в себе следов первичных морфологически индивидуальных структур и находится в сорбированном состоянии, образуя единый органо-минеральный комплекс. В серовато-зеленых

харьковских глинах и голубовато-серых киевских алевритах ОВ состоит преимущественно из скелетных остатков древних организмов (спикулы губок, обломки раковин и др.).

По количественному содержанию $C_{орг}$ (0,03-0,65%) все исследованные разновидности глинистых образований района относятся к первым четырем классам ряда Н.Б.Вассоевича ΔU . Основная масса образцов (89%) характеризуется ничтожным или низким содержанием в породах $C_{орг}$. И только 9 проб из 81 проанализированной могут быть отнесены к среднему, или околосубларковскому содержанию $C_{орг}$ (субларк ОВ для континентального сектора стратосферы равен 0,72-0,77%) ΔU .

Группировка результатов по участкам обледования и литологическим разновидностям не выявляет видимых закономерностей изменения концентраций ОВ по площади развития изученных пород. В то же время в распределении $C_{орг}$ по глубине залегания глинистых образований наблюдается более существенная разница. Так, в пределах четвертичной толщи максимальные средние содержания $C_{орг}$ приурочены к буровато-коричневым глинам (0,24%) и горизонту погребенных почв (0,29%), а минимальные - к краснобурим глинам (0,11%). При переходе последних к харьковским серовато-зеленым глинам концентрация $C_{орг}$ остается на том же уровне (0,11%) с резким возрастанием в голубовато-серых киевских алевритах (0,52%). Для лессовидных суглинков этот показатель равен 0,19%.

Сопоставление приведенных данных с изменчивостью содержаний CaO вдоль изученного разреза устанавливает одну из основных закономерностей распределения в нем ОВ: концентрация $C_{орг}$ в глинистых отложениях района в целом коррелируется со степенью карбонатности пород, последовательно снижаясь с возрастанием в них роли CaO .

Статистическая обработка аналитических данных показывает также, что в распределении $C_{орг}$ по площади и разрезу наблюдается прямая зависимость от гранулометрического состава: с ростом степени дисперсности глины (содержания фракция 0,01 мм) повышается и их обогащение рассеянными ОВ.

Выявленные закономерности расширяют наши представления о молодых глинистых образованиях района. Тем самым обеспечивается возможность более обоснованной оценки пригодности сырья для нужд керамзитовой промышленности, целесообразности и степени искусственного обогащения его органическими добавками, а также прогнозирования качества готовой продукции (керамзита) по данным вещественного состава исходных пород.

Л и т е р а т у р а

1. Вассоевич Н.Б. Основные закономерности, характеризующие органическое вещество современных и ископаемых осадков. - В кн.: Природа органического вещества современных и ископаемых осадков. М., Наука, 1973, с.11-19.
2. Маслов А.А. Оценка эоцен-четвертичных глинистых образований для производства керамзита. - Геол. журн., 1974, 54, № 2, с.60-69.

3. Маслов А.А. Минералогический состав фракции 0,001 мм четвертичных пород северной части Харьковской области. - Докл. АН УССР, Сер. Б., 1975, № 3, с.213-217.
4. Маслов А.А., Островская А.Б. Особенности вещественного состава четвертичных глинистых образований Харьковской области. - Геол. журн., 1975, 35, № 3, с.99-110.
5. Маслов А.А. Вещественный состав керамзитовых глин района Богодухов-Луботин Харьковской области. - Геол. журн., 1976, 35, № 4, с.95-103.

УДК 552.144/552.16:551.734(477.5)

Г.Т.Саксеев

ГЕОЛОГО-ГЕНЕТИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ СЕРЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ ПОИСКОВ СЕРНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ В ПРЕДКАРПАТЬЕ

Детальные и разносторонние исследования серных месторождений в осадочных отложениях, в особенности проведенные за два последних десятилетия, уверенно подсказывают вторичное происхождение серы по гипсоангидридам.

Однако существующие эпигенетические представления не дают четкого ответа о химизме перехода сульфатной серы в сульфидную, а затем в элементарную. Эта проблема была и остается дискуссионной, что порождает различные гипотетические представления о генезисе серы из одного исходного вещества - гипсоангидритов. В этом отношении от всех других теорий выгодно отличается теория инфильтрационного метасоматоза, в основу которой положены представления А.С.Уклонского [87], разработанная А.С.Секоловым [6, 7], существенно дополненная Прикарпатскими геологами (Г.Т.Саксеевым, М.Ф.Сулем, С.М.Шеденко, В.И.Довганом и др.).

Рассмотрим с позиций указанной теории, в каких же геолого-генетических условиях находятся серные месторождения Предкарпатья и какова перспектива сероносности этого бассейна.

В отложениях миоцена серные месторождения Предкарпатья генетически связаны с сульфатно-карбонатными породами тирасской свиты (верхней гортон), которая подразделяется (сверху вниз) на ратинский горизонт, представленный известняками, и днестровский - сульфатно-карбонатными образованиями. На заре открытия Предкарпатского сероносного бассейна самородная сера была установлена в карбонатных породах-известняках, находящихся в кровле гипсоангидритов. Возникло и укоренилось мнение, что серные месторождения связаны с ратинскими известняками, возведенными в степень основного рудного горизонта [17]. Это было положено в основу методики поисков. Позже, в связи с открытием новых серных месторождений, тщательным изучением имевшегося материала и использованием анализов по стабильным изотопам карбонатного углерода удалось четко установить, что в тирасской свите Предкарпатья существует две генетические разновидности карбонатных пород: седиментационные (первичные) известняки - фации карбонатных осадков и известняки вторичные, образовавшиеся метасомати-

чески по гипсоангидритам [3, 47]. Для первичных ратинских известняков характерны: олоистость, подчеркивающая их седиментационное образование; нередко сохранившиеся в известняках остатки и отпечатки фауны и микрофауны, что подтверждает их морское происхождение; площадь распространения известняков превышает площадь распространения гипсоангидритов, что характеризует фациальную самостоятельность карбонатных и сульфатных осадков.

Вторичные известняки обладают иными, отличными от первичных известняков, свойствами, из которых наиболее характерным является присутствие в них самородной серы, чего лишены первичные известняки ратинского горизонта.

Наиболее характерными геологическими явлениями, подтверждающими метасоматическое по гипсам образование вторичных известняков являются: часто наблюдаемая перемежаемость сероносных известняков с гипсоангидритами (рис. 1); нередко встречающиеся реликты гипса в сероносных известняках различной формы и размеров; своеобразные контакты между вторичными сероносными известняками и гипсоангидритами, чаще всего представляющими смешанную гипсово-карбонатную сероносную породу; остаточные структуры крупнокристаллического гипса, замещенные кальцитом и серой с полным сохранением первоначальной формы и другие признаки.

Изотопными исследованиями по карбонатному углероду (C^{12}/C^{13}) установлено, что первичные надгипсовые известняки относятся к "утяжеленным" карбонатным породам с $\delta C^{13} = +0,2-2,7\%$.

Вторичные известняки содержат более "легкий" углерод (C^{12}) с $\delta C^{13} = -3,2-6,5\%$. Этими исследованиями отчетливо раскрывается превращение сульфатной породы под воздействием углеводородов с облегченным углеродом (C^{12}) в сероносный известняк, содержащий тот же облегченный углерод, совершенно несвойственный седиментационным карбонатам, включая и те, которые высаживаются при сульфатной редукции в придонных условиях.

Вторичные сероносные известняки, образующие серные месторождения, на фоне широкого развития гипсоангидритов занимает в них узкую полосу, распространяясь в виде прерывистой цепочки вдоль юго-западного края Восточно-Европейской платформы. Это свидетельствует о том, что образование серных месторождений по гипсоангидритам проходило в тектонически подвижной полосе сочленения юго-западной окраины платформы с Внешней зоной Предкарпатского прогиба. Крупной региональной структурой, с которой связаны все серные месторождения, является Предкарпатский сброс [57]. Они расположены на относительно приподнятом его крыле, отвечающем платформе, или в его структурной зоне, либо при пересечении поперечными нарушениями, развитыми на платформе восточнее Предкарпатского сброса. Простирание серных месторождений подчинено простиранию структур, с которыми они связаны. Сочетание разрывных и пликтивных форм нарушений определяет структурное строение, глубину залегания, морфологию и другие элементы рудных тел на месторождениях.

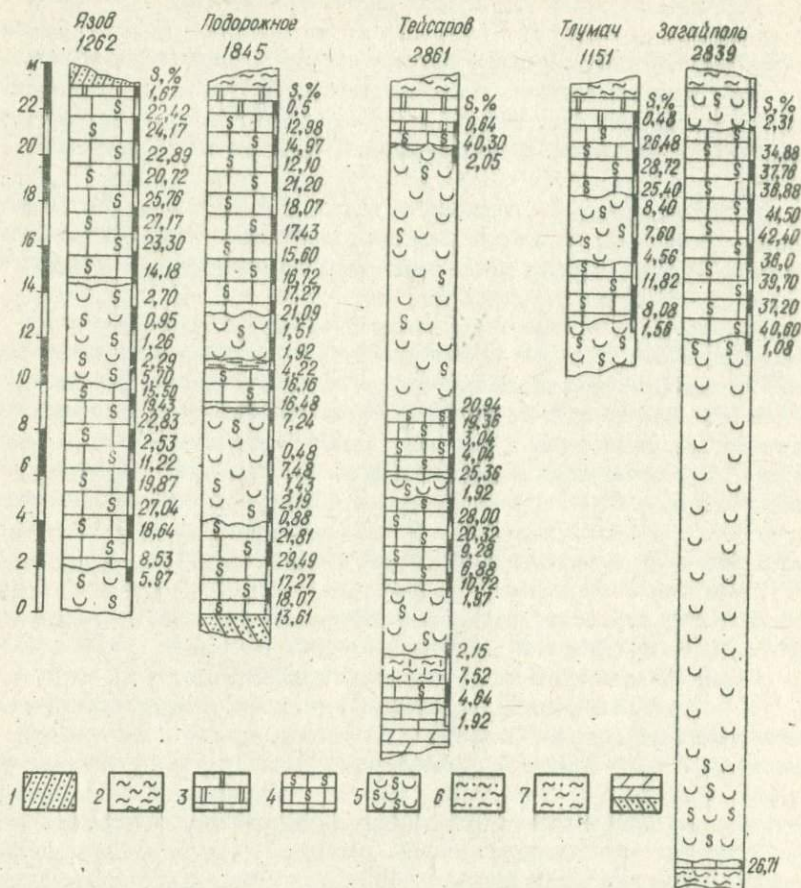


Рис. 1. Взаимотношение сульфатных и карбонатных пород тирасской свиты на серных месторождениях Предкарпатья (составил Г. Т. Саксеев, 1974 г.): 1 - песчаники; 2 - глины аргиллитовидные (верхнетюртонский подъярус, косовская свита, немировский и вербовецкий горизонты); 3 - известняки седиментационные (тирасская свита, ратинский горизонт); 4 - известняки вторичные сероносные; 5 - гипсоангидриты; 6 - глины известковистые (тирасская свита, днеостровский горизонт); 7 - глины песчанистые (нижнетюртонский подъярус, барановский горизонт); 8 - мергели, песчаники (верхний мел, кампанский ярус).

Из изложенного видны роль и значение сульфатно-карбонатных отложений. В связи с этим значение рудного горизонта серных месторождений было пересмотрено в пользу вторичных известняков. На генетической основе было установлено правильные представления о поисковых критериях и внесена существенная "поправка" в методику поисково-разведочных работ.

Однако только гипсоангидритами и связанными с ними вторичными сероносными известняками не исчерпывается проблема образования серы и серных месторождений. Имеется в виду еще взаимоотношение сульфатных, а затем карбонатных пород тирасской свиты с покрывающими отложениями косовской свиты (верхний тортон). Фациально-литологические взаимоотношения между указанными породами подсказывают, что восстановление сульфатов до серы и карбонатов совершалось под плотным экраняющим покровом глинисто-мергелистых отложений вербовецкого горизонта и кварцево-известковистых песчаников немировского горизонта (рис. 2). Указанные процессы проходили, вероятно, в водной среде в зоне смещения сульфатных вод с глубинными "нефтяными" водами. Активная роль в реакциях серообразования принадлежала образуемому в сульфатных водах сероводороду, биогенному углероду, поступающему вместе с углеводородами и "нефтяными" водами с больших глубин. Участье биогенного углерода подтверждается его присутствием во вмещающих серу известняках.

Эти интереснейшие гео- и гидрохимические реакции в гипсоангидритах в тектонически подвижной зоне платформенного типа вдоль глубинного Предкарпатского разлома осуществлялись до структурной перестройки, т.е. до образования Внешней зоны прогиба. Глубинный разлом и сопровождающие его нарушения являлись подводными каналами для миграции в гипсоангидриты "нефтяных" вод в сопровождении углеводородов. Указанные процессы начинались в кровле гипсоангидритов вдоль нарушений с постепенным фронтальным и вертикальным внедрением в сульфатные породы, где нередко гипсоангидриты оказывались полностью замещенными сероносными известняками. С удалением от разломов активность замещения заметно уменьшалась, приобретала избирательную форму. Фронтальная избирательность замещения хорошо отражена извилистыми восточными контурами серных месторождений, а по мощности — переослаиванием гипсоангидритов с сероносными известняками (см. рис. 1), где роль непроницаемых покрышек на разных уровнях осуществляли более плотные разновидности гипсоангидритов. На платформе вдоль Предкарпатского разлома ширина фронта замещения сульфатных пород сернокальцитовыми рудами не превышает 10-12 км.

На рубеже вербовецкого (немировского) и прутского времени в результате структурной перестройки в связи с формированием Внешней зоны прогиба, связанной с первой фазой Карпатской складчатости [27], в жизни бассейна произошли существенные изменения. В краевой части платформы вдоль Предкарпатского разлома возник тектонический уступ. К востоку от уступа на платформе вышли на поверхность раннекоосовские отложения. Наступил перерыв в осадконакоплении, а вдоль уступа в прибрежной зоне размыв ранее образованных экраняющих пород. Сероносные известняки, лишённые в этой части защитной крышки, были вовлечены в интенсивное выветривание, сера подвергалась окислению, разрушению, выщелачиванию и выносу ее из вмещающих известняков вместе с сернокислыми растворами. Вмещающие

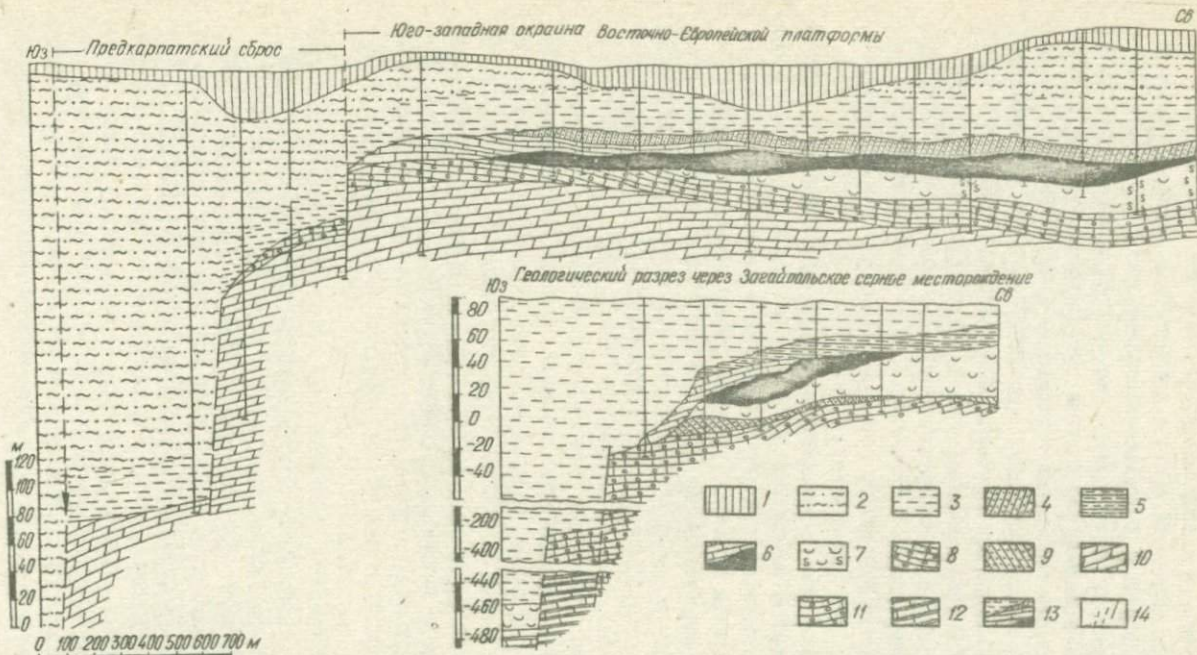


Рис. 2. Фашиально-литологические взаимоотношения сульфатно-карбонатных пород тирасской свиты с покрывающими отложениями косовской свиты (составил Г.Т.Саксеев, 1974 г.): 1 - суглинки, глины, пески, галечники (четвертичные образования); 2 - глины известковистые, песчанистые (нижнесарматский подъярус); 3 - глины серые, известковистые (косовская свита, прутский горизонт); 4 - песчаники; 5 - мергели или аргиллитовидные глины (косовская свита, немировский и вербовецкий горизонты); 6 - известняки вторичные без серы и сероносные; 7 - гипсоангидриты (тирасская свита, днестровский горизонт); 8 - известняки литотамные (нижнетуртонский подъярус, нараевский горизонт); 9 - песчаники и глины (нижнетуртонский подъярус, барановский горизонт); 10 - мергели (верхний мел, кампанский ярус); 11 - известняки мелоподобные (верхний мел, туронский ярус); 12 - известняки кремовато-серые (верхняя юра); 13 - разрыв экранящих раннекосовских, тирасских, нижнетуртонских и верхнемеловых отложений; 14 - тектонические нарушения.

серу известняки заполнились вторичным кальцитом, сохраняя текстурный облик серных руд, или оставались пористыми, кавернозными, на отдельных участках подвергались механическому разрушению (размыву) вместе с подстилающими нижнеторфонскими и верхнемеловыми породами.

Разрушение серных залежей проходило в той же последовательности, что и процесс серообразования: максимальных размеров достигал в зонах, контактирующих с глубинным разломом, где известняки, лишенные серы, превращались в карбонатную покрывку или полностью уничтожались. Затем выветривание продвигалось фронтально с запада на восток и сверху вниз.

Вещественный состав известняков, их мощность регулировались физическим состоянием и мощностью экранирующих пород. Там, где сохранялась достаточная мощность, монолитность экранирующих пород и лежащие под ними сероносные известняки остались в относительно неизменном состоянии, карбонатная покрывка отсутствует или имеет небольшую мощность. По мере продвижения с северо-востока на юго-запад мощность экранирующих пород, а также мощность сероносных известняков уменьшаются, появляются и увеличиваются в мощности "пустые" известняки (см. рис.3). В связи с этим вторичные известняки, лишенные серы, оконтуривают с юго-запада обширным шлейфом все серные месторождения Предкарпатья.

Активность разрушения серных залежей стала ослабевать в связи с погружением краевой части платформы и накоплением достаточной мощности глинистых отложений прутского горизонта (косовская свита), которые закрыли и сохранили от полного уничтожения не только уцелевшие серные тела, но и лишенные серы вторичные известняки.

Изложенные геолого-генетические условия образования серы и закономерности размещения серных месторождений позволили выявить и четко сформулировать ряд поисковых критериев, характерных для Предкарпатских месторождений, проверенных и оправдавших себя многолетним опытом работ, а потому положенных в основу поисков. К ним относятся:

Стратиграфический критерий - в осадочных отложениях неогеновой системы самородная сера в объеме тирасской свиты приурочена к одному стратиграфическому горизонту - днестровскому.

Литологический критерий - в днестровском горизонте сероносными являются вторичные известняки, генетически связанные с гипсоангидритами.

Литолого-структурный критерий. Серные месторождения в гипсоангидритах днестровского горизонта размещены вдоль юго-западного края Восточно-Европейской платформы, однако благоприятной для образования серных месторождений здесь была не вся полоса развития гипсоангидритов, а только сравнительно небольшие участки ее, расположенные вблизи прогльных и поперечных нарушений.

Тектонический критерий. Основной рудоконтролирующей структурой, с которой связаны все серные месторождения, является Предкарпатский сброс-

тектоническая граница между юго-западным краем Восточно-Европейской платформы и Внешней зоной Предкарпатского прогиба, образовавшийся на базе глубинного разлома.

Фациально-палеогеографический критерий – образование серных месторождений по гипсоангидридам в благоприятных геологических условиях проходило под плотным экранярующим покровом раннекозовских отложений.

Учитывая геолого-генетические условия образования серы, закономерности размещения серных месторождений и опираясь на указанные критерии, поиски серы на сравнительно неширокой полосе развития гипсоангидритов на юго-западной окраине Восточно-Европейской платформы нужно сосредоточить на недостаточно изученных участках, находящихся в зоне влияния Предкарпатского сброса и связанных с ним нарушений. В северо-западной части бассейна объектом для поисков серы является Мало-Горожанковская структура, расположенная в структурной зоне Предкарпатского сброса, являющаяся переходной ступенью между платформой и Внешней зоной Предкарпатского прогиба. В юго-восточной части бассейна нужно провести поиски северо-западнее и юго-восточнее Люецкого серопроявления, на Черноливской структуре, севернее и юго-восточнее Загайпольского месторождения, на южном борту Заболотовской впадины, на площади Заболотов-Вашковцы.

На некоторых площадях Львовской экспедицией довольно успешно проводятся поиски серы. В частности, на Мало-Горожанковской структуре открыто новое, Гримновское, серное месторождение. На южном борту Заболотовской впадины выявлено новое, Шевченковское, серное месторождение.

Однако большую многолетнюю перспективу поисков серы нужно ориентировать на Внешнюю зону Предкарпатского прогиба, примыкающую (через Предкарпатский сброс) к юго-западной окраине Восточно-Европейской платформы. Выше указывалось, что окраинная часть платформы и Внешняя зона прогиба в тирасское и раннекозовское время существовали в одинаковых геологических условиях и в едином тектоническом ритме. Поэтому восстановление гипсов до серно-кальцитовых руд под экранярующим покровом раннекозовских отложений активно и эффективно проходило вдоль Предкарпатского разлома не только в платформенной части. Одновременно этот процесс проходил, вероятно, столь же результативно и по другую ее сторону – в пограничной Внешней зоне прогиба, с такой же последовательностью продвижения по сульфатным породам от кровли вниз к подошве, переходя западнее, с удалением от разломов, в избирательную форму замещения. С переходом Внешней зоны прогиба из потенциальной в самостоятельную структуру, и если она при этом не испытывала восходящих колебательных движений, образование на ее площади сероносные залежи оказались в более благоприятных по сравнению с платформой условиях. Они могут быть надежно захороненными на больших глубинах и сохраняться в первозданном виде.

Теоретические предпосылки не лишены оснований. Они подкрепляются находками серы в сульфатно-карбонатных породах на различных глубинах на Мало-Горожанковской структуре. Юго-западнее указанной структуры, во Внешней зоне прогиба, сероносные известняки среди гипсоангидритов обнаружены на глубине 1103 м (скв. 16 у с. Горское, севернее с. Меденица). Другими скважинами сера выявлена в шаровидных вкрапленниках, напоминающих оолиты, образуя крупные или мелкие скопления в ангидритах. Указанные находки серы в сочетании с геохимическими, геологическими и палеогеографическими условиями ее образования создают оптимистическую уверенность в перспективности поисков серы на огромной площади в восточной части Внешней зоны прогиба, где может оказаться захороненной вторая половина Предкарпатского сероносного бассейна. Наиболее крупные очаги серопроявлений нужно ожидать здесь на участках, расположенных к западу от таких серных месторождений, как Немаровское, Явовское, Любеньское, Тейсаровское, Подороженское. Эти участки Внешней зоны прогиба рекомендуется опосковать в первую очередь.

В заключение следует отметить, что на основе инфильтрационно-метасоматической теории образования серы по гипсоангидритам существенно уточнены условия образования серы и закономерности размещения серных месторождений. Эта качественная сторона дает общее представление о процессах серообразования, их законченности и местах возможной локализации серных залежей. Однако желательно иметь количественные показатели. Для этого нужно разобраться в физико-химической сущности и основных агентах, участвующих в метасоматическом преобразовании гипсоангидритов в серно-кальциевые руды. В частности, необходимо выяснить, протекает ли этот процесс только под воздействием углеводородов и каких; какой сероводород участвует в реакциях — экзогенный или глубинный; какова роль свободного кислорода и микроорганизмов; глубина развития и гидрохимические условия серообразования; при какой температуре и давлении идет реакция метасоматоза. Эти и другие явления получили пока самые общие гипотетические истолкования. Исследование и раскрытие геохимической сущности метасоматоза представляет одну из важнейших проблем, стоящую перед геохимиками, минералогами и геологами.

На базе геологических представлений эти проблемы должны решаться специальными экспериментальными и тематическими исследованиями.

Л и т е р а т у р а

1. Алексенко И.И. Сера Предкарпатья. М., Недра, 1967. 296 с.
2. Вялов О.С. Стратиграфия неогеновых молас Предкарпатского прогиба. К., Наук. думка, 1965. 189 с.
3. Саксеев Г.Т., Мамчур Г.П. К вопросу стратиграфического расчленения тираской (сероносной) свиты Предкарпатья по данным изотопного анализа карбонатного углерода. — Сов. геол., 1970, № 5, с. 140-142.
4. Саксеев Г.Т. Значение изотопов углерода в карбонатах для поисков серы в Предкарпатья. — В кн.: Геохимия и минералогия серы. М., 1972, с. 252-258.

5. Саксеев Г.Т. Месторождения самородной серы в осадочных формациях неогена. - В кн.: Прогноз месторождений полезных ископаемых в осадочных формациях Украины. К., 1974, с.70-74.
6. Соколов А.С. Генетическая классификация месторождений самородной серы. - В кн.: Геохимия и минералогия серы. М., 1972, с.40-52.
7. Соколов А.С. Геолого-генетические проблемы серы. - В кн.: Генезис месторождений самородной серы и перспективы их поисков. М., 1974, с.10-28.
8. Уклонский А.С. Парагенезис серы и нефти. Изд.-во Узб. фил. АН СССР, Ташкент, 1940. 276 с.
9. Уклонский А.С., Троицкий В.И., Гаврилик М.Г. К вопросу самородной серы. - В кн.: Генезис месторождений самородной серы и перспективы их поисков. М., 1974, с.31-42.

УДК [650.84:553.98]: 551.243.8] 477

А.Ф.Шевченко, В.П.Ключко, С.А.Варичев, Ю.А.Муравейник, М.М.Лушпей
 ПОТЕНЦИАЛЬНЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ ОТКРЫТИЯ ЗАЛЕЖЕЙ НЕФТИ И ГАЗА
 В ФУНДАМЕНТЕ ДНЕПРОВСКО-ДОНЕЦКОЙ ВПАДИНЫ
 НА ОСНОВЕ ГЕОЛОГО-ГЕОХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Научное прогнозирование уже само по себе может служить достаточным обоснованием для постановки нефтегазописковых работ на той или иной территории, особенно при бурении на глубокозалегающие горизонты осадочной толщи или трещиноватые породы фундамента. Все же выбор конкретных площадей для ввода их в разведку предполагает достаточно детальное знание структурно-тектонических условий, литологии разреза, гидрогеохимической обстановки недр и т.п.

За последнее десятилетие в Днепроовско-Донецкой впадине проведен значительный объем геолого-геофизических и геохимических исследований, позволивших уточнить, а во многих случаях более подробно охарактеризовать структуру, стратиграфию, условия нефтегазонасности отдельных площадей и зон и тем самым наметить основные геолого-геохимические критерия поисков месторождений нефти и газа в регионе. В этом плане главное внимание в настоящем сообщении уделено зонам глубинных разломов.

Глубинным разломам принадлежит ведущая роль в формировании Днепроовско-Донецкой впадины и ее крупных тектонических элементов. На рассматриваемой территории наиболее четко выражены и хорошо изучены связанные с ними дислокации чехла, имеющие северо-западное простирание и оставляющие одну из ветвей диагональной системы планетарных трещин (по Н.С.Шатокову).

Менее изучена северо-восточная ветвь диагональной системы разломов, а также нарушения ортогональной системы, хотя важная роль этих разрывов в формировании структурного плана рассматриваемого региона и его нефтегазонасности не вызывает сомнений.

Разломы северо-западного и близкого к нему простирания и связанные с ними структуры образуют элемент продольной тектонической зональности,

с системой северо-восточных и субмеридиональных нарушений связаны элементы поперечной тектонической зональности.

Краевые разломы Днепровского грабена почти на всем протяжении сопровождаются зонами повышенных градиентов силы тяжести, а нередко и положительными магнитными аномалиями. С ними сопряжены границы распространения различных стратиграфических комплексов, изменение их фаций, мощностей и т.п. Глубинный характер разломов подтверждается не только местоположением их на границе разнородных тектонических структур, большой протяженностью и длительностью геологической истории, но и проникновением до основания земной коры, что зафиксировано профилями ГСЗ. Ширина зон разломов достигает соответственно 15–20 км южного и 20–50 км – северного [67].

Морфология краевых нарушений по поверхности кристаллического фундамента на всем их протяжении неодинакова: в ряде случаев это крупно-амплитудный сброс с серией апофиз, иногда система ступеней разной или одинаковой амплитуды, а местами – кулисообразно заходящие друг на друга разрывы. Простирание разломов в общем северо-западное ($300-320^{\circ}$), но на некоторых участках меняется на широтное или даже меридиональное. Эти изменения вызваны неодинаковым дроблением структурно-петрографических комплексов фундамента с образованием в нем "выступов" и "залитов", и частично смещением разломов по линиям молодых (новообразованных) поперечных нарушений, а иногда, как полагает В.К.Гавриш [17], наследованием направления более древних нарушений фундамента.

В осадочной толще краевые разломы грабена местами фиксируются до подошвы верхнепермских отложений, хотя движения вдоль них продолжались и в последующее время, что выразилось в образовании ряда приразломных брахантиклинальных складок и надразломных флексур.

Срединный разлом достаточно уверенно прослеживается лишь в центральной и юго-восточной частях Днепровско-Донецкой впадины. Его глубинность подчеркивается проникновением до подошвы земной коры, по данным ГСЗ. На профиле Павлоград-Харьков по поверхности фундамента морфологическим выражением зоны разлома является сравнительно неширокий (около 5–7 км) грабен. В осадочной толще к зоне срединного разлома приурочены крупные валоподобные Глинско-Розышевское, Солохско-Диканьское, Чатовско-Распашновское поднятия. Северное крыло последнего осложнено нарушением типа сброса, имеющим амплитуду около 1000 м. С простиранием этого нарушения совпадает Снежковская магнитная аномалия, обусловленная, видимо, эффузивами, проникшими по разлому.

Поперечные региональные нарушения разграничивают крупные тектонические структуры кристаллического ложа грабена и его бортов – складчатые сооружения сакаганид (карелид), образовавшиеся на месте раннепротерозойских геосинклинальных трогов в своде древнего Сарматского щита, с одной стороны, и древние архейские ядра ("срединные массивы"), – с другой. Большинство из них также достигает подошвы земной коры, харак-

теризуется большой протяженностью и длительной историей развития, т.е. имеет все признаки глубинных разломов. Ширина зон поперечных глубинных разломов достигает 30 км.

Если для осадочного чехла нефтегазоносной провинции одним из важнейших поисковых признаков является наличие структуры - ловушки, то при поисках перспективных на нефть и газ участков фундамента этот признак отходит на второй план. В последнем случае главными становятся такие показатели, как наличие трещиноватых зон - возможных вмещающих углеводородов, наличие пачек или пластов непроницаемых пород-экранов и, естественно, разрывных нарушений - путей миграции нефти и газа.

Как показали наши исследования, все перечисленные благоприятные факторы, способствующие образованию скоплений углеводородов в кристаллических породах, характерны именно для зон глубинных разломов. Следует отметить, что широко развитая сеть разрывных нарушений, увеличивающая трещиноватость и проницаемость кристаллических пород, может явиться и неблагоприятным агентом, нарушая герметичность ловушки и тем самым разрушая залежь. В подобном случае промышленные скопления нефти в фундаменте будут возможны, если в покрывающей его осадочной толще присутствуют экраняющие горизонты.

Залежи и месторождения нефти и газа в трещиноватых породах фундамента установлены во многих нефтегазоносных регионах мира. В Днепровско-Донецкой впадине в породах фундамента нефтегазопроявления известны, главным образом, на ее бортах и в северо-западной части грабена. Примечательно, что все они приурочены к зонам глубинных разломов.

В зоне Верховцевско-Львовского глубинного разлома на южном борту впадины жидкая нефть обнаружена в скважинах вблизи г.Кобеляки и содержится в трещиноватых амфиболитах. Во вскрытом разрезе, представленном в основном амфиболитами, хлорит-серицитовыми и кварц-эпидот-амфиболитовыми сланцами, установлено несколько горизонтов с повышенной трещиноватостью пород, чередующихся с пачками сравнительно крепких, монокристаллических пород. Так, в скв. 1-р зоны повышенной трещиноватости приурочены к интервалам 506-518 м, 570-585 м, в скважине 2-р - 705-725 м и 835-860 м. Жидкая нефть по трещинам встречена в этих скважинах соответственно в интервалах 509-512,6 м, 576-580, 843-846,3 м. Ширина трещин изменяется от долей миллиметра до 0,5-1 см. Наряду с полыми присутствуют трещины, заполненные карбонатами, реже хлоритом и кремнеземом.

В зоне Орехово-Павлоградского разлома Петриховской скв. 544-к в интервале 543,85-545,15 м установлены примазки нефти по трещинам в гранитах.

На рудниках Криворожского железорудного бассейна наблюдаются выделения горючих газов, по составу близких к углеводородным [77]. Результаты анализов нефтей, битумов и газов из пород кристаллического фундамента приведены в табл. 1 и 2.

Нефтегазопоявления в породах фундамента известны и в пределах собственно Днепровского грабена. Репкинской скв. 219 в интервале 2787–3054 м вскрыты измененные каолинизированные кристаллические породы, представленные в нижней части розовыми крупнокристаллическими лейкократовыми гранитами и гнейсами, в средней – гранито-гнейсами с катаклизированными зернами кварца и полевых шпатов. В средней части разреза, на глубине 2900 м, отмечалось газонасыщение проб раствора до 42 см³/л. Состав газа – метан, водород. Повышенное содержание битумоидов отмечено в породах фундамента, вскрытых Кошелевской скв. 204, Лесковской скв. 7, Вертевской скв. 7, Смольяжскими скв. 1 и 2, Великобубновской скв. 9, Калайдинцевской скв. 220 и многими другими в этой части впадины. Все они расположены в зонах продольных или поперечных глубинных разломов.

Трециноватые граниты, гнейсы и мигматиты, представляющие интерес с точки зрения коллекторов углеводородов, вскрыты Голубовской скв. 25, Пролетарской скв. 41, Михайловской скв. 3, Кременовской скв. 5 и другими на юго-востоке региона. В последней, кроме того, в интервале 3292,5–3292,7 м в брекчированных и трециноватых гранито-гнейсах установлены примазки маслянистого битума. Как и в описанном выше случае на южном борту впадины, трециноватые породы здесь зачастую экранируются непроницаемыми прослоями метаморфических докембрийских или осадочных палеозойских образований.

Многие исследователи, в том числе и авторы настоящей работы, неоднократно отмечали приуроченность зон нефтегазонакопления и месторождений нефти и газа Днепровско-Донецкой впадины в осадочном чехле к зонам поперечных и продольных глубинных разломов. В пределах этих зон в отложениях и водах мезозойских и третичных отложений установлена повышенная концентрация тяжелых углеводородов. Эти геохимические аномалии прослеживаются вдоль разломов в виде полос шириной 1–5 км и длиной до 20 км. Такими полосами, например, сопровождаются Кировоградская зона разломов и нарушение, ограничивающее юго-восточный склон Черниговского поперечного поднятия [27]. Наличие таких аномалий свидетельствует о вертикальной миграции углеводородов по разломам и может служить в качестве критерия нефтегазоносности.

Исходя из представлений о главной роли вертикальной миграции углеводородов в процессе формирования месторождений нефти и газа, мы, вслед за В.Б.Порфирьевым, полагаем, что каждая структура, расположенная в зоне глубинного разлома, и нефтегазоносная в осадочном чехле, может считаться перспективной на нефть и газ в трециноватых породах фундамента. Разумеется, изложенное относится лишь к сквозным структурам, в строении которых не принимала активного участия соляная тектоника. Проявления соляного тектогенеза создадут дисгармонию структурных планов надсолевых и подсолевых толщ; под самым истоком или куполом обычно располагается впадина по фундаменту, поэтому даже при наличии в последнем бла-

Таблица 1

Состав газа из шахты им. Ленина, Криворожский железорудный бассейн
 (У) (воздух из состава газа исключен)

Место отбора проб	Содержание, %						
	CH_4	C_2H_6	C_3H_8	H_2	CO	N_2	CO_2
Разгрузочный рудвор горизонта 825 м (из трещин)	70,30	1,25	0,46	19,70	2,59	5,58	0,12
Восстанный 82 оси горизонта 607 м	77,75	3,20	0,55	-	-	16,28	2,22
То же	85,10	2,67	0,68	-	-	8,30	3,25
"-	82,76	2,97	0,57	-	-	11,10	2,6
"-	74,15	2,74	0,52	-	-	20,0	2,57
Грузовой кварц- шлаг горизонта 900 м (в шпуре)	86,8	Не обна- ружено	Не обна- ружено	8,25	1,85	-	3,10

Таблица 2

Элементарный состав хлороформенного битумоида пород фундамента
 Кобеляжской площади (Определения выполнены в лаборатории кафедры
 геологии и геохимии горючих ископаемых МГУ)

№ скважин	Глубина отбора, м	Содержание, %		
		Битумоида	<i>C</i>	<i>H</i>
1	511,6	0,005	75,02	10,92
	591,0	0,003	76,76	12,40
	618,0	0,004	70,32	10,88
2	843,0		82,21	11,42

поприятных условий для нефтегазонакопления углеводороды будут мигрировать в повышенные участки - на склоны впадины. Все это показывает, насколько актуальна и многогранна проблема поисков залежей нефти и газа в зонах глубинных разломов и, в частности, в трещиноватых породах фундамента.

Для решения этой проблемы можно наметить комплекс научно-исследовательских, геолого-геофизических и поисково-разведочных работ.

Основной задачей научно-исследовательских работ по проблеме нефтегазоносности докембрийских пород в зонах глубинных разломов является обобщение всего фактического материала по различным нефтегазоносным регионам земного шара с целью выработки методики поисково-разведочных работ на нефть и газ в трещиноватых породах фундамента.

Геофизические исследования должны быть направлены на детальное изучение структуры земной коры в перспективных участках с целью опреде-

ления пространственного размещения и глубинного распространения трещиноватых зон фундамента, связанных с глубинными разломами как в самих нефтегазоносных провинциях, так и на сопредельных территориях.

Параметрическое, поисково-разведочное и структурно-поисковое бурение явится проверкой результатов перечисленных работ по данной проблеме.

Учитывая высказанные теоретические положения, некоторые уже установленные закономерности, а также технические возможности современной буровой техники, можно предложить объекты первоочередных поисково-разведочных работ на нефть и газ в трещиноватых породах кристаллического фундамента Днепровско-Донецкой впадины. Это месторождения нефти и газа Зачепиловское, Кишинцевское, Гнедидцевское, Талалаевское, Богдановское, Голубовское, Монастирищенское и др., приуроченные к прибортовым зонам грабена. Залежи нефти и газа в них приурочены к каменноугольным и нижнепермским отложениям, а нефтегазопоявления на некоторых из них установлены в девонских образованиях. Все перечисленные структуры расположены в зонах глубинных разломов, а глубина залегания поверхности докембрийских пород не превышает 5-6 км. Для изучения геологического строения и определения возможной нефтегазоносности перспективных зон фундамента на указанных и других месторождениях Днепровско-Донецкой впадины необходимо бурение новых и углубление уже запроектированных скважин со вскрытием кристаллических пород не менее чем на 1000 м.

Наряду с изучением нефтегазоносности докембрийских образований на месторождениях, заслуживают внимания для постановки бурения структуры, расположенные в выделенных нами зонах глубинных разломов с глубинами залегания кристаллического фундамента 3-5 км, где промышленная нефтегазоносность не установлена. Это, в первую очередь, полоса южной прибортовой зоны впадины от Калайдинцевской структуры до Зачепиловского поднятия. В этой же полосе определенные перспективы следует связывать с поисками тектонически экранированных и литологически ограниченных залежей нефти и газа в самых нижних горизонтах осадочной толщи впадины.

Целесообразно бурение ряда параметрических скважин (с проектными глубинами 5 км) в комплексе с геофизическими исследованиями на северном склоне Украинского щита (районы городов Желтые Воды, Верховцево) и на Воронежской антеклизе у с.Недрагайлово. Данные этих скважин послужат фактическим материалом для решения вопросов глубинного строения земной коры в связи с поисками различных полезных ископаемых, а также для выяснения особенностей распространения трещиноватых зон фундамента на глубину и т.п.

На участках бортов впадины, где установлены многочисленные нефтегазопоявления в осадочном чехле и породах фундамента (вблизи городов Кобеляки, Новомосковск, Павлоград, Ахтырка, Харьков, Купянск), расположенных вблизи краевых разломов грабена, рекомендуется бурение структурно-поисковых скважин с целью поисков залежей нефти и газа в неантикли-

нальных ловушках, а также для изучения площадного и глубинного распространения трещиноватых пород фундамента. Глубина залегания кристаллических пород на указанных площадях не превышает 3 км.

Выполнение комплекса научно-исследовательских, геолого-геофизических и поисково-разведочных работ позволит увеличить потенциальные возможности открытия новых месторождений нефти и газа в Днепровско-Донецкой впадине.

Л и т е р а т у р а

1. Гавриш В.К., Глубинные структуры (разломы) и методика их изучения. К., Наук. думка, 1969, 269 с.
2. Доленко Г.Н. Основные закономерности нефтегазонакопления в нефтегазоносных провинциях Украины. - Геол. журн. 1964, № 1, с.3-13.
3. Доленко Г.Н., Варичев С.О., Галабуда М.И. | ин. Геологічна будова і перопективи нафтогазоносності девонських відкладів північно-західної частини Дніпровсько-Донецької западини. - Допов. АН УРСР. Сер.Б, № 9, 1973, с.786-791.
4. Кудрявцев Н.А. Глубинные разломы и нефтяные месторождения. - Тр. ВНИГРИ, Всесоюз. н-и. Горноруд. ин-та, 1963, вып. 215, с.210.
5. Порфирьев В.В. К вопросу о времени формирования нефтяных месторождений. - В кн.: Проблемы миграции нефти и формирования нефтяных и газовых скоплений. М., 1969, с.165-193.
6. Чарвинская М.В. Глубинные строения Днепровско-Донецкой впадины по данным геофизических исследований (в связи с нефтегазоносностью). Автореф. канд. дис. К., 1973. 28 с.
7. Янов А.П., Лубенец В.А. Предупредить всплески горючих газов при проведении горных выработок на шахтах Криворожского бассейна. - Безопасность труда в пром-сти, 1968, № 8, с.171.

УДК 550.84:[553.434:551.736.1](477.61/62)

А.М.Эдельман, Н.Н.Грабянская, В.В.Грабянский

ГЕОХИМИЧЕСКИЕ КРИТЕРИИ ПОИСКОВ СТРАТИФИЦИРОВАННЫХ МЕДНЫХ РУД
ТИПА МЕДИСТЫХ СЛАНЦЕВ (МАНФЕЛЬДСКИЙ ТИП)
В НИЖНЕПЕРМСКИХ ОТЛОЖЕНИЯХ ДОНБАССА

Медное оруденение в Донбассе [1-2] приурочено к отложениям картамшской свиты (старое название - свита медистых песчаников). Эти отложения, относящиеся к терригенно-красноцветной формации нижней перми [6], сохранились в западной части Донецкого бассейна, где они выполняют обширные Бахмутскую и Кальмиус-Торецкую котловины.

Они представлены, в основном, чередующимися красно-бурными аргиллитами, алевролитами и песчаниками. Среди этой довольно монотонной толщи на определенных стратиграфических уровнях встречаются горизонты пород серого цвета того же литологического состава. В сероцветных горизонтах наблюдаются также прослой доломитов и известняков.

Мощность картамшской свиты закономерно увеличивается в юго-восточном направлении от 500 до 1100 м. Мощность сероцветных горизонтов обычно не превышает 3-5 м и лишь в отдельных случаях достигает 20-30 м.

Медная минерализация приурочена только к горизонтам пород серого цвета. Таких горизонтов насчитывается до 12.

Следует отметить, что авторы, как и большинство предыдущих исследователей [3-8, 107], считают медное оруденение в нижнепермских отложениях Донбасса сингенетичным.

Одним из основных доводов в пользу этого является тесная пространственная и генетическая связь медной минерализации с определенными литолого-фациальными комплексами [17]. Отсюда следует, что геохимические критерии нельзя рассматривать в отрыве от литолого-фациальных. В связи с этим в основу изучения геохимии меденосных отложений Донбасса были положены принципы фациально-геохимических исследований [97]. Сущность их заключается в сочетании физико-химического и фациального подхода к распределению элементов в осадочных породах.

Различные тектонические и структурные особенности, цвет, содержание растительных и фаунистических остатков, закономерная последовательность осадков в разрезе и пространственная связь различных комплексов позволили выделить среди отложений картамышской свиты 16 литогенетических типов [107], отвечающих определенным физико-географическим обстановкам. Все они объединены в шесть крупных фациальных комплексов.

При таком подходе к рассматриваемому вопросу оказалось, что распределение меди, свинца, марганца, фосфора и ряда других элементов, а также форм железа, органического углерода, сульфатов и карбонатного материала обнаруживает отчетливую связь с условиями осадконакопления. Так, сульфиды меди и сопутствующие им халькофильные элементы встречаются в разнообразных по составу породах, но образование их связано с определенными физико-географическими условиями. Это отложения мелководно-морских бассейнов и пространственно связанные с ними отложения баров, подводных гряд, обязанных своим происхождением морским трансгрессиям [1, 107].

Отсюда следует, что геохимическими критериями при поисках стратифицированных медных руд в Донбассе могут служить закономерности распределения в породах как рудных элементов и их спутников, так и тех элементов, их форм и окислов, которые являются в той или иной степени индикаторами условий осадкообразования.

Установлено, что медные руды в Донбассе по своему составу являются сложными, так как наряду с медью содержат много элементов-спутников. Набор этих элементов точно так же, как и их содержание, значительно варьирует как в различных рудоносных горизонтах, так и по простиранию каждого горизонта в отдельности. Такими элементами-спутниками являются свинец, цинк, серебро, молибден. Последние два обнаруживаются лишь при наличии повышенных содержаний меди. Кроме того, в качестве элементов-спутников встречаются ванадий, хром, никель, кобальт, олово, скандий.

Все это подтверждает известные по многим другим месторождениям аналогичного типа данные [8] о том, что в процессе рудообразования накапливается не только медь, но и целый комплекс генетически связанных между собой химических элементов.

Наглядное представление о характере распределения меди, свинца и ряда других элементов и окислов можно получить из рассмотрения рис. 1.

Из данных, приведенных на рис. 1, видно, что максимальные средние содержания меди, достигающие десятых долей процента, приурочены к карбонатным породам и серым аргиллитам и алевролитам заливных и лагунно-заливных водоемов. С этими типами осадков связано наиболее часто встречающееся и наиболее выдержанное по площади оруденение. Меньше, чем в предыдущих типах, но все еще высокие содержания меди наблюдаются в серых алевролитах и песчаниках трансгрессивно залегающих баров, пересыпей и т.п. В остальных типах пород содержания меди, как правило, не превышают 0,01%.

Наиболее высокие средние содержания свинца (до 0,05%) связаны с глубоководными осадками. В остальных типах осадков содержания свинца обычно составляют тысячные доли процента.

Средние содержания меди во всех типах терригенных осадков относительно хорошо коррелируются со средними содержаниями органического углерода, двухвалентного и трехвалентного, а также валового железа. Причем, если с первыми двумя установлена положительная корреляция, т.е. с увеличением каждой из них среднее содержание меди в общем тоже увеличивается, то с остальными наблюдается отрицательная корреляция, когда с увеличением средних содержаний трехвалентного и валового железа средние содержания меди уменьшаются.

Кривые средних содержаний марганца, фосфора, сульфатов и рассеянно-го карбонатного материала в породах примерно повторяют друг друга. Так, у всех максимальные средние содержания приурочены к карбонатным породам. Кроме того, высокие содержания этих компонентов наблюдаются также в серых песчаниках, трансгрессивно залегающих баров, пересыпей и т.п.

Проведенные исследования показали, что различная интенсивность минерализации в пределах рудоносных типов осадков зависит также от состава рассеянного карбонатного материала в породе.

Результаты анализов показали, что химический состав рассеянных карбонатов достаточно сложен: всегда присутствует $CaCO_3$, $MgCO_3$, $FeCO_3$ и, в большинстве случаев, $MnCO_3$. Одновременно соотношения между этими солями также сильно варьируют. Почти во всех случаях наблюдаются повышенные (до 40% от общей суммы карбонатов) содержания $MgCO_3$, которые не зависят от общего содержания карбонатов в породе.

Кроме того, четко прослеживается уменьшение содержания $FeCO_3$ по мере увеличения общего содержания карбонатов в породе.

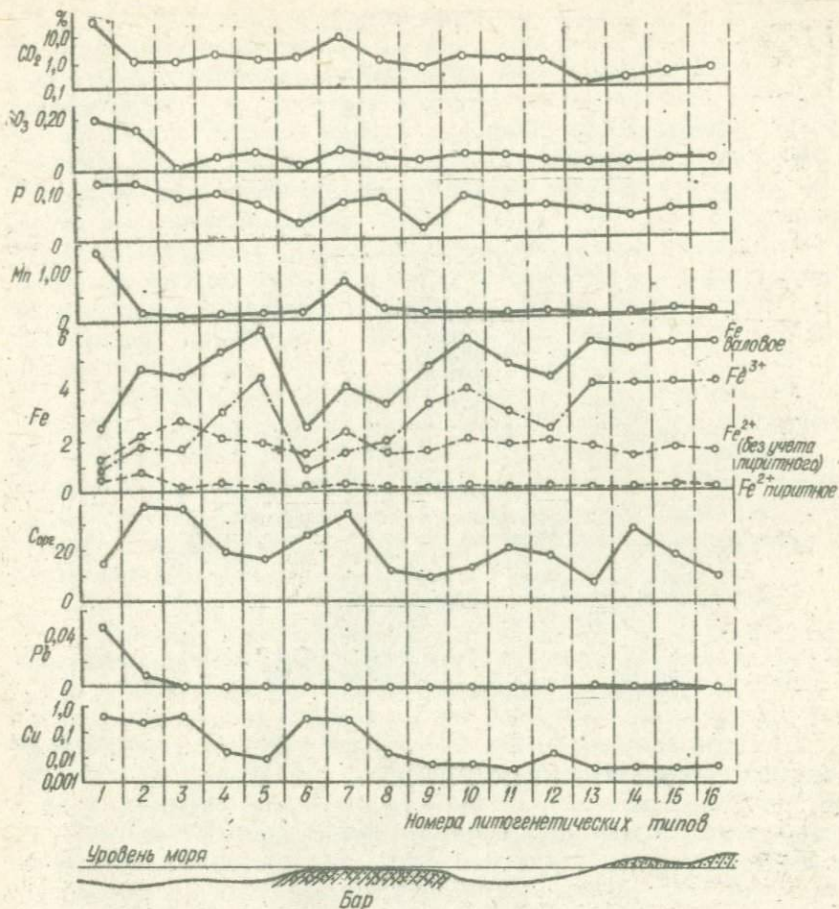


Рис. 1. Распределение средних содержаний Cu , Pb , Ca_{org} , Fe , Mn , P , SO_2 и CO_2 в различных литогенетических типах картамшской свиты нижней перми. Осадки заливных и лагуно-заливных водоемов: 1 - карбонатные осадки с морской фауной; 2 - аргиллиты серые с растительным детритом; 3 - алевролиты серые прибрежных участков заливных водоемов; 4 - аргиллиты зеленовато-охристые; 5 - аргиллиты бурные. Осадки баров, пересыпей, подводных гряд, речных выносов: а - трансгрессивные - б - алевролиты серые; 7 - песчаники серые; 8 - песчаники и алевролиты бурные; б - регрессивные - 9 - песчаники мелкозернистые и алевролиты буровато-серые и бурные. Осадки лагуно-озерных водоемов: 10 - алевролиты и алевролиты аргиллиты бурные. Осадки прибрежной зоны волнений и течений: 11 - переослаивание пестроцветных алевролитов и аргиллитов; 12 - буровато-серые алевролиты; 13 - красноцветные алевролиты неяснослоистые. Осадки застойных озер: 14 - аргиллиты бурные; 15 - алевролиты бурные. Осадки пересыхающих озер с признаками почвообразования: 16 - пестроцветные комковатые алевролиты и аргиллиты.

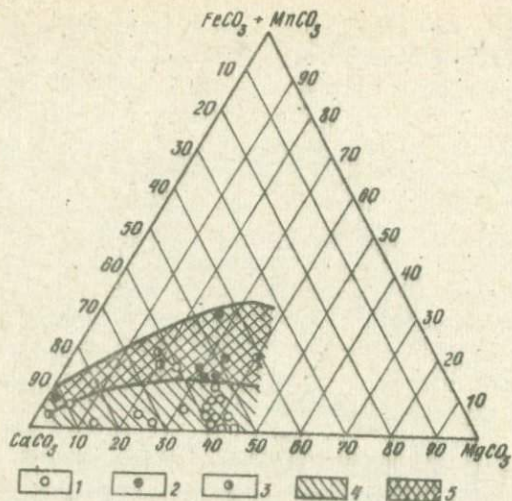


Рис. 2. Состав карбонатов в различных рудоносных литогенетических типах картамышской свиты нижней перми в восточной части Бахмутской котловины: 1 – карбонатные осадки с морской фауной; 2 – серые аргиллиты и алевролиты (осадки заливных и лагунно-заливных водоемов); 3 – серые алевролиты и песчаники (осадки баров, пересыпей, подводных гряд, речных выносов); 4 – поле карбонатных пород; 5 – поле терригенных пород.

Для характеристики состава карбонатов в различных литогенетических типах была построена треугольная диаграмма обычного типа (рис. 2). На ней нанесены данные только по тем типам осадков, к которым обычно и приурочивается медное оруденение. По остальным литогенетическим типам карбонатный анализ не был проведен из-за низких содержаний связанной CO_2 .

Карбонатные породы с морской фауной образовали в левой половине диаграммы неширокое поле вдоль стороны $CaCO_3 - MgCO_3$. Это указывает на то, что основная масса карбонатов представлена доломитами. Железистые и марганцевые карбонаты редки. Суммарное содержание последних обычно не превышает 10%.

Серые аргиллиты, алевролиты и песчаники, представляющие собой осадки заливных и лагунно-заливных водоемов, а также баров, пересыпей и т.п., образовали такое же неширокое поле в левой половине диаграммы. Но это поле, в отличие от предыдущего, расположено несколько выше. Суммарные содержания $FeCO_3$ и $MnCO_3$ возрастают до 20%, а по единичным пробам даже до 30%. Однако и в этих типах осадков основная масса карбонатов представлена доломитами. При увеличении содержания суммы $FeCO_3$ и $MnCO_3$ свыше 15-20% концентрация меди в породах, как правило, падает.

Следует отметить, что повышенное содержание доломита в составе как рассеянных карбонатов, так и в самих карбонатных породах является характерной чертой меденосных отложений картамышской свиты, свидетельствующей о начале аридного этапа литогенеза. Этим отложения свиты резко отличаются от типичных гумидных образований каменноугольной системы Донбасса. Так, на всех построенных аналогичных треугольных диаграммах [9] для отложений свиты C_2^6 среднего карбона рассеянные карбонаты образуют поле, растянутое вдоль стороны $CaCO_3 - FeCO_3$, что свидетельствует о незначительном содержании $MgCO_3$. Необходимо отметить, что фациальные доломитообразования всегда характеризуют некоторое осолонение воды доломитообразующего бассейна [8]. Отсюда следует, что образование медных руд в Донбассе происходило в условиях некоторого осолонения вод бассейна.

Из изложенного видно, что в нижнепермских отложениях Донбасса развиты оба типа оруденения, характерные для стратиформных месторождений меди-манофельдский и джеккаганский [4]. Первый тип, называемый также типом медистых сланцев, наиболее распространен в восточной части Бахмутской котловины, второй тип - в Кальмиус-Торезской котловине. В настоящее время лучше изучен первый тип, с которым связаны перспективные рудопроявления.

Для манофельдского типа установлены следующие закономерности.

Максимальные концентрации меди приурочены к участкам древних водоемов, наиболее близко располагавшихся к береговой линии. Среди минералов меди здесь преобладает халькозин. По мере удаления от береговой линии содержание меди в пробах падает. Одновременно халькозинная минерализация сменяется борнитовой, а последняя - халькопиритовой. Еще далее в глубь водоема медная минерализация сменяется свинцовой, а последняя - цинковой.

На участках развития медной минерализации установлена высокая степень связи между содержаниями двухвалентного железа и медью. Так, коэффициент корреляции между указанной парой составляет $+0,81 \pm 0,11$. Обычно наиболее высокие концентрации меди наблюдаются при содержаниях в пробах закиси железа более 3%.

Высокие концентрации меди сопровождаются, как правило, повышенным содержанием $MgCO_3$ в составе рассеянного карбонатного материала. Содержания связанного SO_3 колеблются обычно в пределах 0,12-0,21%. При содержании связанного SO_3 более чем 0,3-0,5% количество меди в пробах часто снижается.

Все эти закономерности установлены для рудоносных типов пород, залегающих ниже зоны выветривания, нижняя граница которой расположена на глубинах от 15 до 30 м.

Итак, можно сделать вывод, что геохимическими критериями поисков стратифицированных медных руд в Донбассе могут служить закономерности

распределения в породах как рудных элементов и их спутников, так и тех элементов, их форм и окислов, которые являются индикаторами условий осадкообразования.

Из первых могут быть использованы закономерности распределения меди, свинца, цинка и других элементов, из вторых - рассеянного карбонатного материала, сульфатов, органического углерода, различных форм железа и др.

Комплексное использование упомянутых геохимических, фациальных и минералогических критериев позволило резко расширить перспективы ряда известных рудопроявлений меди, а также предсказать и затем выявить не выходящее на дневную поверхность Зайцевское рудопроявление.

Л и т е р а т у р а

1. Грабянская Н.Н., Эдельман А.М., Грабянский В.В., Эдельсон А.А. О перспективах открытия промышленных месторождений меди в Донбассе. - Разведка и охрана недр, 1967, № 12, с.27-29.
2. Грабянский В.В., Эдельман А.М. Медястые песчаники Донбасса. - В кн.: Рудоносность Русской платформы. М., 1965, с.173-176.
3. Евсеева С.И. Пермские отложения Большого Донбасса и их возможные минеральные ресурсы. - В кн.: Большой Донбасс. М., 1941, с.211-219.
4. Дурьев А.М., Краснопецева Г.Н. Меденосность нижнепермских отложений Донбасса. М., "Наука", 1969. 116 с.
5. Нестеренко Л.П. О составе и строении свиты медястых песчаников Донецкого бассейна. - Докл. АН СССР, 1955, 100, № 5, с.961-964.
6. Прогноз месторождений полезных ископаемых в осадочных формациях Украины. Под ред. Л.Г.Ткачука. К., "Наук. думка", 1974. 175 с.
7. Савич-Заблоцкий К.Н., Лапкин И.Ю. О происхождении медястых песчаников Донецкого бассейна. - Бюл. Моск. о-ва испыт. природы, отд. геол., 1949, 24, с.56-76.
8. Страхов Н.М. Основы теории литогенеза. В 3-х томах. Т.3. М., Изд-во АН СССР, 1962. 549 с.
9. Страхов Н.М., Залманзон Э.С., Глаголева М.А. Очерки геохимии верхнепалеозойских отложений гумидного типа. - Тр. Геол. ин-та, 1959, вып. 23. 223 с.
10. Феофилова А.П. Переход угленосных отложений карбона в соленосные отложения перми в Западном Донбассе. - Тр. Геол. ин-та, 1966, вып.140, 187 с.

СО Д Е Р Ж А Н И Е

ГЕОХИМИЯ ОСАДОЧНЫХ ПОРОД И ОТДЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

✓ Агиревич Л.Ф., Палер Л.М., Савченко Н.А., Жицкая З.В., Невмержицкая З.М. Геохимические особенности верхнепалеозойских отложений Белоруссии в связи с условиями их осадконакопления.....	3
Афанасьева И.М. Геохимические черты эволюции пород флишевой формации южного склона Советских Карпат.....	10
✓ Баранова Н.М., Цяхотская Н.Н., Геворкьян В.Х., Фролова Л.М. Некоторые закономерности размещения малых элементов в литофациальных комплексах мела и палеогена Северного Причерноморья.....	21
✓ Бульчин Е.И. Парагенетические ассоциации элементов в каустоблюдах запада Украины.....	27
✓ Жовинский Э.Я. Ытор в верхнепротерозойских осадочных и осадочно-вулканогенных формациях юго-запада Восточно-Европейской платформы.....	32
Зарицкий П.В. Перераспределение вещества и методика оценки геохимической подвижности элементов в диагенезе.....	42
Зверев Л.Н. Некоторые геохимические особенности среднекаменноугольных отложений восточной части Днепровско-Донецкой впадины.....	50
Кацнельсон Ю.Я., Нирков А.А. Некоторые геохимические особенности различных типов глауконитов Волго-Донского региона	56
Махнач А.С., Бордон В.Е., Урьев И.И., Ольховик Е.Т. Геохимические особенности верхнепротерозойских и палеозойских отложений Белоруссии и их прикладное значение.....	63 ✓
Ткачук Л.Г., Литоченко Е.И. Литолого-геохимические особенности верхнепротерозойских формаций Волыни.....	67
Хоменко В.А. Особенности эпигенетических преобразований пород девона Днепровско-Донецкой впадины.....	79
Хрущов Д.П., Горлицкий Б.А., Ступницкий В.М. Распределение кластофильных элементов в соленосных отложениях Предкарпатья и эволюция осеродных бассейнов.....	87
ГЕОХИМИЯ ПРОЦЕССОВ ОСАДОЧНОГО ПОРОДОБРАЗОВАНИЯ	
Алексеенко И.И., Тихонова В.С., Шлаен Ж.М. Геохимические процессы рудообразования Предкарпатских месторождений серы.....	103
Гуркий Д.В. Некоторые аспекты геохимической эволюции молассовых образований Предкарпатья.....	111
Денисович А.Н., Зелизна С.Т., Корна В.Б. Накопление стронция в Предкарпатском сероносном бассейне на стадии седиментогенеза	122
Добровольская Т.И., Сапронова З.Д., Радионова Т.В. Геохимия позднеружской коры выветривания Горного Крыма.....	128
Додатко А.Д. Геохимия послепермских кор выветривания Украинского щита.....	137
✓ Долобовская А.С., Карпова Г.В., Ремизов В.И., Тимофеева З.В. Моделирование биохимического карбонатообразования.....	146
Ильихина А.В. Характерные особенности девонского литогенеза северо-западной части Днепровско-Донецкой впадины.....	151
Колодий В.В., Рипун М.Б., Сиван Т.П. Участие поровых растворов в аутигенном минералообразовании.....	159
Рыбалко С.И. Китологии верхнемиоцен-плиоценовых отложений Нижнего Днепра	167

Рябых О.Ф. Эволюция позднепалеозойского осадконакопления в Днепро-Донецкой впадине.....	172
Сеньковский Ю.Н. Минералы кремнезема как индикаторы зоны раннего катагенеза.....	178
Станкевич Е.Ф., Баталин Ю.В. Гидрохимические условия литогенеза и осадочного рудообразования.....	185
ГЕОХИМИЧЕСКИЕ КРИТЕРИИ И ПРОГНОЗ ПОЛЕЗНЫХ ИСКОПАЕМЫХ	
Бобровник М.Д. О возможности использования расовенного органического вещества при выделении коллекторов нефти.....	194
Галабуда Н.И., Доленко Г.Н., Сухорский Р.Ф., Фещенко Н.И. Ритмичность и распространение формаций девона Днепровско-Донецкой впадины.....	197
Григорович В.В. Мультиплекативные ореолы геохимических элементов в отложениях надслезового девона Припятского прогиба.....	206
Дистрианов В.М., Григорчук Л.В., Николаенко Н.А. Катагенез отложенной верхней мезозой Скибовой зоны Карпат и проблемы нефтегазоносности (на примере изучения сверхглубокой скважины I-Шевченко).....	210
Маслов А.А. Некоторые особенности морфологии и количественных концентраций органического вещества в глинах северного крыла ДДВ.....	214
Сакосев Г.Т. Геолого-генетические условия образования серы и перспективы поисков серных месторождений в Предкарпатье.....	216
Шевченко А.Ф., Ключко В.П., Баричев С.А., Муравейник Ю.А., Дуппей М.М. Потенциальные возможности открытия залежей нефти и газа в фундаменте Днепровско-Донецкой впадины на основе геолого-геохимических исследований.....	224
Эдельман А.М., Грабянская Н.Н., Грабянский В.В. Геохимические критерии поисков стратифицированных медных руд типа медистых сланцев (мансфельдский тип) в нижнепермских отложениях Донбасса.....	230

ГЕОХИМИЯ ОСАДОЧНЫХ ПОРОД И ПРОГНОЗ ПОЛЕЗНЫХ ИСКОПАЕМЫХ

Материалы II Республиканского литологического совещания

Печатается по постановлению ученого совета
Института геохимии и физики минералов АН УССР

Редактор А.А.Шатилова
Обложка художника Н.И.Голозаваковой
Художественный редактор И.П.Савицкая
Технический редактор В.С.Литвинко
Корректор А.Ф.Науменко

Информ. бланк № 2182

Подп. к печ. 04.09.78. БФ 09285, формат 60x84/16. Бумага офс. № 1.
Усл. печ. л. 14,65. Уч.-изд. л. 16,61. Тираж 800 экз. Заказ 8-1030.
Цена 1 руб. 80 коп.

Издательство "Наукова думка". 252601, Киев-4, ГСП, Репина, 3.
Киевская книжная типография научной книги Республиканского производственного объединения "Полиграфкнига" Госкомиздата УССР. 252004, Киев-4, Репина, 4.

УДК 550.4:552.14:551.784/735(476)

Геохимические особенности верхнепалеозойских отложений Белоруссии в связи с условиями их осадконакопления, - Ажгиревич Л.Ф., Палер Л.М., Савченко Н.А., Жижка З.В., Невмержицкая З.М. - В кн.: Геохимия осадочных пород и прогноз полезных ископаемых. К., Наук. думка, 1978, с.3-10.

На основании анализа распределения микроэлементов в различных стратиграфических горизонтах карбона и верхнефамениских отложений девона Припятской впадины с использованием четырех основных геохимических показателей (1 - характер распределения микроэлементов по петрографическому профилю пород; 2 - коэффициент упорядоченности; 3 - отношение стронция к барью; 4 - распределение марганца по типам пород) приводятся некоторые данные об условиях седиментации этих отложений.

Список лит.: 6 назв.

УДК 552.54:550.4 (477)

Геохимические черты эволюции пород флишевой формации южного склона Советских Карпат, Афанасьева И.М. - В кн.: Геохимия осадочных пород и прогноз полезных ископаемых. К., Наук. думка, 1978, с.10-21.

Данные изучения распределения и концентрации элементов в главных типах пород, слагающих карпатский флиш, дают возможность выделить группу корреляционных элементов (никель, кобальт, хром и молибден). Это послужило основанием для выделения меловой никель-кобальтовой и палеогеновой хром-молибденовой геохимических провинций, в пределах которых, в свою очередь, отмечается ряд аномальных зон. Проведенные исследования позволяют наметить основные этапы геохимической эволюции и выделить зоны, специализированные на те или иные элементы. Геохимическая специализация отдельных эпох флишеобразования определялась в значительной мере составом источников сырья.

Ил. 2. Список лит.: 6 назв.

УДК [550.42:551.763.022.4 + 551.781.022.4] /477.7/

Некоторые закономерности размещения малых элементов в литофациальных комплексах мела и палеогена Северного Причерноморья, - Баранова Н.М., Цихоткая Н.Н., Геворкьян В.Х., Фролова Л.М. - В кн.: Геохимия осадочных пород и прогноз полезных ископаемых. К., Наук. думка, 1978, с.21-26.

На территории Северного Причерноморья в течение мела и палеогена происходили неоднократные изменения режима осадконакопления от морского до континентального, которые обусловили в осадочной толще четкую закономерность в размещении геохимических ареалов, выраженную в двух аспектах: вертикальном - литостратиграфическом и горизонтальном - литофациальном. Наибольшее разнообразие малых и редких элементов наблюдается в морском мелководном и континентальном комплексах. Преобладающее количество элементов связано с терригенными породами. Литофациальные комплексы Побужского и Приазовского регионов являются наиболее перспективными на многие элементы.

УДК 550.422+552.58(477.8)

Парагенетические ассоциации элементов в каоцитобидитах запада Украины. - [Вульчин Е.И.] - В кн.: Геохимия осадочных пород и прогноз полезных ископаемых. К., Наук. думка, 1978, с.27-32.

Изучение ассоциаций элементов, входящих в состав каоцитобидитов Украины, позволило установить следующее: 1) 40-60% пар элементов связаны положительными корреляционными связями; 2) большинство коэффициентов корреляции распределяется на участке низких положительных значений (между 0,5 и 0); 3) отрицательные коэффициенты корреляции между концентрациями элементов составляют не более 1%, за исключением золь нефтей (10%). Для объяснения ряда ассоциаций элементов в каоцитобидитах выдвинута гипотеза действия органического вещества как особого фактора. Кроме изоморфных пар элементов, решающим фактором многих установленных пар элементов является размер соответствующего иона.

Корреляционные связи между элементами в каоцитобидитах и в других геологических объектах позволяют выявить формы нахождения этих элементов. Сравнение ассоциаций элементов в различных геологических объектах позволило наметить либо аналогию, либо четкие различия между ними.

УДК 546.16+552.5+551.72

Фтор в верхнепротерозойских осадочных и осадочно-вулканогенных формациях юго-запада Восточно-Европейской платформы. Ковинский Э.Я. - В кн.: Геохимия осадочных пород и прогноз полезных ископаемых. К., Наук. думка, 1978, с.32-42.

Изучение закономерностей распределения фтора в минералах и горных породах на примере верхнего протерозоя позволило использовать полученные данные для решения геологических задач: стратиграфического расчленения и корреляции палеонтологически немых толщ; определения стадии и продолжительности эпигенетического преобразования осадочных пород; установления природы гидрохимических аномалий фтора, связанных с зонами тектонических нарушений и возможными рудными телами.

Ил. 2. Табл. 2. Список лит.: 15 назв.

УДК 552.5:550.4

Перераспределение вещества и методика оценки геохимической подвижности элементов в диагенезе. Зарицкий П.В. - В кн.: Геохимия осадочных пород и прогноз полезных ископаемых. К., Наук. думка, 1978, с.42-50.

Приводится обзор и обоснование применения количественных показателей перераспределения вещества и конкрециеобразования в диагенезе, а также коэффициентов относительной и абсолютной концентрации элементов в диагенетических минеральных образованиях как показателей геохимической подвижности конкрециеобразующих и малых элементов в диагенезе. Показана возможность с помощью описываемой методики проследить изменение миграционной способности элементов в течение диагенеза, обусловленное направленной эволюцией физико-химических условий в осадках при переходе от раннего к позднему диагенезу, выявлять явления геохимического взаимодействия соседних в разрезе разнофациальных слоев, особенности перераспределения вещества в различных по петрографическому составу и фациальной принадлежности отложениях и другие закономерности и черты диагенетического перераспределения и минералообразования.

Список лит.: 24 назв.

УДК 552.57:550,4

Некоторые геохимические особенности среднекаменноугольных отложений восточной части Днепровско-Донецкой впадины. Зверев Л.Н. - В кн.: Геохимия осадочных пород и прогноз полезных ископаемых. К., Наук. думка, 1978, с. 50.

Статья знакомит с вещественным составом и характером угленосности, с распределением и концентрацией некоторых химических элементов, с основными методами теории корреляции и математической статистики, которые использованы при геохимических исследованиях угленосных отложений среднего карбона восточной части Днепровско-Донецкой впадины. С помощью ЭМВ установлена корреляционная зависимость между химическими и различными спектральными анализами, определен ряд миграции химических элементов.

Список лит.: 5 назв.

УДК 550.4:558.623.54

Некоторые геохимические особенности различных типов глауконитов Волго-Донского региона. Капнельсон Ю.Н., Нырклов А.А. - В кн.: Геохимия осадочных пород и прогноз полезных ископаемых. К., Наук. думка, 1978, с. 56-63.

Глауконитовые зерна обычно неоднородны и различаются по плотности, цвету, структуре, химическому составу. Темно-зеленая разновидность отличается от светло-зеленой повышенным содержанием закисного железа, калия, распределением ряда малых элементов, пониженной емкостью катионного обмена и другими особенностями, которые могут иметь поисковое значение и служить критериями оценки качества глауконитового сырья при его практическом применении.

Табл. 4. Список лит.: 18 назв.

УДК 550.42:551.72/3 (476)

Геохимические особенности верхнепротерозойских и палеозойских отложений Белоруссии и их прикладное значение. Махнач А.С., Бордон В.Е., Урьев И.И., Ольховик Е.Т. - В кн.: Геохимия осадочных пород и прогноз полезных ископаемых. К., Наук. думка, 1978, с. 63-67.

На основании характера распределения породообразующих и малых химических элементов в породах различных стратиграфических подразделений верхнего протерозоя показана принципиальная возможность восстановления по геохимическим данным условий литогенеза, выделены элементы-индикаторы различных стратиграфических подразделений, восстановлены окислительно-восстановительные условия осадконакопления, определен характер выветривания в областях питания, доминирующий способ транспортировки химических элементов и др.

Табл. 1.

Литолого-геохимические особенности верхнепротерозойских формаций Волыни. Ткачук Л.Г., Литовченко Е.И. - В кн.: Геохимия осадочных пород и прогноз полезных ископаемых. К. Наук. думка, 1978, с. 67-78.

Верхнепротерозойский комплекс пород на Волыни формировался в различных климатических и седиментационных условиях при тектонических движениях, связанных с блоковым строением кристаллического фундамента. Выделены три формации, сменяющие друг друга во времени, дана их литологическая и геохимическая характеристика: пестроцветно-континентальная (ПК), терригенно-вулканогенная (ТВ) и терригенно-глинистая мелководная морская (ТГММ). Анализ коэффициентов устойчивости (K_u), вариации (K), распределения (K_p), накопления (P), а также различных геохимических показателей позволял: 1) установить характер распределения элементов и судить об условиях выветривания в областях сноса; 2) судить о роли рассеивания или концентрации элементов в их распределении, а также о роли каждого элемента в отложениях рассматриваемых формаций; 3) выявлять максимальные и минимальные значения соотношения ряда элементов, характерные для пород различных формаций; 4) выявлять коррелятивные значения коэффициентов накопления (P) отдельных элементов (Co , Be , V , Sr), позволяющие отличать песчаники различных формаций.

Ил. 6.

УДК [552.144/552.16:551.734] (477,6)

Особенности эпигенетических преобразований пород девона Днепровско-Донецкой впадины. Хоменко В.А. - В кн.: Геохимия осадочных пород и прогноз полезных ископаемых. К., Наук. думка, 1978, с. 79-87.

Постседиментационные преобразования осадочных пород девонского возраста находятся главным образом на стадии глубинного эпигенеза (катагенеза). Он характеризуется высокими термодинамическими параметрами - температура 100-200°C, давление 1000-2000 атм. Геохронологические исследования гидрослюда аргиллитов и туфов калий-аргоновым методом дают узкий (340-370 млн. лет) интервал значений возраста, соответствующий времени постседиментационного ее преобразования. Установлена, в количественном отношении, различная степень эпигенетической переработки пород девона. Список лит.: 30 назв.

УДК 550.42:552.53

Распределение кластофильных элементов в соленосных отложениях Предкарпатья и эволюция соленосных бассейнов. Хрущов Д.П., Горбалицкий Б.А., Ступняцкий В.М. - В кн.: Геохимия осадочных пород и прогноз полезных ископаемых. К., Наук. думка, 1978, с. 87-102.

Исследовались особенности распределения кластофильных элементов в основных типах пород (соленосные брекчи, каменная соль, калийные соли) Предкарпатья. Для сравнения определялись статистические параметры распределения элементов в породах соленосных формаций Закарпатья, Днепровско-Донецкой впадины и Донбасса. Установлено, что механизмы изменения концентраций и соотношений кластофильных элементов управляются поступлением материала из источников сноса, специфичной транспортировки и осадения, в меньшей мере геохимическими особенностями среды осадконакопления и характером наложенной мичерализации. Показателями эволюции являются как различия концентрации элементов между соленосными отложениями различного стратиграфического и структурно-фазового положения, так и изменения концентраций в отдельных типах пород и, наконец, коэффициенты вариации содержаний.

Ил. 4. Табл. 2.

УДК 553.21/24.553.661

Геохимические процессы рудообразования Предкарпатских месторождений серы. Алексеев И.И., Тихонова В.С., Шлаен В.М. - В кн.: Геохимия осадочных пород и прогноз полезных ископаемых. К., Наук. думка, 1978, с. 103-111.

Приводятся новые данные экспериментального моделирования рудообразующего процесса Предкарпатских месторождений самородной серы. Охарактеризованы природные условия восстановления сульфатной серы углеводородами, накопления сероводорода, гидрокарбонатов, элементной серы и сопутствующих минералов в продуктивном горизонте серных месторождений Предкарпатья.

Ил. 1. Табл. 5. Список лит.: 2 назв.

УДК 552.51.553.042 (477.86)

Некоторые аспекты геохимической эволюции молассовых образований Предкарпатья. Турция Д.В. - В кн.: Геохимия осадочных пород и прогноз полезных ископаемых. К., Наук. думка, 1978, с. 111-122.

Показано, что глубины равных участков Предкарпатского молассового бассейна не превышали 120 м. Малководность и аридный климат периодически способствовали образованию галогенных осадков. Сложные процессы терригенного, хемогенного и органогенного карбонатакопления подавлялись терригенной седиментацией. Влияние на геохимическую обстановку осадконакопления молассового бассейна оказывало периодическое поступление вулканического пеллового материала, что приводило к частичной гибели микрофауны с карбонатным питанием и кратковременному расцвету кремнистой органики. Вулканогенный материал рассматривается как источник рудопроявлений марганца в верхнетюртонских мергелях. Приводится анализ рентгеноструктурного, химического и термического исследования глинистых минералов.

Ил. 2. Табл. 1. Список лит.: 14 назв.

УДК 553.6 (477.8)

Накопление стронция в Предкарпатском сероносном бассейне на стадии седиментогенеза. Денисевич А.Н., Зелизна С.Т., Корна В.В. - В кн.: Геохимия осадочных пород и прогноз полезных ископаемых. К., Наук. думка, 1978, с. 122-127.

Наиболее стронциеносными в Предкарпатском сероносном бассейне являются карбонатные и сульфатные породы неогена. Накопление стронция осуществлялось биогенным и хемогенным путем. Кроме выпадения в форме целестина, стронций входил в кристаллическую решетку сульфатов и карбонатов кальция и частично сорбировался глинистыми минералами.

Табл. 1. Список лит.: 22 назв.

УДК 550.4+551.311.231/477.9/

Геохимия позднеюрской коры выветривания Горного Крыма. Добровольская Т.И., Сапронова С.Д., Радишова Т.В. - В кн.: Геохимия осадочных пород и прогноз полезных ископаемых. К., Наук. думка, 1978, с. 128-137.

Позднеюрская кора выветривания в пределах Горного Крыма (Симферопольское, Качинское, Балаклавское подъятия) имеет локальные поля разбития на метаморфических, магматических и вулканогенно-осадочных породах палеозоя, триаса, нижней и средней кры. В профиле изменены х пород выделены зоны дезинтеграции, выщелачивания и гидролиза, представленные железисто-хлорит-монтмориллонитовой, каолинит- и Галлуазит-гидрослюдистой глинами. Накопление и вынос (Al_2O_3 , TiO_2 , Fe_2O_3 , Ca , V , Li , Co , MgO , CaO , Na_2O , K_2O и ZrO_2) типично для латеритных кор выветривания, верхняя часть которых, вероятно, размита титонской трансгрессией.

Ил. 4. Табл. 2. Список лит.: 4 назв.

Геохимия последархейских кор выветривания Украинского щита. Допол-
но А. Д. - В кн.: Геохимия осадочных пород и прогноз полезных ископаемых.
К., Наук. думка, 1978, с.137-146.

В статье описаны особенности минерального состава и миграции главных породообразующих окислов в раннепротерозойских, позднепротерозойских, палеозойских и мезозойских корях выветривания, развитых на щите. Показано, что миграция кремнезема, глинозема и других окислов с раннего протерозоя и до кайнозоя не оставалась постоянной, а под влиянием изменявшихся агентов выветривания претерпела определенную эволюцию. Выделено три периода эволюции гипергенных процессов (раннепротерозойский, позднепротерозойский-раннепалеозойский и позднепалеозойский-кайнозойский), охарактеризованы их особенности и показано влияние на осадочное рудообразование.

Табл. 5. Список лит.: 15 назв.

Моделирование биохимического карбонатообразования, Долобовская А.С.,
Карпова Г.В., Ремизов В.И., Тимофеева З.В. - В кн.: Геохимия осадочных
пород и прогноз полезных ископаемых. К., Наук. думка, 1978, с.146-151.

Моделировалось минералообразование в условиях аэробной и микроаэрофильной среды. Во всех случаях искусственно культивировалось сообщество микроорганизмов, типичных для почв и илистых грунтов пресных водоемов семигумидных климатических зон. Контроль минеральных новообразований осуществлялся оптическим, химическим и рентгеновским методами. В аэробных условиях получен микроглобулярный кальцит. В условиях микроаэрофильной среды генерировался метастабильный железисто-магнезиальный карбонат и оликатная фаза типа хлорита. Данные по изотопному составу новообразованных минералов свидетельствуют о том, что источником карбонатного иона была углекислота метаболического происхождения.

Список лит.: 5 назв.

Характерные особенности девонского литогенеза северо-западной части
Днепровско-Донецкой впадины, Ильяхина А.В. - В кн.: Геохимия осадочных
пород и прогноз полезных ископаемых. К., Наук. думка, 1978, с.151-159.

Девонский этап формирования Днепровско-Донецкой впадины имел две различных по времени и условиям стадии. Первая стадия (I и II ритмы) относительно спокойного и медленного прогибания территории характеризуется формированием осадков небольшой мощности и значительной протяженности. Широкое распространение получил комплекс прибрежно-морских фаций с преобладанием пляжевых и озерных отложений. Обстановка для формирования ловушек стратиграфического и литологического типа была благоприятной. Вторая стадия (III и IV ритмы) интенсивного перемещения блоков сопровождалась разрывными нарушениями и активной вулканической деятельностью. Одновременно в узких локальных бассейнах происходило соленакопление. Формирование ловушек нефти и газа предполагается на крыльях соляных валобразных поднятий. С надсолевыми красноцветными отложениями данковского горизонта (V ритм) могут быть связаны комбинированные типы ловушек.

Ил. 2. Табл. 2.

УДК 551.491.8.+549.01

Участие поровых растворов в аутигенном минералообразовании. Колодий Б.В., Ригун М.Б., Сиван Т.П. - В кн.: Геохимия осадочных пород и прогноз полезных ископаемых. К., Наук. думка, 1978, с.159-167.

Исследовались глинистые породы майкопа и мел-эоценовые пелитолиты Равнинного Крыма и Причерноморья в процессе отжатия поровых растворов при нагрузке (средней) 151-602 кг/см². В процессе эксперимента отмечаются в основном текстурно-структурные преобразования пород и их уплотнение.

Ил. 2. Табл. 1. Список лит.: 6 назв.

УДК 552.5

К литологии верхнемиоцен-плиоценовых отложений Нижнего Днепра. Рыбалко С.И. - В кн.: Геохимия осадочных пород и прогноз полезных ископаемых. К., Наук. думка, 1978, с.167-172.

Детальное литолого-геохимическое исследование третичных отложений Нижнего Днепра, а также результаты буровых работ НИС "Геохимик" в северо-западной части Черного моря, проведенных в период 1973-1975 гг., позволили несколько по-иному трактовать геологические события этого времени и уточнить контуры Азово-Черноморской железорудной киммерийской провинции.

Ил. 3. Табл. 1. Список лит.: 6 назв.

УДК 551.3.051+552.5:551.735/736(477)

Эволюция позднепалеозойского осадконакопления в Днепровско-Донецкой впадине. Ярых О.Ф. - В кн.: Геохимия осадочных пород и прогноз полезных ископаемых. К., Наук. думка, 1978, с.172-178.

Эволюция накопления позднепалеозойских отложений в Днепровско-Донецкой впадине характеризуется вертикальной последовательностью осадочных формаций. Дан детальный анализ особенностей трансформации седиментационных ритмов и сравнительный анализ аутигенных минералообразований в различных литолого-фациальных комплексах, закономерно сменяющих друг друга: угленосном, красноцветном песчано-алеврито-глинистом, пестроцветном молассовом и сероцветном карбонатно-песчаном. Установлено закономерное изменение состава аутигенных минералообразований в профиле донецкого палеозоя. При этом ряд аутигенных минералов количественно нарастает с возрастом вмещающих отложений, а затем сменяется целой группой минералов иного состава. Их состав определялся составом компонентов, приносимых в аккумуляционный бассейн с суши, а также фациальными условиями осадконакопления.

Ил. 3. Список лит.: 5 назв.

УДК: 552.12(477)

Минералы кремнезема как индикаторы зоны раннего катагенеза. Сенниковский В.Н. - В кн.: Геохимия осадочных пород и прогноз полезных ископаемых. К., Наук. думка, 1978, с.178-185.

В составе платформенных образований мезокайнозоя Восточно-Европейской платформы и Предкарпатского прогиба установлены такие аутигенные минералы кремнезема, как рентгеноаморфный опал, опал-кристобалит, низкотемпературный кристобалит и кварц. Прослежено их распределение в пространстве и во времени в отложениях позднего фанерозоя и предложено рассматривать эти формы SiO₂ как минералы-индикаторы отложений зоны раннего катагенеза. Выделены опаловая, кристобалитовая и кварц-халцедоновая глубинные зоны и определены периоды существования отдельных метастабильных фаз SiO₂ в осадочном чехле (платформенные условия).

Список лит.: 13 назв.

УДК 556+552.14:558.068.2

Гидрохимические условия литогенеза и осадочного гудрообразования.
Станкевич Е.Ф., Баталин Ю.В. - В кн.: Геохимия осадочных пород и прогнозов полезных ископаемых. К., Наук. думка, 1978, с.185-193.

Гидрохимический тип водоемов, в которых происходит накопление осадков, определяет парagenез аутигенных, седиментогенных, особенно эвапоритовых минералов и комплексов приуроченных к ним полезных ископаемых. Миграционная способность элементов также зависит от гидрохимических особенностей среды миграции. Катагенез и метагенез происходит на фоне постоянного взаимодействия твердой и жидкой фаз и последовательного изменения химического состава и типа воды, насыщающей осадочные породы.

Табл. 2. Список лит.: 20 назв.

УДК 552.578.8:553.981/582.061.4

О возможности использования рассеянного органического вещества при выделении коллекторов нефти. Бооровник М.Д. - В кн.: Геохимия осадочных пород и прогнозов полезных ископаемых. К., Наук. думка, 1978, с.194-197.

Указывается, что бедные фаунистическими остатками флишевые отложения в Карпатской нефтегазоносной области можно стратифицировать и коррелировать с помощью петрографического метода исследования, основанного на использовании различия заключенного в этих породах рассеянного органического вещества (РОВ).

Существует связь между нефтегазоносностью отложений и петрографическими типами заключенного в них РОВ. Используя эти различия, при бурении скважин можно выделять перспективные на нефть и газ горизонты и рекомендовать их для промышленного опробования, что повысит эффективность геологоразведочных работ.

УДК 551.3:551.734.5(477.5)

Ритмичность и распространение формаций девона Днепровско-Донецкой впадины. Галабуца Н.И., Доленко Г.Н., Сухорский Р.Ф., Фещенко Н.И. - В кн.: Геохимия осадочных пород и прогнозов полезных ископаемых. К., Наук. думка, 1978, с.197-205.

Рассмотрены состав, ритмичность, распространение и условия образования среднедевонско-франковского и фаменского рядов формаций. Для формаций нижнего ряда, распространенных во всех тектонических зонах грабена, характерно четко выраженное ритмичное строение. В формациях верхнего ряда, развитых менее широко и тяготеющих к приосевой части грабена, ритмичность выражена нечетко.

Выделенные ряды формаций соответствуют двум трансгрессивно-регрессивным этапам в развитии региона: среднедевонско-франковому и фаменскому.
Ил. 1. Список лит.: 5 назв.

УДК 552.144/552.16:551.734(477.5)

Мультипликативные средние геохимических элементов в отложениях надсолевого девона Припятского прогиба. Григорович В.В. - В кн.: Геохимия осадочных пород и прогнозов полезных ископаемых. К., Наук. думка, 1978, с.206-210.

В статье рассматривается методика расчета мультипликативных показателей химических элементов группы цветных металлов (свинец x цинк x x медь x кобальт x никель x молибден x барий) в отложениях средней субформации надсолевого девона. Делается вывод о целесообразности применения описанного метода для выявления низкоконтрастных аномальных содержания элементов группы цветных металлов, которые другими геохимическими методами исследований не устанавливаются.

Ил. 1. Список лит.: 3 назв.

УДК 553.98:551.76(477)

Катагенез отложений верхнего мезозоя Скибовой вонн Карпат и проблемы нефтетазонности (на примере изучения сверхглубокой скважины I-Шевченко). Дистрянов В.М., Григорчук Л.В., Николаевко И.А. - В кн.: Геохимия осадочных пород и прогнозы полезных ископаемых. К., Наук. думка, 1978, с.210-218.

Анализ кернового материала сверхглубокой скважины I-Шевченко показал, что на значительных глубинах, свыше 5000 м, в отложениях нижнего мела Скибовой вонн возможно наличие газо-нефтяных коллекторов, о чем свидетельствуют проявления нефти в ходе бурения, а также величины пористости для определенных литологических толщ с преимущественно кварцевым составом. Отмечено значительное содержание нефтяных битумов растворимого ряда в кварцевых жалах, заполняющих трещины во вмещающей породе и оолитах.

УДК 552.52:549:553.5(477.54)

Некоторые особенности морфологии и количественных концентраций органического вещества в глинах северного крыла ДДв. Маслов А.А. - В кн.: Геохимия осадочных пород и прогнозы полезных ископаемых. К., Наук. думка, 1978, с.214-216.

Изучены характер и формы размещения органического вещества в смешанных континентально-осадочных комплексах, в частности содержание в них органического углерода (C_{org}). В глинистых осадках верхнеэоцен-четвертичного возраста северного крыла ДДв обнаружено гумусовое и сапропелевое ОВ. В пределах четвертичной толши максимальное среднее содержание C_{org} приурочено к буровато-коричневым глинам в горизонту погребенных почв, а минимальное - к красно-бурым глинам. Установлена закономерность: C_{org} в глинистых отложениях района коррелируется со степенью карбонатности пород, последовательно снижаясь с возрастанием в них роли CaO . Наблюдается прямая зависимость содержания C_{org} от гранулометрического состава глин. Делается вывод о целесообразности искусственного обогащения сырья органическими добавками, а также о более обоснованной оценке качества керамзита по данным вещественного состава исходных пород.

Список лит.: 5 назв.

УДК 552.144/552.16:551.734(477.5)

Геолого-генетические условия образования серы и перспективы поисков серных месторождений в Предкарпатье. Саксеев Г.Т. - В кн.: Геохимия осадочных пород и прогнозы полезных ископаемых. К., Наук. думка, 1978, с.216-224.

Образование серных месторождений по гипсоангидратам осуществлялось метасоматически в тектонически подвижной полосе отчленения западной окраины Восточно-Европейской платформы с Внешней зоной Предкарпатского прогиба. Восстановление сульфатов до серы и карбонатов совершалось под плотным акранирующим покровом раннеэоценовских отложений в водной среде в зоне смешения сульфатных вод с глубинными "нефтяными" водами в сопряжении биогенного углерода, глубинного и экзогенного сероводорода, для чего подводными каналами являлись глубинный (Предкарпатский) разлом и сопроводжающие его нарушения. На базе геолого-генетических условий образования серы и закономерностей размещения серных месторождений обосновывается многолетняя перспектива поисков серы во Внешней зоне прогиба, припикающей (через Предкарпатский сброс) к западной окраине Восточно-Европейской платформы.

Ил. 2. Список лит.: 9 назв.

УДК [(550.84:553.98): 551.243.8] (477)

Потенциальные возможности открытия залежей нефти и газа в фундаменте Днепровско-Донецкой впадины на основе геолого-геохимических исследований. Шевченко А.Ф., Ключко В.П., Варичев С.А., Муравейник Ю.А., Лушпей М.И. - В кн.: Геохимия осадочных пород и прогноз полезных ископаемых. К., Наук. думка, 1978, с.224-230.

Приведен анализ тектонического строения Днепровско-Донецкой впадины и ее сортовых частей. Показана принципиальная возможность наличия трещиноватых коллекторов нефти и газа в породах докембрийского фундамента, обусловленных воздействием тектоники. Приведена геолого-геохимическая характеристика проявлений нефти и газа в породах фундамента. Для решения проблемы нефтегазоносности пород докембрийского фундамента намечается комплекс научно-исследовательских, геолого-геофизических и поисково-разведочных работ, предлагаются конкретные участки для заложения скважин.

Табл. 2. Список лит.: 7 назв.

УДК 550.84: [553.434:551.736.1] (477.61/.62)

Геохимические критерии поисков стратифицированных медных руд типа медистых сланцев (мансфельдский тип) в нижнепермских отложениях Донбасса. Эдельман А.М., Грабянская Н.Н., Грабянский В.В. - В кн.: Геохимия осадочных пород и прогноз полезных ископаемых. К., Наук. думка, 1978, с. 230-236.

Описаны результаты изучения геохимии нижнепермских меденосных отложений Донбасса.

Делается вывод, что геохимическими критериями поисков стратифицированных медных руд в Донбассе могут служить закономерности распределения в породах как рудных элементов и их спутников (меди, свинца, цинка и др.), так и тех элементов, их форм и окислов (рассеянного карбонатного материала, сульфатов, органического углерода, форм железа и др.), которые являются индикаторами условий осадкообразования. Подробно рассматриваются критерии поисков руд типа медистых сланцев (мансфельдский тип).

Использование комплекса критериев позволило предсказать и затем выявить новое рудопроявление меди, а также расширить перспективы ряда ранее известных рудопроявлений.

Ил. 2. Список лит.: 10 назв.

Груб. 80 коп.

2689

„ НАУКОВА ДУМКА “