

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

Е. Н. БОРИСЕНКО

ГЕОХИМИЯ
ГЛЕЕВОГО КАТАГЕНЕЗА
В ПОРОДАХ
КРАСНОЦВЕТНОЙ
ФОРМАЦИИ



ИЗДАТЕЛЬСТВО · НАУКА ·

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
ИНСТИТУТ ГЕОЛОГИИ РУДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ,
ПЕТРОГРАФИИ, МИНЕРАЛОГИИ И ГЕОХИМИИ

Е.Н. БОРИСЕНКО

ГЕОХИМИЯ
ГЛЕЕВОГО КАТАГЕНЕЗА
В ПОРОДАХ
КРАСНОЦВЕТНОЙ
ФОРМАЦИИ



ИЗДАТЕЛЬСТВО • НАУКА •

МОСКВА 1980

Российская
Библиотечная
Система

Борисенко Е.Н. Геохимия глеевого катагенеза в породах красноцветной формации. М.: Наука, 1980.

Книга посвящена детальному изучению геохимических изменений в породах красноцветной формации в результате воздействия бескислородных и бессероводородных подземных вод (глеевого катагенеза). Впервые показано региональное распространение в красноцветной формации этого процесса и сходство его физико-химических проявлений с современным оглеением в почвах и грунтах. Приведены данные, доказывающие позднедиагенетический или раннеэпигенетический характер этого процесса. Разработана морфологическая классификация его проявлений. Изучение соотношений оглеения с рудообразованием типа медистых песчаников показало, что глеевый катагенез на этих месторождениях — дорудный процесс.

Табл. 45, ил. 37, библи. 202 назв.

Ответственный редактор
доктор геолого-минералогических наук,
профессор А.И. ПЕРЕЛЬМАН

Елена Николаевна Борисенко

ГЕОХИМИЯ ГЛЕЕВОГО КАТАГЕНЕЗА В ПОРОДАХ КРАСНОЦВЕТНОЙ ФОРМАЦИИ

*Утверждено к печати Институтом геологии рудных месторождений,
петрографии, минералогии и геохимии*

Редактор *Н.И. Тарасова*. Редактор издательства *Н.В. Знаменская*
Художественный редактор *С.А. Литвак*. Технический редактор *Н.М. Бурова*

ИБ № 17205

Подписано к печати 13.06.80. Т — 08564. Формат 60 x 90 1/16. Бумага офсетная № 1
Печать офсетная. Усл.печ.л. 10.3. Уч.-изд.л. 11,0. Тираж 600 экз. Тип. зак. 1313
Цена 1р. 70 к.

Издательство "Наука", 117864 ГСП-7, Москва В-485, Профсоюзная ул., д. 90
Ордена Трудового Красного Знамени 1-я типография издательства "Наука",
199034, Ленинград, В-34, 9-я линия, 12

Монография Е.Н.Борисенко основана на результатах ее многолетних исследований в Отделе геохимии ИГЕМ АН СССР (в настоящее время – Отдел геохимии рудных месторождений).

Отдел геохимии был организован членом-корреспондентом АН СССР А.А.Сауковым, который основное внимание уделял исследованиям геохимии природных процессов (процессов миграции). В этой большой многолетней и коллективной работе принимал участие и автор данной монографии. Объектом изучения были гипергенные процессы, которые, согласно А.Е. Ферсману и А.А. Саукову трактуются как совокупность процессов, протекающих при температурах и давлениях, близких к условиям земной поверхности. Гипергенные процессы, следовательно, противопоставляются гипогенным, протекающим при высоких давлениях и температурах (гидротермальные, магматические и метаморфические процессы).

Изучение различных гипергенных систем привело нас к выводу, что их главнейшими геохимическими параметрами служат окислительно-восстановительные условия. При этом отчетливо выделились три основные обстановки гипергенеза: одна окислительная и две восстановительных. В геохимии широкое распространение получило представление, что различия в пределах восстановительной обстановки связаны преимущественно с величиной окислительно-восстановительного потенциала (E_h). Это позволило выделить слабовосстановительные, резковосстановительные, окислительно-восстановительные и прочие условия. Анализируя имеющиеся данные мы пришли к выводу, что в пределах восстановительной обстановки, главные геохимические различия среды связаны не с величиной E_h , а с природой восстановителя. Так, возникло представление о двух принципиально различных геохимических типах восстановительной среды: сероводородной и бессероводородной (глеевой). До недавнего времени наиболее детально была изучена сероводородная среда, преимущественно в связи с огромным практическим значением сульфидных руд. В некоторых трудах понятия "восстановительная" и "сероводородная среда" считались почти синонимами. Глеевые процессы детально изучались только в почвоведении и грунтоведении.

Работы, выполненные в Отделе геохимии, установили чрезвычайно широкое распространение глеевой среды, в частности, она оказалась господствующей в подземных водах.

В геохимическом отношении глеевая среда во многом противоположна сероводородной: если последняя неблагоприятна для миграции большинства халькофильных и сидерофильных металлов, образующих труднорастворимые сульфиды, то глеевая среда, напротив, в ряде случаев оказалась чрезвычайно благоприятной для миграции металлов, в том числе таких считавшихся сравнительно малоподвижными, как золото. В итоге выявилась огромная геохимическая роль глеевых процессов в земной коре, их важность для решения многих практических вопросов, связанных с минеральным сырьем, охраной окружающей среды, строительством и т.д. Вместе с тем изучению оглеения в земной коре ранее почти не уделялось внимания, оно было лишь объектом попутных исследований, а не самостоятельной научной проблемой. В связи с этим наша группа главное внимание сосредоточила именно на глеевых процессах гипергенеза. С точки зрения методической исключительно благоприятным объектом для изучения эпигенетического оглеения послужила красноцветная формация. Общие геохимические особенности оглеения красноцветов были установлены в наших работах к середине 60-х годов. Они были основаны на изучении оглеения красноцветов Русской платформы, Средней Азии, Казахстана, Кавказа, Сибири и Монголии. Результаты этих работ опубликованы в ряде книг и статей.

Выяснение общих геохимических особенностей оглеения позволило поставить перед автором данной книги новую задачу – изучение морфологии оглеения в красноцветах, поведения микроэлементов в этом процессе, установление характерных для него геохимических барьеров и роли в рудообразовании. В результате весьма детальных исследований на Русской платформе, в Предуральском прогибе, Средней Азии и Казахстане Е.Н. Борисенко собрала большой фактический материал, который позволил ей успешно решить поставленные задачи.

А.И. Перельман

ВВЕДЕНИЕ

С породами красноцветной формации пространственно и генетически связаны осадочные месторождения меди, урана, хрома, свинца. Многие исследователи (В.С. Домарев [62], Ю.В. Богданов, [19, 20], В.И. и В.М. Поповы [126, 128], Д.Г. Сапожников [147], А.И. Перельман [116], В.Н. Холодов [175] и другие) считают, что источником металла при формировании этих месторождений служила сама красноцветная толща. Первоначальное накопление металлов в ней могло быть рассеянным и незначительным, но последующие процессы, обуславливавшие перераспределение вещества, могли создать промышленные концентрации рудных компонентов. Особенно большая роль в перераспределении вещества отводится деятельности подземных вод — катагенезу. Понятие о катагенезе, как о процессе, обуславливающим изменения в породах земной коры под воздействием подземных вод в условиях низких температуры и давления, было введено А.Е. Ферсманом [174] и в дальнейшем развито и широко использовано А.И. Перельманом [113–121]. Под катагенезом понимается совокупность изменений, вызываемых в горных породах подземными водами зоны гипергенеза. В связи с этим возникла необходимость изучения геохимических особенностей катагенеза в породах красноцветной формации и изменений, произошедших в них под воздействием подземных вод. Одним из наиболее распространенных видов катагенеза в породах красноцветной формации является глеевый катагенез, изучению которого и посвящается данная работа.

В красноцветных толщах пород на фоне преобладающей красной окраски разных оттенков иногда встречаются прослои и пятна голубоватого, зеленоватого, сизого и светло-серого цвета, что придает толще яркий пестрый вид.

Исследователи этих пород давно искали причину пестроты их окраски [132, 136, 137], [166], [173, 174]. Красная окраска объяснялась своеобразием климата эпохи отложения красноцветов, когда чередование влажных и засушливых сезонов в области сноса способствовало выносу большого количества красноцветного материала [179], [143], [122], [36].

По одной из гипотез окраска пород красноцветной формации считается сингенетичной, пестрота ее объясняется периодически меняющимися геохимическими условиями в области осадконакопления [17, 18]. Красные породы образовывались в окислительной обстановке,

зеленовато- и голубовато-серые - в восстановительной. Но наряду с этой гипотезой уже давно существует гипотеза вторичного происхождения зеленовато-серой окраски пород в красноцветной толще. А.Е.Ферсман еще в начале двадцатого века, изучая пестроцветную толщу верхней перми Русской платформы, предположил, что серая и зеленовато-серая окраска пород этой толщи является вторичной, произошедшей из красно-бурой. Он обнаружил меньшее содержание железа в серых и сине-зеленых прослойках по сравнению с красными и красно-бурыми. Агентом, воздействовавшим на красноцветные породы и приведшим к изменению их окраски, А.Е.Ферсман считал талые воды ледника, покрывавшего некогда эти породы

И.В.Попов [130, 131], изучавший текстурные особенности пестроцветных толщ карбона и верхней перми Русской платформы и мезозоя Средней Азии, также пришел к выводу, что зеленовато-серая окраска пород в этих толщах вторичная. Однако, он считал, что процесс и результаты изменения красноцветных пород более сложные, чем это предполагал А.Е.Ферсман и не связаны с действием ледниковых вод. По его мнению изменение окраски пород из красной в серо-зеленую происходило в связи с движением растворов по путям облегченной фильтрации в породе (песчаные прослойки и трещины). Изменения захватывали и непроницаемые породы на некоторую глубину от "граничных поверхностей", куда, как считает И.В.Попов, проникали растворы из песчаных прослоев.

В.И.Данчев [53] описал пятнистость верхнепермских красноцветных песчаников Поволжья на границе их с известково-глинистыми породами. Зеленовато-серые и зеленовато-желтые пятна и полосы в песчаниках обусловлены, по его мнению, процессом восстановления бурых окислов железа в присутствии органического вещества (углисто-сажистые включения в песчаниках).

А.Н.Гейслер [47] при изучении серых и зеленовато-серых пятен в образцах красноцветных пород нижней перми Донбасса пришел к выводу, что светло-серая разных оттенков окраска в красноцветных породах имеет вторичное происхождение, и что она образовалась в результате восстановления и частичного выноса железа бескислородными водами. А.И.Перельман [113-115] назвал этот процесс глеевым катагенезом. Он впервые обратил внимание на то, что процесс изменения окраски пород в красноцветной формации, связанный с восстановлением и частичным выносом железа, по своему характеру аналогичен оглеению, протекающему в современных четвертичных отложениях и почвах, где он хорошо изучен, и предложил распространить этот термин на всю зону гипергенеза.

"Оглеение" как научный термин для обозначения процесса, приводящего к изменению окраски пород, был предложен академиком Г.Н.Высоцким в 1905 г. [41]. Это слово происходит от украинского слова "глей", означающего сизую глину со дна болот и озер. Долгое время процессы оглеения изучались только в почвоведении

и грунтоведении. В 1959–1961 гг. А.И. Перельманом [113–115] было показано широкое распространение глеевых процессов в земной коре и введено в геохимию понятие "глеевая обстановка".

Для понимания процессов глеевого катагенеза большое значение имеют общие представления об окислительно–восстановительных процессах в земной коре, основы которых были изложены в трудах В.И.Вернадского, А.Е.Ферсмана, В.М.Гольдшмидта, Б.Б.Полынова и в дальнейшем развиты в работах А.А.Саукова [151, 152], Н.М.Страхова [163–165], В.В.Щербины [195, 196]; А.М.Овчинникова, В.М.Латимера [92], Р.М.Гаррелса и Ч.Л. Крайста [46], Л.Г.М.Баас Баеккинга [10], А.В.Шербакова [188–191], К.Краускопфа [87], А.К.Лисицына [93–95], А.И.Германова и В.П.Лангелеева [48], С.Л.Шварцева [185] и других.

Большую важность для понимания современного оглеения и процессов современного минералообразования имеют работы Ф.В.Чухрова [181–184], К.В.Веригиной [37, 38], В.В.Добровольского [57–60], Н.Н.Матиняна [103], Е.И.Парфеновой и Е.А.Яриловой [112], И.П.Сердобольского [154], К.И. и В.К.Лукашевых [97], В.В.Поликарпочкина [124] и других.

Исследованиями А.И. Перельмана [113–122], С.Г. Батулина [14, 15], Е.Н.Борисенко [22–30], О.И.Зеленовой с соавторами [72–74], И.С.Данилина [52], А.Е.Лукина [98], В.П.Феоктистова и Л.Е.Крамаренко [173], Л.Д.Кудериной [89] и других было показано, что глеевый катагенез широко распространен в осадочных породах и особенно в красноцветной формации.

Изучение текстурной приуроченности голубовато– и зеленоватосерых, сизых и белесых горизонтов в красноцветной толще к водопроницаемым породам убеждало во вторичном происхождении их окраски из первоначальной красно–бурой. Сизые, голубоватые, зеленоватые, белесые горизонты в толще красноцветных пород А.И. Перельман назвал оглеенными горизонтами, а водопроницаемые породы, к которым они приурочены – былыми водоносными горизонтами.

Породы, измененные глеевым катагенезом, фиксируются в разрезе красноцветных толщ в виде слоев и частей слоев голубовато– и зеленовато–серого цвета. К серым (оглеенным) горизонтам в толще красноцветных пород приурочены месторождения и рудопроявления медистых песчаников.

В однообразноокрашенных красноцветных толщах оруденение отсутствует. Это позволяет предполагать определенную роль глеевого катагенеза в экзогенном рудообразовании и обуславливает необходимость его изучения.

В Институте геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии (ИГЕМ) АН СССР в течение многих лет под руководством проф. А.И.Перельмана проводятся работы по изучению глеевого катагенеза в земной коре. Исследования, выполненные автором, являются одним из разделов этих работ.

Геохимия макроэлементов (Fe, Mn, Ca и др.) в процессе оглеения достаточно полно освещена предыдущими исследователями. Что касается геохимии микроэлементов, то она пока не изучена, в то время как этот вопрос представляет научный и практический интерес как при решении вопросов генезиса рудных месторождений, так и при разработке эффективных методов их поисков. Исследование геохимии микроэлементов в процессе глеевого катагенеза и является главной задачей настоящей работы. Для решения этого основного вопроса необходимо было уточнить масштабы проявления глеевого катагенеза в породах красноцветных формаций разного возраста, генезис и положение этих пород в геотектонических структурах, определить морфологические, физико-механические и геохимические особенности проявления глеевого катагенеза в этих породах.

Глеевый катагенез изучался нами в палеозойских отложениях Киргизского хребта, в пермо-карбонных отложениях Центрального Казахстана, в отложениях верхней перми и триаса Приуралья, Поволжья и Северного Казахстана, мела и палеогена хребтов Дарваз, Каратегин, Петра Первого в Памиро-Алае, в меловых отложениях Ферганы и хребта Кугитанг в Восточной Туркмении, в отложениях мела и палеогена Таджикской депрессии и в других районах.

Для выяснения геохимических особенностей глеевого катагенеза были выбраны три района распространения красноцветных пород: район Южной Ферганы с практически безрудными нижнемеловыми отложениями, район Приуралья и Поволжья с непромышленным медным оруденением в верхнепермских континентальных отложениях и район медного месторождения Джезказган в Центральном Казахстане, приуроченного к каменноугольным отложениям.

В основу изучения морфологических особенностей проявления глеевого катагенеза были положены полевые наблюдения, изучение литологии красноцветных и оглеенных пород, условий их залегания, внутриформационных деформаций и тектонических нарушений в красноцветных толщах.

Изучение физико-механических и геохимических особенностей глеевого катагенеза производилось путем сравнения сопряженных пар проб оглеенных и неоглеенных пород, отобранных в непосредственной близости друг от друга. Всего изучено более 3000 проб, из них 1000 пар проб сопряженных. Использовались химический, спектральный (количественный и приближенно-количественный), термический, гранулометрический, рентгенохимический анализы, а также анализы, полученные методами электронной микроскопии и инфракрасной спектроскопии. Кроме того, изучались прозрачные и полированные шлифы, определялась эффективная пористость и емкость поглощения оглеенных и неоглеенных пород. Методом фазового анализа определялись формы нахождения меди в красноцветных и оглеенных породах.

Результаты спектральных и химических анализов обрабатывались методами математической статистики.

В процессе работы автор неоднократно пользовался консультациями и советами кандидата геол.-мин. наук С.Г.Батулина, за что приносит ему глубокую благодарность. Автор искренне благодарен докторам геол.-мин. наук В.И.Данчеву, В.И.Рехарскому и Ю.Ю.Бугельскому, кандидатам геол.-мин. наук О.И.Зеленовой и И.А.Кондратьевой, В.В.Буркову, давшим ряд ценных советов, кандидату геол.-мин. наук И.Б.Никитиной, выполнившей большой объем работ по химическому определению металлов в породах и водах, ст. инженеру Н.А.Волоковых за помощь по техническому оформлению работы.

Особую признательность автор выражает научному руководителю, доктору геол.-мин. наук, профессору А.И.Перельману за постоянную помощь и внимание, оказанные при работе над рукописью.

НЕКОТОРЫЕ ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ
КРАСНОЦВЕТНОЙ ФОРМАЦИИ

ЛИТОЛОГО-ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ

Красноцветная формация широко распространена на всех материках земного шара и встречается в отложениях разного возраста от протерозоя до неогена включительно. На территории СССР она занимает значительные площади в центральных районах европейской части Союза (главное девонское поле), в Приуралье, Причерноморье, Казахстане, Средней Азии, Восточной Сибири, Закавказье. Возраст этих красноцветных отложений кембрийский, девонский, каменноугольный, пермский, триасовый, меловой, палеогеновый и неогеновый. Со многими из них связаны месторождения медистых песчаников. К областям распространения красноцветных толщ часто приурочены нефтяные и газовые залежи.

Одним из характерных признаков красноцветной формации, выделяющих ее среди других геологических образований, является ее преимущественно песчано-алевритово-глинистый состав с преобладающей красно-бурой и коричнево-красной окраской пород при резко подчиненном распространении серых, голубоватых и зеленоватых тонов окраски.

Специфическую окраску преимущественно красно-бурых тонов придают породам тонко диспергированные окислы и гидроокислы железа. Большинство исследователей считает, что образование минералов-красителей пород красноцветной формации происходит главным образом, в области сноса в красноцветной коре выветривания. Продукты этой коры выветривания, размываясь и поступая в зону осадконакопления, служат материалом для образования красноцветных толщ.

Красноцветная формация образуется в период превращения геосинклинальных зон в складчатые области, располагается в краевых частях платформ в непосредственной близости от области сноса - поднимающихся и интенсивно разрушающихся горных сооружений. Область осадконакопления красноцветов характеризуется слабой дифференциацией тектонических движений и равнинным или холмистым рельефом [164, 143]. Наиболее мощные красноцветные толщи образуются и в периоды, непосредственно следующие за эпохой интенсивного орогенеза и территориально всегда связаны с вновь возникающими горными сооружениями. Для красноцветной формации характерно слабое проявление вулканической деятельности.

Накопление красноцветных толщ происходило на аллювиальных равнинах, граничавших с зоной лагун и мелким морем и у подножья горных хребтов в мелководных заливах, лагунах, озерах, речных долинах и дельтах в условиях семиаридного или аридного климата при господстве в области сноса гумидного климата [163-165, 143, 122, 123, 2, 3].

Красноцветные отложения изученных районов, образовавшиеся как на приморских, так и на внутриконтинентальных равнинах, представлены обычно речными, дельтовыми, озерными, лагунными и прибрежно-морскими фациями. На приморских равнинах преимущественным распространением пользуются пойменные аллювиальные и дельтовые и несколько меньшим - озерные и лагунные фации. В красноцветных толщах, формировавшихся на межгорных равнинах у подножья горных хребтов, кроме того наблюдаются фации конусов выноса, осадки временных потоков и другие типы наземных накоплений.

Главным агентом переноса обильного обломочного материала из области сноса в область осадконакопления являлись реки и временные потоки. Для внутриконтинентальных равнин были характерны короткоживущие реки небольшой протяженности и быстрого течения, для приморских - реки значительной протяженности, блуждающие по аллювиальным равнинам и дробившиеся на множество русел. Такой способ переноса не способствовал хорошей сортировке терригенного материала.

Красноцветные отложения изученных районов, как правило, отличаются невыдержанностью петрографического состава и частой перемежаемостью литологически различных пород как в вертикальном, так и в горизонтальном направлении. Наибольшим распространением среди них пользуются песчано-глинистые породы: глины, глинистые алевролиты, мелко- и среднезернистые песчаники и песчанистые алевролиты с многочисленными трещинами усыхания, характерными для отложений районов с сухим и жарким климатом. Реже встречаются конгломераты, прослой известняков и гилса.

Для всех изученных красноцветных отложений характерна бедность органическими остатками как фауны, так и флоры. Это объясняется не бедностью красноцветных ландшафтов жизнью, а быстрым разложением органических остатков, благодаря избытку свободного кислорода в красноцветном осадке. Многократное переотложение терригенного материала водными потоками при транспортировке его к области осадконакопления красноцветов и жаркий климат также способствовали быстрому разрушению органических остатков. Последние представлены здесь обычно разрозненными костями наземных позвоночных, отдельными обломками окремнелой или карбонатизированной древесины, редкими гнездами и мелкими линзами растительного детрита.

Климатические условия эпохи образования красноцветов обусловили неравномерное содержание в них растворимых соединений: карбонатов (кальцита и доломита), солей и гипса. При изменении условий осадконакопления от семиаридных до экстрааридных в красноцветных

отложениях последовательно увеличивается количество этих соединений.

В связи с этим выделяются следующие разновидности красцветов:

- 1) бескарбонатные, не содержащие растворимых солей;
- 2) карбонатные, содержащие кальцит и доломит;
- 3) загипсованные и засоленные, содержащие помимо карбонатов гипс и легкорастворимые соли [122].

Бескарбонатные красцветы образовались в семиаридном климате в периоды достаточного увлажнения с хорошим промывным режимом, карбонатные – в семиаридных условиях с преобладанием засушливых сезонов, загипсованные и засоленные – в экстрааридных условиях.

Широкое развитие в карбонатных красцветах доломитизации свидетельствует о содовом характере вод в областях осадконакопления. О широком распространении содовых вод в эпохи отложения красцветных толщ свидетельствуют находки термонатрита – $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, минерала характерного для содовых озер. Термонатрит встречается в красцветных отложениях разного возраста и разных районов. А.А.Апродова [4] обнаружила этот минерал в верхнепермских красцветах Приуралья, С.М.Юсупова [200] – в неогеновых красцветах Таджикской депрессии. Наиболее благоприятными для формирования содовых вод являются семиаридные условия.

В условиях гумидного климата минерализация вод обычно мала и специфические качества содовых вод (высокое значение pH, высокое содержание Na^+ и HCO_3^-) здесь не проявляются. Экстрааридные условия также не благоприятны для формирования содовых вод, так как значительное увеличение минерализации за счет испарения может привести к их метаморфизму.

Таблица 1

Содержание микроэлементов в неизмененных красно-бурых и оглеенных породах

Регион, возраст пород, количество проб	Порода	Изменение породы	Cu	Pb	Ni	Co
Средняя Азия K ₁ (380)	Алевролиты	оглеенные	0,93	0,60	0,61	0,45
		красно-бурые	1,13	0,85	0,72	0,60
	Песчаники	оглеенные	1,13	0,56	0,52	0,50
		красно-бурые	0,75	0,78	0,56	0,30
Приуралье P ₂ (500)	Алевролиты	оглеенные	0,93	0,30	1,10	1,20
		красно-бурые	1,19	0,40	1,30	1,40
	Песчаники	оглеенные	1,10	0,31	1,12	1,00
		красно-бурые	0,95	0,40	1,35	1,30
Центральный Казахстан C ₂ -P ₁ (300)	Алевролиты	оглеенные	0,72	0,36	0,36	0,25
		красно-бурые	1,5	0,53	0,34	0,22
	Песчаники	оглеенные	3,0	0,44	0,31	0,34
		красно-бурые	1,5	0,85	0,36	0,28

Таким образом, тектонические и климатические условия эпохи формирования красцветных отложений обусловили следующие их особенности: специфическую красно-бурую окраску, плохую сортировку терригенного материала, частую перемежаемость пород различного литологического состава в горизонтальном и вертикальном направлениях, невыдержанность петрографического состава, бедность органическим веществом, неравномерное содержание карбонатов и гипса, содовый состав поверхностных и подземных вод. Это, в свою очередь, повлияло на характер эпигенетических изменений, проявившихся в этих отложениях в зоне гипергенеза. Специфика эпигенетических изменений в породах красцветной формации, протекающих под воздействием подземных вод (катагенез) определяется прежде всего, содержанием в них растворимых соединений. По этому признаку можно выделить следующие виды катагенеза: бескарбонатный, карбонатный, соленосный и гипсовый [116]. В изученных красцветных толщах наибольшее распространение имеет карбонатный глеевый катагенез.

СОПРЯЖЕННОСТЬ С ОБЛАСТЬЮ СНОСА

Поскольку красцветные породы представляют собой непосредственно продукты разрушения пород области сноса, претерпевших лишь незначительную дифференциацию и переработку в процессе переноса и осадконакопления, то они отражают все основные металлогенетические особенности этих пород [96, 161, 162].

Микроэлементы в породах красцветной формации находятся, как правило, в рассеянном состоянии. Их средние содержания (табл. 1)

красцветной формации (в кларках концентрации – КК)

	Cr	V	Mo	Ga	Y	Zr	Sr	Sc	Ag
	0,90	0,72	0,58	0,40	1,20	0,50	1,33	0,55	2,6
	0,83	0,60	0,82	0,40	1,30	0,50	1,70	0,90	1,6
	1,05	0,76	0,48	0,40	1,60	0,41	2,10	0,67	2,4
	0,84	0,48	0,87	0,26	1,63	0,34	1,41	0,50	1,4
	2,16	1,91	0,37	0,36	0,75	0,28	0,32	2,2	1,4
	1,90	1,05	0,57	0,41	0,80	0,31	0,32	1,6	1,14
	4,20	2,10	0,40	0,37	0,95	0,36	0,50	1,58	1,14
	3,70	0,83	0,50	0,32	1,00	0,30	0,44	1,25	0,71
	0,78	0,96	0,42	0,60	1,45	0,50	-	0,72	1,40
	0,85	0,81	0,64	0,60	1,62	0,68	-	0,70	1,20
	0,98	0,92	0,34	0,54	2,41	0,63	-	0,83	2,58
	0,98	0,85	0,60	0,55	2,30	0,53	-	0,62	1,43

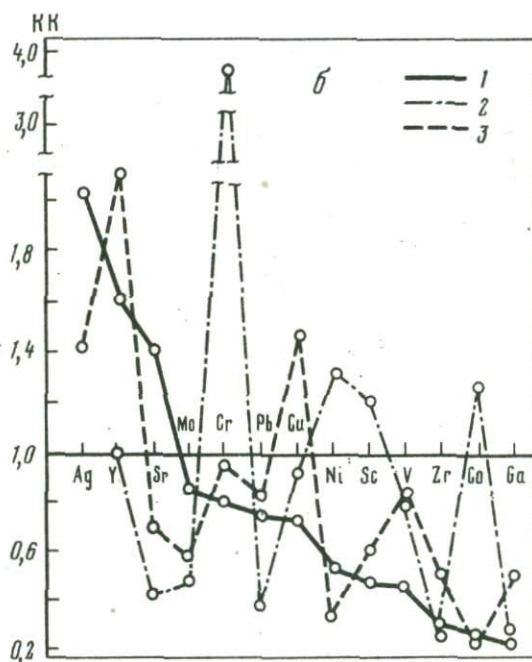
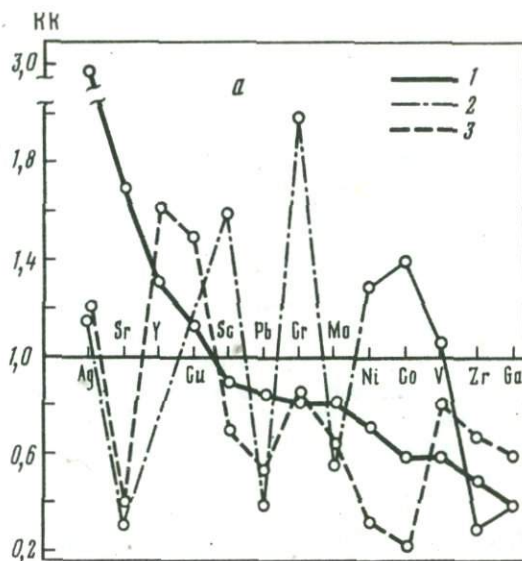


Рис. 1. Геохимические спектры содержаний (КК) микроэлементов в красноцветных породах

а - алевролиты, б - песчаники

1 - нижний мел Средней Азии, 2 - верхняя пермь Приуралья, 3 - пермо-карбон Центрального Казахстана

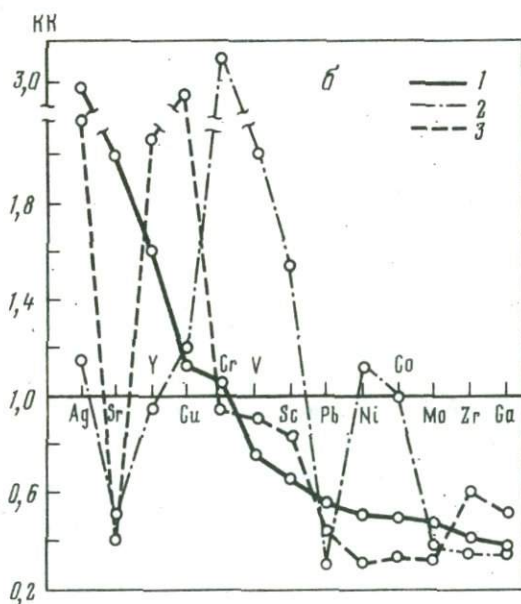
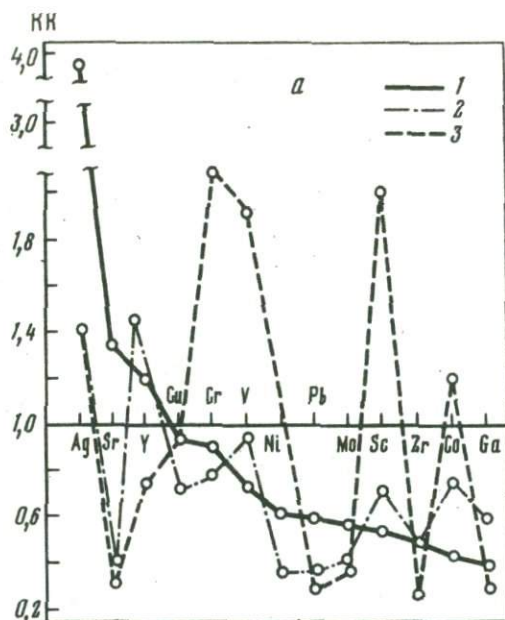


Рис. 2. Геохимические спектры содержаний (КК) микроэлементов в оглеенных породах:

а - алевролиты, *б* - песчаники

1 - нижний мел Средней Азии, 2 - верхняя пермь Приуралья,

3 - пермо-карбон Центрального Казахстана

либо значительно ниже кларка (Pb, Mo - в отложениях всех изученных районов; Co, Ni - в толщах пермо-карбона Центрального Казахстана, Zr, Ga - в верхнепермских красноцветах Приуралья и нижнего мела Средней Азии), либо приближаются к кларку (Cr, Ni - в нижнемеловых отложениях Средней Азии, Cr, V, Sc - в отложениях пермо-карбона Центрального Казахстана; Y - в верхней перми Приуралья).

Однако красноцветные породы отдельных районов различаются по содержанию микроэлементов. На фоне общих низких концентраций микроэлементов в каждой красноцветных толще выделяется свой комплекс элементов с относительно повышенным содержанием. Так, в красноцветных отложениях Средней Азии повышено по сравнению с другими районами содержание Sr, Ag, Y, Cu, в Приуралье - Cr, Ni, Co, V, Sc, в Центральном Казахстане - Y, Cu. Установлено, что нижний мел Центрального Казахстана отличается от красноцветов всех изученных районов несколько повышенным содержанием молибдена и свинца, т.е. каждый район имеет геохимическую специфику. Это хорошо видно на графиках геохимических спектров содержания микроэлементов в красноцветных породах, построенных по данным табл. 1 (рис. 1, 2). За фон приняты содержания микроэлементов в отложениях нижнего мела Средней Азии, выраженные в кларках концентрации (КК) и расположенные в порядке их убывания (кривая 1). Кривая 2 отражает содержание микроэлементов в красноцветах верхней перми Приуралья. Здесь резко выделяются пики Sc, Cr, Ni, Co, несколько меньше Cu и V. Кривая 3 характеризует содержание микроэлементов в отложениях среднего карбона - нижней перми Центрального Казахстана. Она отличается от кривой фона резким пиком Cu и несколько меньшим - Y, V, Zr.

Различия в распределении микроэлементов в красноцветных толщах отдельных районов объясняются разным составом пород областей сноса. На рис. 3 показаны кривые распределения микроэлементов в красноцветных и магматических породах разного состава (геохимические спектры). Сравнивая эти кривые, мы видим, что меловые красноцветные отложения Средней Азии и пермо-карбонные Центрального Казахстана имели, по-видимому, близкие по составу породы в областях сноса, так как кривые 1 и 2 имеют сходный характер, а верхнепермские красноцветы Приуралья, для которых областью сноса был Урал, по составу пород отличаются от Средней Азии и Центрального Казахстана.

Известно, что на Урале широко развиты основные и ультраосновные породы. Они занимают здесь 62,1% от общей площади распространения магматических пород [158-172]. Это обусловило значительно повышенные содержания в красноцветах Приуралья Cr, Co, Ni, Sc, V - характерных элементов основных и ультраосновных пород, что и отражает кривая 3 на рис. 4. Она располагается между кривыми 1 и 2. Максимальные содержания Sc, Cu, Ag, V, Mo, Sr в основных породах на кривой красноцветов погашены минимальным содержанием их в ультраосновных породах.

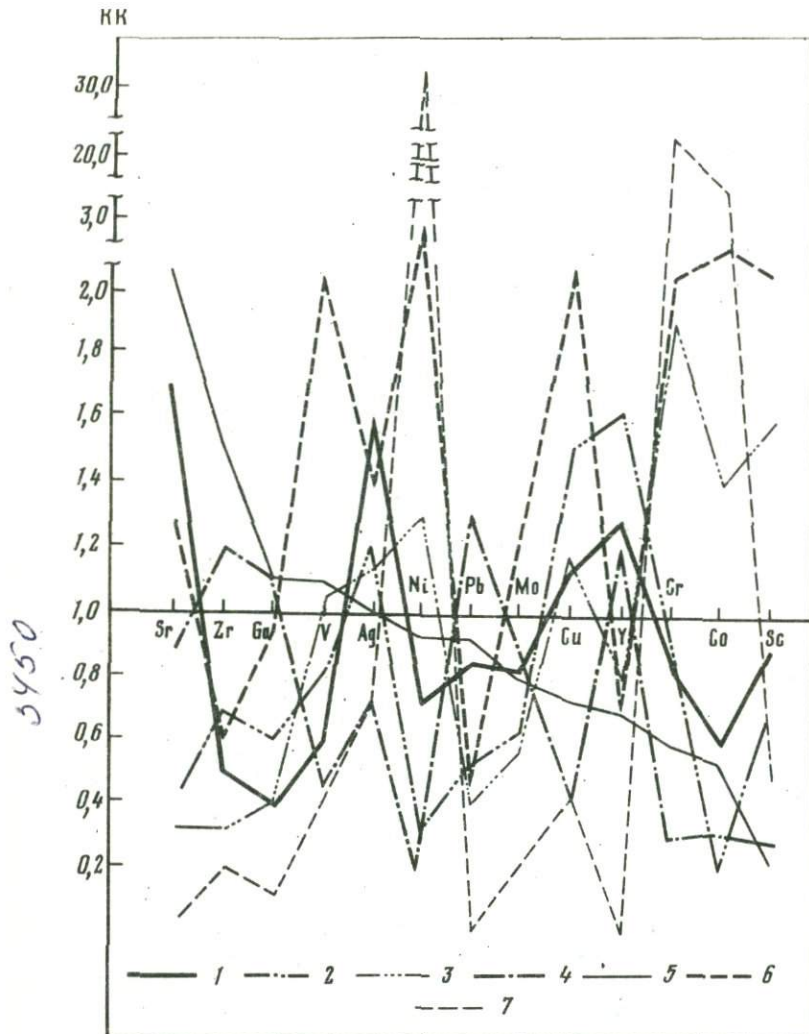


Рис. 3. Геохимические спектры содержаний (КК) микроэлементов в красноцветных и магматических породах

Красноцветные породы: 1 - нижний мел Средней Азии, 2 - пермо-карбон Центрального Казахстана, 3 - верхняя пермь Приуралья. Магматические породы: 4 - кислые, 5 - средние, 6 - основные, 7 - ультраосновные

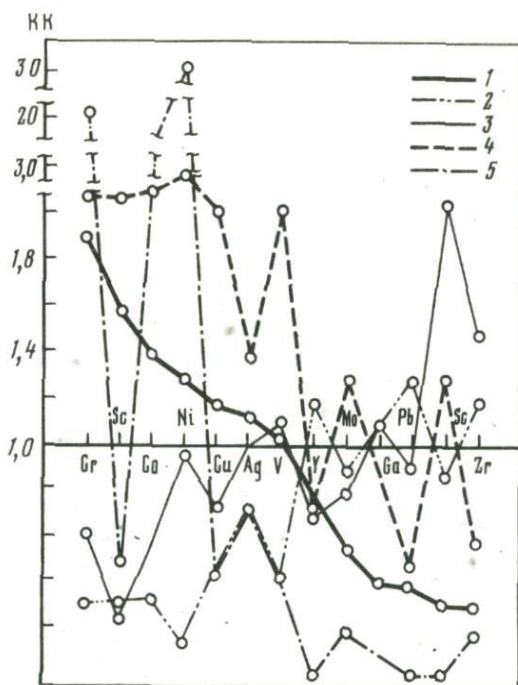


Рис. 4. Геохимические спектры содержаний (KK) микроэлементов в красноцветных и магматических породах

Красноцветные породы: 1 – верхняя пермь Приуралья. Магматические породы: 2 – кислые, 3 – средние, 4 – основные, 5 – ультраосновные

Для красноцветных толщ Казахстана и прилегающих к нему районов Средней Азии питающей провинцией служили выступы пород палеозойского складчатого фундамента, представленные главным образом интрузиями и **эффузиями** кислого состава, и древние осадочные толщи. Основные и ультраосновные породы имели ограниченное распространение. В Центральном Казахстане были широко развиты медьсодержащие порфиры. Для красноцветных пород, распространенных в южной части Средней Азии, областью сноса служили горные хребты Тянь-Шаня и Памиро-Алая. Здесь наблюдаются выходы магматических пород мезо-кайнозойского возраста. Главную массу их также составляют интрузии и **эффузии** кислого состава. Основные породы имеют резко подчиненное значение [158]. С кислыми **эффузивами** генетически связано полиметаллическое сульфидное оруденение колчеданного типа.

Таким образом, в формировании красноцветных толщ Средней Азии и Центрального Казахстана основную роль играли продукты разрушения кислых пород и связанных с ними полиметаллических место-

рождений. Содержания микроэлементов в красноцветных породах мела Средней Азии близки к содержанию их в породах кислого и среднего состава. Некоторое повышение содержания Sc, Cr, Co, V в красноцветных породах объясняется, по-видимому, присутствием в области сноса какого-то количества основных и древних осадочных пород, обогащенных этими элементами.

Спектр содержаний микроэлементов в красноцветных породах пермо-карбона Центрального Казахстана отличается от спектра содержаний их в кислых породах. Так Zr, Mo, Ga, Pb в них значительно меньше, чем в кислых породах, а Sc, V, Cr, Ag, Cu — больше. По-видимому, в формировании палеозойских красноцветов Центрального Казахстана принимал участие сложный комплекс пород — не только кислые эффузивы, но и частично породы основного состава и древние осадочные толщи, выполнявшие впадины складчатого фундамента. И.П.Дружинин [65] считает, например, что при формировании красноцветов джезказганской свиты областью сноса служила зеленокаменная полоса эвгеосинклинали Центрального Казахстана, которая по набору пород являлась достаточно близким аналогом зеленокаменной зоны Урала. А Д.Г.Сапожниковым [147, 148] на территории Центрального Казахстана установлена региональная зараженность медью средне- и верхнепалеозойских толщ, перекрывающих древние складчатые структуры.

Широкое распространение медьсодержащих пород в области сноса обусловило повышенное содержание меди в красноцветных отложениях Центрального Казахстана.

Как было показано на примере содержаний микроэлементов в красноцветных породах разных районов, металлогенические особенности области аккумуляции красноцветных пород обычно находятся в тесной геохимической зависимости с металлогеническими особенностями области сноса. Это справедливо для всех известных красноцветных формаций. Такова, например, связь медноколчеданных месторождений и меденосных пород Урала и верхнепермских медистых песчаников Приуралья, медьсодержащих порфиритов и палеозойских медистых песчаников Центрального Казахстана, гидротермальных медных месторождений Карамазара и неогеновых медистых песчаников Науката в Средней Азии и др.

Содержание других металлов в породах красноцветной формации также обусловлено металлогеническими особенностями области сноса. Например, в красноцветных отложениях Приуралья, образованных в значительной степени за счет разрушения основных и ультраосновных пород Урала и развитых на них кор выветривания, отмечается повышенное содержание V и Cr. В Пермской области с ними связано образование хромового минерала — волконскоита. В нижнепермских красноцветных отложениях Донбасса, геохимически связанных с медно-полиметаллическими месторождениями Украинского кристаллического щита помимо меди отмечается повышенное содержание свинца.

Однако известны районы, где, несмотря на благоприятные фациально-литологические условия, в красноцветах не обнаружено ру-

допроявлений меди и других металлов. Вероятно, областью сноса для них служили немеденосные породы – красноцветы девона северо-запада Русской платформы, перми и триаса средней Печоры, неогена Каракумов и многие другие.

Распределение меди в меденосных красноцветных толщах неравномерное. Содержание рассеянной меди в безрудных красноцветах, как правило, не превышает нескольких тысячных долей процента. Это подтверждается на примере красноцветных отложений Приуралья, Средней Азии, Казахстана и др.

В районах распространения медистых песчаников содержание меди в красноцветах достигает нескольких сотых, а иногда и десятых долей процента (табл. 2). Повышенное содержание меди в этих случаях не всегда непосредственно связано с медной минерализацией. В местах отбора проб, вошедших в табл. 2, видимых проявлений медной минерализации не наблюдалось.

Выше отмечалось, что все красноцветные толщи, включающие месторождения медистых песчаников, находятся в геохимической сопряженности с месторождениями и медепроявлениями области сноса. В последней наряду с безрудными породами были широко развиты меденосные коры и ореолы рассеяния с содержанием меди 0,03–0,6%. Красноцветы, формировавшиеся за счет размыва терригенного материала таких кор и ореолов, должны были быть обогащены медью. Однако не все красноцветные отложения, даже в толщах, находящихся в геохимической сопряженности с меденосной областью сноса, могут быть обогащены медью, так как только незначительная часть их могла образоваться за счет осаждения продуктов размыва ореолов рассеяния. Большая часть красноцветов формировалась за счет перетолжения немеденосных вмещающих пород и поэтому они характеризуются кларковым содержанием меди.

Таким образом, породы красноцветной формации в общем не обогащены рассеянной медью. Но на фоне этих безрудных красноцветов выделяются участки с заметно повышенным против кларка содержанием меди. К таким участкам часто приурочены месторождения и рудопроявления медистых песчаников. Из этого следует, что месторождения медистых песчаников, по-видимому, формируются только в красноцветных толщах, образовавшихся за счет продуктов разрушения меденосных пород области сноса. В таких толщах при благоприятных фациально-литологических условиях могут формироваться меденосные красноцветные отложения, дальнейшее перераспределение меди в которых в стадию катагенеза приводит к образованию эпигенетических месторождений медистых песчаников. В красноцветных толщах, образовавшихся за счет продуктов разрушения немеденосных пород, экзогенные месторождения и рудопроявления меди отсутствуют. Вероятно, для формирования месторождений и рудопоявлений типа "медистых песчаников" перераспределения кларковых содержаний меди в красноцветных породах было недостаточно [114, 122].

То же характерно, по-видимому, и для эпигенетических концентраций хрома в красноцветах. Так, на всей территории Приуралья хром

Таблица 2

Содержание меди в красноцветных породах в районах развития месторождений медистых песчаников (вес.%)

Порода	Место отбора проб	Число проб	Пределы колебаний		Среднее
			от	до	
Алевролиты	Приуралье,	25	0,006	0,031	0,011
Песчаники	ТатАССР	17	0,005	0,009	0,007
Алевролиты	БашкАССР	12	0,006	0,010	0,009
Песчаники		5	0,006	0,008	0,007
Алевролиты	Пермская область	32	0,008	0,030	0,010
Песчаники		18	0,005	0,027	0,009
Алевролиты	Казахстан,	15	0,006	0,022	0,012
Песчаники	Актюбинская область	8	0,005	0,030	0,010
Алевролиты	Западная Фер-	20	0,005	0,012	0,008
Песчаники	гана	17	0,006	0,009	0,007
Алевролиты	УзССР, район	15	0,008	0,031	0,013
Песчаники	Варзык	12	0,007	0,025	0,012

рассеян в верхнепермских красноцветных отложениях более или менее равномерно. Содержание его колеблется от 0,006 до 0,012% [28, 67, 176, 177] и только в пермском Прикамье оно повышено до 0,87-1,0%. Именно к этому району приурочены все известные экзогенные месторождения и рудопроявления волконскоита. В нехромоносных красноцветах волконскоит отсутствует. Образование волконскоита, так же, как и медистых песчаников, происходило в стадию катагенеза.

Таким образом, резюмируя все сказанное выше, можно сделать некоторые выводы.

1. Состав пород красноцветной формации отражает все основные геохимические и металлогенические особенности пород области сноса.

2. Каждая красноцветная толща имеет геохимическую специфику. Для Приуралья это повышенное содержание Cr, Co, Ni, Sc, V. Для Средней Азии - повышенное содержание Sr, Ag, Y и несколько меньшее - Pb и Mo. Для Центрального Казахстана - повышенное содержание Cu.

Глава II

ОГЛЕЕНИЕ

СОВРЕМЕННОЕ ОГЛЕЕНИЕ В ЧЕТВЕРТИЧНЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ И ПОЧВАХ

Современное оглеение широко развито в заболоченных районах влажных зон (влажные тропики, тундра, тайга и т.д.), где грунтовые воды не содержат свободного кислорода и сероводорода и богаты органическими кислотами. Известно, что при недостатке кислорода в грунте начинают проявляться восстановительные процессы и ряд минеральных элементов из окисной формы переходит в закисную [7, 8, 37, 63, 71, 77, 109, 145, 146, 153-155, 168, 198]. Этот процесс был назван Г.Н.Высоцким "оглеением".

Одним из наиболее характерных показателей оглеения является восстановление окисных соединений железа и марганца до закисных форм. Трехвалентное железо и четырехвалентный марганец переходят в двухвалентное состояние и могут давать растворимые в воде соединения, причем соединения двухвалентного железа имеют голубоватую или зеленоватую окраску, а соединения двухвалентного марганца, бесцветные. Поэтому заболоченные почвы и грунты приобретают сизый, зеленоватый, серый и охристо-серый цвет. Оглеение — процесс биохимический. Переход $Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$ и $Mn^{4+} \rightarrow Mn^{2+}$ при оглеении осуществляется в результате жизнедеятельности анаэробных микроорганизмов, питающихся растворенным органическим веществом и отнимающих необходимый им кислород от окисных и гидроокисных соединений металлов. Процесс восстановления окисного железа физико-химическим путем имеет меньшее значение. Опыты показали, что стерилизация грунта приводит к полному прекращению восстановления содержащегося в нем окисного железа [8, 109].

Способностью восстанавливать окисные соединения железа в закисные обладают молочно-кислые, маслянокислые и ацетонобутиловые бактерии, причем ведущая роль принадлежит маслянокислым бактериям [109, 54]. Эти бактерии могут также разлагать различные виды углеводов с выделением свободного водорода по схеме:



Свободный водород — сильный восстановитель и в местах его появления развивается оглеение. Под влиянием жизнедеятельности анаэробных микроорганизмов изменяются щелочно-кислотные и окислительно-восстановительные условия среды. Микроорганизмы обла-

дают способностью усреднять щелочную или кислую реакцию среды до слабощелочной или слабокислой. В условиях щелочной среды слабые органические кислоты нейтрализуют щелочи и переводят реакцию из щелочной в слабощелочную. В условиях кислой среды органические основания нейтрализуют сильные кислоты, и реакция становится слабокислой. С изменением pH изменяется и Eh среды. Граница окислительной и восстановительной обстановки по Eh зависит от pH вод [154].

Изменение окислительно-восстановительных и щелочно-кислотных условий среды в процессе оглеения при прочих равных условиях зависит от характера породы. В.Ф.Непомилуевым и М.А.Козыревым [109] были поставлены опыты по оглеению бескарбонатных (покровные суглинки с pH 5,9) и карбонатных (пермские глины с pH 8,03) пород и определено, что при оглеении карбонатных пород отмечаются более высокие показатели Eh и более резкое изменение pH (увеличение ее кислотности). Так, если при оглеении бескарбонатных пород pH понижался с 5,9 до 4,75, а Eh до 125 мВ, то при оглеении карбонатных пород pH понижался с 8,03 до 5,5, а Eh не понижался ниже 275 мВ, т.е., карбонатность породы, по их мнению, не препятствует развитию оглеения, но заметно сдерживает смещение Eh в сторону восстановительных процессов и не исключает подкисление среды. При оглеении карбонатных пород pH может понизиться на 2,5 ед. по сравнению с первоначальным, и среда из щелочной может стать слабокислой.

При преобладании восстановительных условий оглеение протекает быстрее в почвах и грунтах более легкого механического состава (легкий суглинок), чем в почвах и грунтах более тяжелого механического состава (глина).

Ярким показателем смены окислительно-восстановительных условий, обуславливающим изменение окраски пород при оглеении, служит переход $Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$.

Цвет оглеенного горизонта, усиление его зеленоватой или зеленовато-голубоватой окраски зависит от реакции среды. Наиболее благоприятна для развития оглеения среда, pH которой находится в пределах 6-9. В кислой среде визуальное оглеение мало заметно, оно не дает здесь таких отчетливых цветовых эффектов, как в нейтральных, слабокислых и слабощелочных условиях.

Процессы современного глееобразования сопровождаются изменением физических свойств субстрата: распадом микроагрегатов, повышением дисперсности, коллоидальности и вязкости, уменьшением пористости и водопроницаемости [7, 37, 38, 55, 56, 155]. Это позволяет широко использовать искусственное оглеение в водохранилищах и каналах как метод борьбы с фильтрацией. В результате оглеения фильтрация в песчаных грунтах уменьшается в 5-10 раз, в глинистых - иногда более, чем в 50 раз [146].

Оглеение приводит также к изменению химического состава пород.

При оглеении почв и четвертичных отложений, кроме железа и марганца, переходят в подвижное состояние и могут быть вынесены

за пределы оглеенного горизонта алюминий, фосфор и азотистые соединения [7].

О влиянии глееобразования на алюмосиликатную часть почвы существуют различные мнения. Одни исследователи [77] предполагают, что в глеевых горизонтах может происходить разложение первичных минералов, синтез специфических глинистых минералов из аморфных соединений кремнезема и глинозема и гидратация неразложившихся глинистых минералов. Другие [63] считают, что оглеение сопровождается малым влиянием на силикаты и не вызывает изменения минерального состава почв. Третьи [103] допускают возможность нарушения минерального состава глинистых фракций в случае интенсивного процесса. Н.Н.Матинян [103] выделяет две стадии глееобразования: стадия начального оглеения и стадия интенсивного оглеения. Первая характеризуется изменением химического состава почв без нарушения минерального состава илестых фракций. Вторая – изменением глинистых минералов и, в случае малой скорости выноса продуктов разложения, образованием новых минералов преимущественно смешаннослойных гидрослюдисто-монтмориллоновых силикатов. Кроме того, длительное нахождение в растворе свободных ионов может привести к "псевдофиксации" железа между слоями гидрослюды и образованию новых относительно устойчивых минералов, сходных с вермикулитом-монтмориллонитом.

Ф.Р.Зайдельман [71] считает, что оглеение косвенно создает благоприятные предпосылки для разрушения алюмосиликатов. После мобилизации гидроокисного железа, образующего пленки на поверхности минеральных частиц, органические кислоты, получив доступ к освобожденным от "железистой рубашки" алюмосиликатам, растворяют их, образуя металло-органические комплексы с алюминием. Р.П.Евсеева установила следующий ряд интенсивности разрушения алюмосиликатов органическими кислотами: мусковит → микроклин → вермикулит → бентонит → каолинит.

КАТАГЕНЕТИЧЕСКОЕ ОГЛЕЕНИЕ В КРАСНОЦВЕТНОЙ ФОРМАЦИИ

В породах красноцветной формации оглеение древнее, но характеризуется теми же внешними признаками, что и в четвертичных отложениях. Однако, в отличие от современного, оно протекало под воздействием не поверхностных, а пластовых подземных вод в зоне гипергенеза. Оглеение развивалось в водоносных горизонтах (песчанниках, конгломератах и других водопроницаемых породах) и приконтактных частях водоупоров (глинах, алевролитах) в период прогибания, когда породы были погружены на различную глубину и в них создавались условия затрудненного водообмена. В водах было мало или совсем не было свободного кислорода. Восстановительные условия в водоносных горизонтах так же, как и при современном оглеении происходили под влиянием жизнедеятельности анаэробных бактерий [113-116].

Необходимым условием развития микроорганизмов в водоносном горизонте является присутствие растворенного органического вещества. Последнее поступает в глубокие водоносные горизонты тремя путями: 1) с поверхности, вместе с инфильтрующимися на глубину подземными водами; 2) при выщелачивании органических веществ, заключенных в самих водовмещающих породах; 3) в результате миграции углеводородов из нефтегазовых залежей [70, 75, 90, 91, 110, 166, 167, 186].

Исследованиями В.И.Вернадского, А.М.Овчинникова, М.В.Федорова, Е.М.Альтовского, С.И.Кузнецова и других показано, что условия, благоприятные для жизнедеятельности бактерий, возникают на любой стадии развития осадка и породы: в седиментогенезе, диогенезе и катагенезе. Наиболее древними считаются анаэробные автотрофы, способные в бескислородных условиях довольствоваться лишь углекислотой и перерабатываемыми ими минеральными веществами пород. Анаэробные бактерии могут развиваться как в захороненных водных растворах, так и привноситься циркулирующими подземными водами. В благоприятных условиях они могут сохраняться очень долго. Высокие температуры и давления не только не препятствуют жизнедеятельности бактерий, но создают естественную среду для их обитания в недрах Земли. Доказана возможность развития микроорганизмов при давлении 1000 ат и температуре 104°C. М.А.Миссинова [105] обнаружила в шлифах в препаратах древних пород, включая палеозойские, тела бактерий, которые при посеве на питательные среды оказались жизнеспособными. Л.Е.Крамаренко [85] выделила из подземных вод глубоких горизонтов палеозойского и юрского возраста бактерии, которые активно развивались при температурах выше 60–80°C.

Микроорганизмы широко развиты в горячих источниках областей современного вулканизма. Они встречаются на сульфатарах, в гидротермах, в грязевых котлах, гейзерах и активно участвуют в геохимических процессах превращения химических соединений. Е.К.Мархинин и Д.С.Стратула [102], проводившие исследования на горячих источниках вулканов Курильских островов, нашли, что в нейтральных и слабокислых гидротермах многие микроорганизмы способны размножаться при температуре близкой точке кипения воды.

Микроорганизмы способны переносить значительные колебания давления, температуры и минерализации вод. Однако оптимальным для их жизнедеятельности является следующий комплекс условий: 1) наличие органического вещества, 2) отсутствие свободного кислорода, 3) нейтральная или слабощелочная реакция среды (рН 6–8,5), 4) температура 25–35°C.

По-видимому, при оглеении красноцветных пород наиболее часто этот комплекс условий выдерживался в раннем эпигенезе, когда породы были погружены на относительно небольшую глубину, что обеспечивало оптимальный режим температур, доступ свободного кислорода был уже затруднен, а содержавшаяся в породах органика еще не вся окислилась. С погружением пород в область больших температур процессы оглеения, вероятно, прекращались.

В то же время в красноцветных породах в период оглеения, видимо, не было условий, благоприятных для активного развития сульфатредуцирующих бактерий, поскольку сульфатредукция, сопровождаемая выделением сероводорода, обуславливает связывание железа и других металлов в виде сульфидов и исключает оглеение.

Сульфатвосстанавливающие бактерии весьма чувствительны к составу и количеству органических веществ. Они могут использовать лишь простые легкоусвояемые соединения [81]. Этим объясняется неравное распределение сульфидной минерализации в породах, образовавшихся в сходных геохимических условиях и обладающих близким валовым содержанием органических веществ. Так, в породах, содержащих органические вещества гумусовой природы (угли, торф), сульфидообразование тяготеет к участкам их наиболее глубокого разложения, а также к скоплениям микроорганизмов, высокая концентрация легкоусвояемого белка в которых делает их благоприятной средой для развития сульфатредуцирующих бактерий.

В.Л.Феоктистовым и Л.Е.Крамаренко [173] изучено содержание и активность сульфатредуцирующих бактерий в сероцветных породах джезказганской свиты (C_2-P_1) на месторождении Джезказган (Центральный Казахстан), имеющих эпигенетическую зеленовато-серую окраску, и в породах с сингенетическо-диагенетической серой окраской этой же свиты, несущих рассеянную вкрапленность сульфидов. Сульфатредуцирующие бактерии были обнаружены только в серых породах с сингенетическо-диагенетической окраской. В оглеенных породах эти бактерии отсутствовали.

Оглеение в красноцветной формации обычно протекает в породах, бедных органическим веществом, т.е. в среде, неблагоприятной для восстановления сульфатов и образования H_2S . В пользу того, что для проявления сульфатредукции требуется большее количество органики, чем для проявления оглеения свидетельствует тот факт, что в месте внедрения нефтяных углеводородов в красноцветную формацию формируется сульфидная зона, которая по периферии, где концентрация углеводородов значительно меньше, сменяется зоной "бессульфидного обеления" пород [181], т.е. зоной оглеения.

О том же свидетельствует и классический пример развития окислительно-восстановительной зональности в зоне гипергенеза, детально изученный А.И.Перельманом [116, 119] на шоровых солончаках пустыни. Здесь в мокром илу под тонкой коркой соли, куда проникает солнечный свет, живут зеленые водоросли, которые в процессе жизнедеятельности выделяют свободный кислород и создают тем самым резкоокислительную обстановку (ил имеет бурую окраску за счет Fe^{3+}). Несколько глубже, куда солнечный свет не проникает, зеленые водоросли не живут, свободный кислород отсутствует, происходит анаэробное разложение остатков отмерших водорослей, идет интенсивная сульфатредукция, продуцируется много H_2S , создается резковосстановительная обстановка (ил имеет черную окраску за счет многочисленных сульфидов железа). Ниже этого горизонта с уменьшением количества органического вещества,

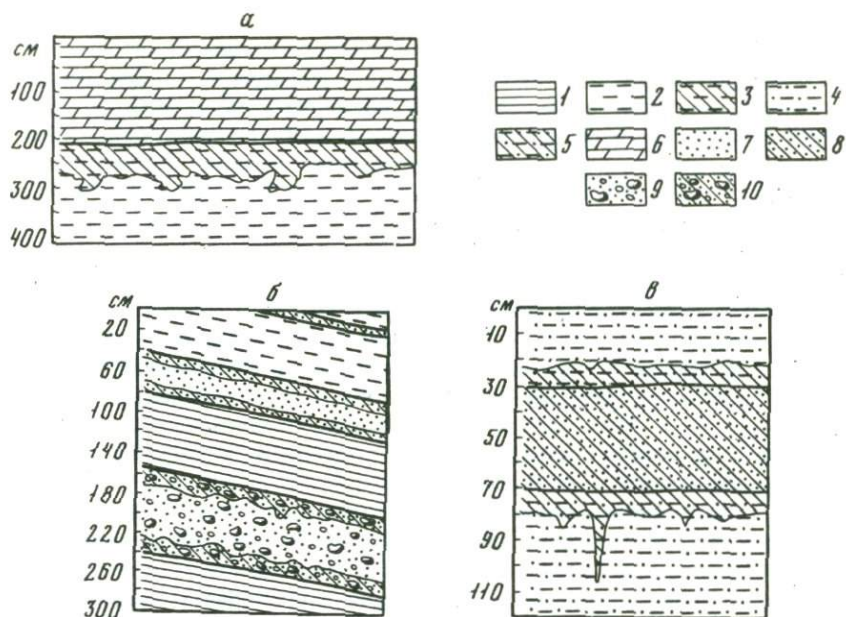


Рис. 5. Катагенетическое оглеение в бывших водоносных и водоупорных горизонтах красноцветных толщ

a - мел Восточной Туркмении (бассейн р. Кугитанг-Дарья), *б* - палеоген хребта Петра Первого (бассейн р. Сурхоб), *в* - верхняя пермь Приуралья (бассейн р. Чепсы)

1 - бурые глины, 2 - красно-бурые глинистые алевролиты, 3 - зеленовато-серые (оглеенные) глинистые алевролиты, 4 - лиловые песчанистые алевролиты, 5 - пепельно-серые (оглеенные) песчанистые алевролиты, 6 - мергели, 7 - розовато-бурые песчаники, 8 - голубовато-серые (оглеенные) песчаники, 9 - желтовато-бурые конгломераты, 10 - голубовато-серые (оглеенные) конгломераты

уменьшается и степень восстановленности среды, сульфатредукция подавлена, H_2S отсутствует, идет бессероводородное восстановление железа, развивается слабовосстановительная глеевая зона (или имеет зеленоватую окраску за счет соединений Fe^{2+}).

Механизм оглеения в красноцветных породах сводится к следующему. Известно, что окраска красноцветных пород обусловлена гидроксидными соединениями железа, обволакивающими или цементирующими терригенные частицы. В постседиментационный период, при погружении пород, насыщавшие их воды теряли свой кислород на окисление остатков органики. И, если кислородный обмен был затруднен, воды становились бескислородными. В результате этого в породах создавались благоприятные условия для развития анаэробных микроорганизмов. Последние обуславливали появление восстановительной сре-

ды в породах и развитие оглеения. Особенно активно эти организмы развивались на границе водоносных и водоупорных горизонтов. Анаэробы отнимали необходимый им кислород у минеральных соединений и продуцировали большое количество свободной углекислоты, которая в свою очередь способствовала растворению карбонатов и появлению в водах подвижного кальция и карбонат-иона $[\text{HCO}_3]^-$ по реакции:



Под воздействием таких вод железо переходило в подвижную двухвалентную форму и могло частично выноситься диффузным путем за пределы оглеенного горизонта. Вынос железа, так же, как и при современном оглеении, мог осуществляться в бикарбонатной форме $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$ и в виде органо-минеральных комплексов. "Железистая рубашка" снималась с терригенных частиц пород и они становились светлоокрашенными – оглеенными.

В приконтактных частях водоупорных горизонтов (глины, глинистые алевролиты и др.), насыщенных водой, создавались те же условия, что и в приконтактных частях водоносного горизонта. Железо здесь восстанавливалось и могло мигрировать диффузным путем из водоупорного горизонта в водоносный и далее за его пределы [14, 115, 130, 131].

На рис. 5 показаны примеры оглеения в былых водоносных и водоупорных горизонтах, сложенных породами разного литологического состава.

Эпигенетическое оглеение не развивается или развивается слабо в свитах, сложенных однородными мощными (сотни и десятки метров) толщами песчаников, конгломератов, глин и т.д., т.е. там, где нет чередования водоносных и водоупорных горизонтов и не создаются условия затрудненного кислородного обмена в водоносных горизонтах.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

При изучении толщ красноцветных пород главное внимание уделялось геохимическим профилям, включающим эпигенетические изменения в былых водоносных горизонтах и в примыкающих к ним частях водоупоров. В геохимический (эпигенетический) профиль входят неизменные красно-бурые глинистые породы (былые водоупоры), оглеенные глинистые породы, оглеенные песчаники, конгломераты или другие водопроницаемые породы (былые водоносные горизонты) и неизменные красно-бурые водонепроницаемые породы.

Изучение глеевого катагенеза, главным образом карбонатного, проводилось путем отбора и сравнения сопряженных проб в эпигенетическом профиле из литологически однородных пород: розовато-бурые песчаники – продукты их оглеения (голубовато-серые песчаники), красно-бурые и глинистые алевролиты – продукты их оглеения (зеленовато-серые глинистые алевролиты). Сопряженные пробы отби-

рались в непосредственной близости друг от друга, расстояние между ними не превышало 10 см. При ширине оглеенного горизонта более 10 см отбирались пробы из центральной части оглеенного горизонта и непосредственно на контакте его с породами другого литологического состава. Неизменные красно-бурые породы опробовались через 0,5 м.

Сопряженные пробы подвергались детальному минералого-петрографическому и геохимическому изучению, основанному на следующих видах анализов: химический, полярографический, спектральный (количественный и полуколичественный), рентгено-химический, термический, инфракрасной спектроскопии и определение пористости.

При помощи химического анализа в них определялось содержание SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , FeO , MnO , MgO , CaO , Na_2O , K_2O , CO_2 и SO_3 , а также Cu .

С помощью количественного спектрального анализа определялось содержание Cu , V , Cr , Ni , Co , Pb .

Полуколичественный спектральный анализ всех проб производился на 40 элементов: Cu , Pb , Cr , Ni , Co , Ba , W , Bi , Li , Mo , Sn , Nb , Ti , Ge , V , Ga , Mn , P , As , Be , B , Zr , Zn , Th , Sc , Ag , Sr , La , Y , Ce , Cd , Sb , In , Ta , Te , Tl , Hf , U , Pt , Re . Причем Sb , In , Ta , Th , Tl , Te , La , Ge , U , Pt , Re и Hf этим методом в отобранных пробах не обнаружены, Cu - определялась также и полярографически.

Результаты спектральных анализов обрабатывались методами математической статистики [138, 139, 202].

Для изучения закономерностей распределения элементов в неизменных красно-бурых и оглеенных голубовато- и зеленовато-серых породах были определены следующие статистические параметры. Для проверки нормального закона распределения (1):

\bar{x} - среднее содержание элемента в породе (среднее арифметическое); S_1^2 - дисперсия; S_1 - стандартное отклонение от среднего; λ - точность среднего арифметического при надежности 0,95; t_1 - коэффициент асимметрии; t_2 - коэффициент эксцесса.

При абсолютных значениях $|t_1|$ и $|t_2| \leq 1,96$ распределение элемента в породе соответствует нормальному закону распределения частот (равно N). В этом случае для характеристики элемента можно пользоваться средним арифметическим, дисперсией и стандартным отклонением. Если же одно из значений $|t_1|$ или $|t_2| > 1,96$, то распределение элемента не соответствует нормальному закону (не равно N) и тогда при всех вычислениях нельзя пользоваться \bar{x} , S_1^2 и S_1 . В этом случае необходимо провести проверку соответствия распределения логнормальному закону (2). Для этого вычислялись: a - оценка Ачисона и Брауна (максимально правдоподобная оценка среднего); τ - дисперсия по Ачисону и Брауну; b - стандартное отклонение; λ - точность среднего по Ачисону и Брауну; t_1 - коэффициент асимметрии; t_2 - коэффициент эксцесса.

Если при второй проверке абсолютные значения $|t_1|$ и $|t_2| \leq 1,96$, то распределение элемента соответствует логнормальному

Таблица 3

Химический состав (вес. %) неоглеенных красно-бурых (проба нижнего мела Южной Ферганы и перераспределение элементов

Номер пробы и показателя перераспределения	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	Fe _{общ.} , выраженное в Fe ₂ O ₃	MnO
275	35,90	0,40	5,48	2,00	0,36	2,40	0,16
272	42,80	0,40	5,80	0,76	0,72	1,55	0,10
<i>в</i>	40,45	0,38	5,48	-	-	1,46	0,09
<i>в-а</i>	+4,50	-0,02	0,00	-	-	-0,94	-0,07
$\frac{в-а}{а} \cdot 100$	+12,50	-5,0	0,00	-	-	-39,20	-43,70

Вывод: Mn > Fe > Ca > Na > K > Ti > Al(O). Накопление Mg > Si > Al(O)

закону распределения частот (=L) и тогда при вычислениях следует пользоваться параметрами логнормального закона. Если же одно из этих значений $|t_1|$ или $|t_2| > 1,96$, то распределение элемента не соответствует логнормальному закону ($\neq L$).

В тех случаях, когда нет соответствия ни нормальному, ни логнормальному закону ($\neq N, L$), при вычислениях условно можно пользоваться статистическими параметрами нормального закона.

Изменение содержания микроэлементов в оглеенных породах по сравнению с неизменными красно-бурыми устанавливалось с помощью статистического рассмотрения разностей: $\Delta_i = x_i - y_i$, где x_i - содержание элемента в оглеенной породе, y_i - содержание того же элемента в неизменной красно-бурой породе. Знак разности свидетельствует о поведении элемента в данной паре сопряженных проб при оглеении. Среднее арифметическое полученных разностей ($\bar{\Delta}$) позволяет судить о поведении элемента в процессе глеевого катагенеза не только в данной конкретной паре проб, но и во всей изучаемой толще в целом. Оно вычисляется по формуле $\bar{\Delta} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \Delta_i$,

где n - число проб. Если ни привноса, ни выноса не было, то разности Δ_i будут представлять собой значения случайных величин, $\bar{\Delta}$ которых равна нулю. В случае перераспределения вещества $\bar{\Delta}$ будет иметь положительный знак, если происходил привнос, или отрицательный, если происходил вынос.

Достоверность привноса или выноса элемента проверялась с учетом дисперсии при помощи критерия $t = \frac{\bar{\Delta}}{s_{\bar{\Delta}}}$, где $s_{\bar{\Delta}}$ - оценка среднего квадратичного отклонения $s_{\bar{\Delta}} = \sqrt{\frac{1}{n(n-1)} \sum_{i=1}^n (\Delta_i - \bar{\Delta})^2}$. Критерий

t при 95% надежности равен 1,96. Наличие привноса или выноса элемента в процессе глеевого катагенеза следует считать установ-

275) и оглеенных голубовато-серых (проба 272) песчаников при оглеении

MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	H ₂ O ⁻	H ₂ O ⁺	CO ₂	SO ₃	Сумма
2,28	26,66	0,66	1,51	0,42	3,18	21,20	0,16	100,59
3,56	21,80	0,59	1,36	0,36	2,88	18,33	0,95	100,41
3,36	20,50	0,56	1,28	-	-	-	-	-
+1,08	-6,38	-0,10	-0,23	-	-	-	-	-
+46,90	-23,70	-15,30	-15,20	-	-	-	-	-

ленным, если вычисленное значение $t > 1,96$ (в случае привноса вещества) или $t < -1,96$ (в случае выноса вещества).

На основании данных химических анализов определялся характер перераспределения породообразующих элементов в процессе оглеения. Интенсивность привноса-выноса элементов рассчитывалась путем сравнения с неподвижным (или наименее подвижным) окислом-свидетелем. В качестве неподвижного окисла-свидетеля обычно выбирается окисел такого элемента, относительно которого содержание всех остальных элементов изменяется. Он подбирается путем расчета и будет различным для разных пород и разных геохимических условий.

В качестве примера рассмотрим методику расчета интенсивности выноса элементов при оглеении на примере песчаников нижнемеловых отложений Южной Ферганы. Данные химического анализа красно-бурых и голубовато-серых песчаников приведены в табл. 3.

За неподвижный окисел-свидетель принимается Al₂O₃. Расчет производится по формуле:

$$И = \frac{в - а}{а} \cdot 100,$$

где $И$ - относительная интенсивность выноса элемента; $в$ - количество окислов данного элемента, оставшееся после оглеения 100 г розовато-бурых песчаников; $а$ - содержание окислов данного элемента в 100 г неизменных розовато-бурых песчаников.

Величина $в$ рассчитывалась следующим образом: сравнивали процентное содержание неподвижного окисла Al₂O₃ в неизменных розовато-бурых (5,48) и оглеенных (5,80) песчаниках. Так как при анализе бралась одинаковая навеска неизменных и оглеенных пород (100 г), считаем, что из данного количества розовато-бурых песчаников образовалось не такое же количество оглеенных, а значительно меньше, во столько раз, во сколько 5,48 меньше чем

5,80, т.е. в 1,058 раза. Следовательно из 100 г розовато-бурых песчаников после оглеения их остается не 100 г, а 100:1,058, т.е. примерно 94 г, а около 6 г выносятся в виде растворимых соединений.

Дальше определяется содержание каждого элемента (в виде его окисла) в измененных породах, получившихся при оглеении 100 г розовато-бурых песчаников (σ). Оно равно содержанию элемента в оглеенных песчаниках деленное на 1,058.

Путем обычных математических пересчетов определяется разность содержания химических элементов в оглеенных и неизмененных породах - ($\sigma - a$) и по формуле рассчитывается относительная интенсивность выноса (когда H имеет отрицательные значения), или накопления (если H имеет положительное значение) элементов в %:

$$H = \frac{\sigma - a}{a} \cdot 100.$$

Как видно из табл. 3, ряд интенсивности выноса элементов при оглеении песчаников музьянской свиты нижнего мела Южной Ферганы имеет следующий вид $Mn > Fe > Ca > Na > K > Ti > Al(O)$.

Для расчетов подвижности элементов при оглеении алевролитов за неподвижный окисел-свидетель принимался TiO_2 . Расчет интенсивности привноса-выноса таков же, как и для песчаников.

Для выражения характера перераспределения рассеянных элементов в процессе глеевого катагенеза - накопление их в оглеенном горизонте или вынос из него - введено понятие о коэффициенте оглеения (K_x^O), представляющем собой отношение содержания элемента (x) в оглеенных породах к содержанию его в неизмененных красно-бурых породах. Элементы, накапливающиеся в оглеенных породах, должны характеризоваться коэффициентом оглеения больше единицы, выносящиеся из оглеенного горизонта - меньше единицы.

Математический расчет (статистическое рассмотрение разностей $\Delta_i = x_i - y_i$) показал, что значения $0,9 > K_x^O > 1,1$ свидетельствуют о выносе ($0,9 > K^O$) или накоплении ($K^O > 1,1$) этого элемента в процессе оглеения (расчеты приведены в главе III).

Спектральный, рентгено-химический, термический анализы, анализ инфракрасной спектроскопии и определение пористости проводились в соответствующих лабораториях ИГЕМ по общепринятым методикам.

Путем фазового химического анализа определялись формы нахождения меди в оглеенных и красно-бурых породах. Методика фазового анализа описана в главе IV, в разделе "Медь".

МОРФОЛОГИЯ КАТАГЕНЕТИЧЕСКОГО ОГЛЕЕНИЯ

В общем случае проявление катагенетического оглеения фиксируется в красноцветной формации в виде линейно вытянутых сплошных или прерывистых светло-серых или зеленовато-серых полос с четкими или расплывчатыми границами. Полосы оглеения приурочены

ны обычно к водоупорным горизонтам и контактам водоносных и водоупорных горизонтов. Однако в каждой красноцветной толще имеется много морфологических особенностей проявлений глеевого катагенеза. При изучении этих особенностей мы пытались классифицировать их в зависимости от приуроченности к бывшим водоносным или водоупорным горизонтам, а в пределах каждого горизонта выяснить влияние литологии на морфологию глеевого катагенеза. Ниже (рис. 6) приведена такая классификация с выделением типов, классов и видов оглеения.

Все многочисленные морфологические особенности проявления глеевого катагенеза в водопроницаемых и водоупорных породах красноцветной формации можно объединить в два больших типа:

A — сплошное оглеение (оглеены весь водоносный или водоупорный горизонт);

B — приконтактное оглеение (оглеены контакты водоносных и водоупорных горизонтов).

В пределах типа выделяются классы, характеризующие особенности оглеения в водоносных породах (A_1, B_1, B_2, B_3, B_4) и виды, характеризующие особенности оглеения в водоупорных породах ($a_1, a_2, a_3, a_4, a_5, b_1, b_2, b_3, e_1, e_2, e_3, e_4, e_5$).

Сплошное оглеение — *A* — создавалось бескислородными водами. Отсутствие кислорода обуславливало развитие восстановительной обстановки по всей толще водонасыщенных пород. В этом случае все пленочное трехвалентное железо гидроокислов, находившееся в породах, слагающих водоносный горизонт, восстанавливалось до двухвалентного и водоносный горизонт приобретал голубовато-серый цвет. Такое оглеение очень характерно для мало мощных прослоев и линз песчаников и конгломератов (от нескольких сантиметров до 1 м), заключенных в толще глинистых красноцветных пород. Реже оно развивается и в бывших водоносных горизонтах большей мощности (несколько метров), которые обычно хорошо прослеживаются в разрезе красноцветных пород в виде светлоокрашенных линз и линейновытянутых прослоев (рис. 7).

Приконтактное оглеение — *B* — обусловлено неоднородностью окислительно-восстановительных условий в самом водоносном горизонте.

В центральной части водоносного горизонта среда была, по-видимому, окислительной и красноцветные породы сохраняли здесь свою первоначальную окраску. На контактах с водоупорными породами в водоносном горизонте могли создаваться восстановительные условия и развиваться оглеение.

По характеру оглеения приконтактных зон водоносного горизонта в типе *B* выделяется четыре класса: B_1 — оба контакта бывшего водоносного горизонта оглеены одинаково, B_2, B_3 — верхний и нижний контакты оглеены по-разному, B_4 — частичное смыкание оглеенных контактов.

Класс B_1 . Приконтактные зоны подошвы и кровли водоносного горизонта оглеены приблизительно на одинаковую глубину и с оди-

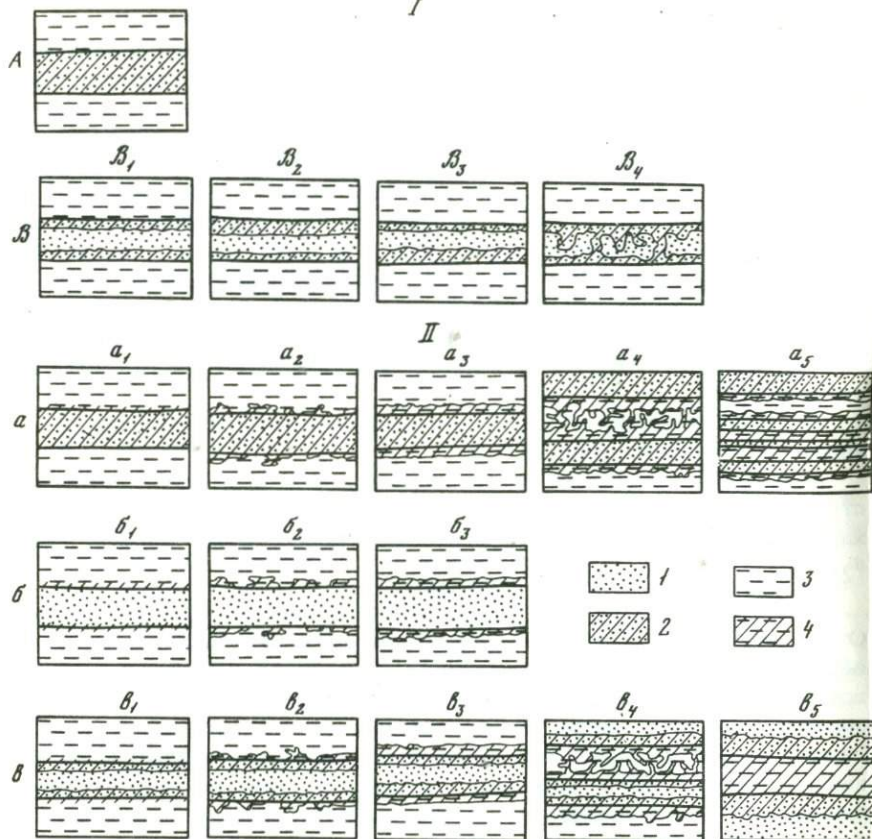


Рис. 6. Классификация морфологии проявлений глеевого катагенеза в породах красноцветной формации

A - сплошное оглеение, B - приконтактное оглеение

I - оглеение в водоносном горизонте: B_1 - верхний и нижний контакты оглеены одинаково; B_2 - верхний контакт оглеен больше нижнего; B_3 - нижний контакт оглеен больше верхнего; B_4 - частичное смыкание оглеенных зон верхнего и нижнего контактов.

II - оглеение в водоупорных горизонтах: a - на контакте с водоносными горизонтами сплошного оглеения; б - на контакте с неоглеенными водоносными горизонтами; в - на контакте с водоносными горизонтами приконтактного оглеения; $a_1, б_1, в_1$ - оглеены только плоскости контактов; $a_2, б_2, в_2$ - пятнисто-прерывистое оглеение; $a_3, б_3, в_3$ - оглеение в виде сплошной полосы; $a_4, в_4$ - пятнистое оглеение водоупорного горизонта; $a_5, в_5$ - сплошное оглеение водоупорного горизонта

1 - розовато-бурые (неоглеенные) песчаники; 2 - голубовато-серые (оглеенные) песчаники; 3 - красно-бурые (неоглеенные) глины и глинистые алевролиты; 4 - зеленовато-серые (оглеенные) глины и глинистые алевролиты

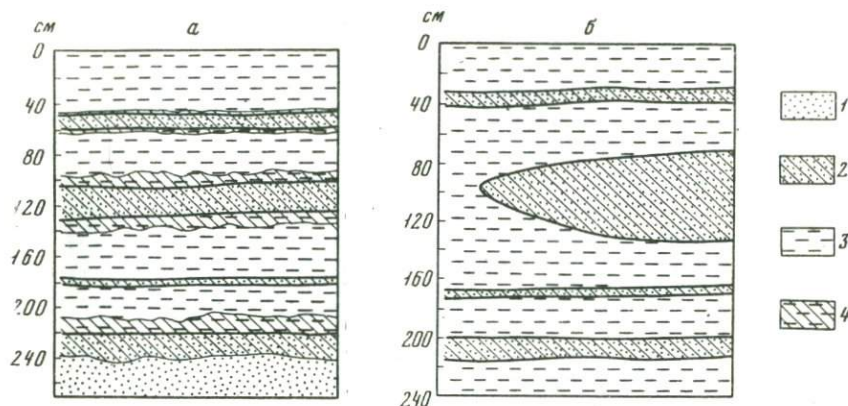


Рис. 7. Сплошное оглеение маломощных прослоев песчаников в красноцветных отложениях.

а – мел Восточной Туркмении (бассейн р. Кигитанг–Дарья), *б* – верхняя пермь Приуралья (бассейн р. Тулва)

1 – розовато-бурые песчаники, 2 – голубовато-серые (оглеенные) песчаники, 3 – красно-бурые глинистые алевролиты, 4 – зеленовато-серые (оглеенные) алевролиты

наковой интенсивностью. В этом случае независимо от цвета центральной части водоносного горизонта, вдоль нижнего и верхнего контакта его наблюдаются хорошо оконтуренные голубовато-светло-серые полосы, морфологически не отличающиеся друг от друга.

Это наиболее распространенный характер приконтактного оглеения в былых водоносных горизонтах, заключенных в толще красноцветных отложений разного возраста. Он встречается в водоносных горизонтах разной мощности, сложенных породами однородного механического состава.

Класс B_2 . Приконтактные зоны подошвы и кровли водоносного горизонта оглеены с разной интенсивностью (рис. 8). Ширина зоны приконтактного оглеения у кровли больше, чем у подошвы (см. рис. 8, *а*).

Класс B_3 . Подошва водоносного горизонта оглеена больше, чем кровля. В этом случае ширина зоны приконтактного оглеения в нижней части водоносного горизонта значительно шире, чем в верхней (см. рис. 8, *б*) и морфологически и геохимически они также могут различаться. Такое оглеение характерно для относительно мощных (3 м и более) прослоев песчаников и конгломератов, заключенных в толще глинистых пород. Так, например, оно наблюдалось нами в низах муянской свиты нижнего мела Гузанской антиклинали (юго-западная Фергана). Здесь ширина зоны приконтактного оглеения вдоль нижнего контакта некоторых водоносных горизонтов иногда в 2–3 раза шире, чем вдоль верхнего. Она имеет более яркий голубоватый цвет. Переход оглеенных голубовато-серых

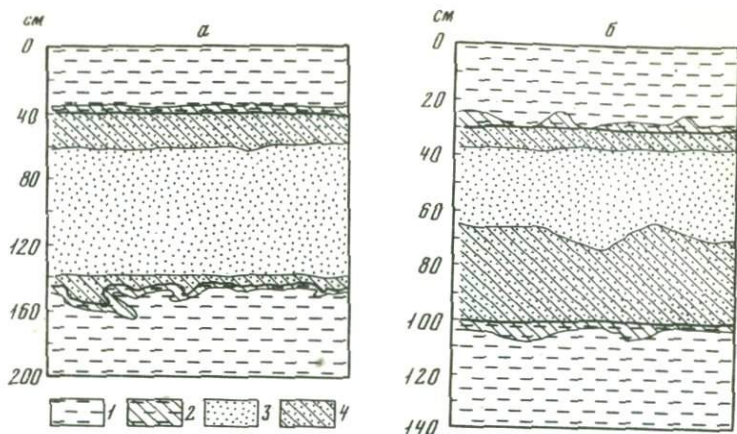


Рис. 8. Зоны приконтактного оглеения в прослоях песчаников
 а - верхняя пермь Приуралья (западнее г. Елабуги), б - нижний мел Южной Ферганы

1 - красно-бурые алевролиты, 2 - зеленовато-серые (оглеенные) алевролиты, 3 - розовато-бурые песчанники, 4 - голубовато-серые (оглеенные) песчанники

песчаников в неоглеенные розовые часто происходит через пятнисто окрашенную желто-серую, а затем желтую зону. Такое оглеение характерно для водоносных горизонтов, сложенных породами неоднородного механического или литодогического состава. Если у кровли или у подошвы бывшего водоносного горизонта, сложенного песчанниками, например, последние имеют более тонкозернистый состав или большую примесь глинистого материала, то ширина зоны приконтактного оглеения здесь будет значительно шире, чем у контакта более грубозернистых песчанников с меньшей примесью глинистого материала.

Так в случае оглеения, изображенного на рис. 8, б, оглеенные песчанники у нижнего контакта бывшего водоносного горизонта всегда более плотные и более карбонатные по сравнению с оглеенными песчанниками из зоны верхнего контакта этого горизонта.

Класс В₄. Частичное смыкание оглеенных зон верхнего и нижнего контактов. Если ширина оглеенных зон у контактов водоносного горизонта значительная, а контуры их неровные, то местами может произойти смыкание оглеенных зон и водоносный горизонт приобретает пятнистую окраску.

Восстановительная обстановка, существовавшая в водоносном горизонте или в приконтактной области его, могла распространяться и на примыкающие части водоупорных пород. В последних также развивалось оглеение. Водоупорные горизонты, сложенные глинами и глинистыми алевролитами, могут быть оглеены и на контакте с водоносными горизонтами грубого механического состава, в кото-

рых оглеение отсутствует. По-видимому, в этом случае воды, заключенные в красноцветных породах, не обладали восстанавливающими свойствами, цвет водоносных горизонтов оставался первоначальным — красно-бурым, так как пленочное железо не переходило в двухвалентную форму, а оставалось в виде гидроокислов. Но в приконтактных слоях красных глин и алевролитов создавались условия, благоприятные для жизнедеятельности анаэробов, в результате чего в этих слоях могли развиваться процессы оглеения. При контактных части глин и глинистых алевролитов приобретали сизую или зеленоватую окраску.

По морфологическим особенностям оглеения водоупоров выделяются следующие виды: $a(a_1, a_2, a_3, a_4, a_5)$ — на контакте с водоносными горизонтами сплошного оглеения; $b(b_1, b_2, b_3)$ — на контакте с неоглеенными водоносными горизонтами; $v(v_1, v_2, v_3, v_4, v_5)$ — на границе с приконтактно оглеенными водоносными горизонтами.

Виды a_1, b_1, v_1 характеризуют оглеение в водоупорных горизонтах, развитое только на плоскости контакта их с водоносными горизонтами. Такое оглеение развито обычно в водоупорах очень тонкого механического состава (глины) и сопровождается водоносные горизонты малой мощности.

Виды a_2, b_2, v_2 характеризуют тонкополосчатое или пятнисто-прерывистое оглеение в водоупорах, сложенных породами разной плотности, трещиноватости или породами неоднородного механического состава. Оно сопровождается обычно водоносные горизонты средней мощности.

Пятнисто-прерывистое оглеение водоупоров наблюдалось нами в отложениях татарского яруса верхней перми Приуралья, в отложениях верхнего мела на юге и юго-западе Ферганской впадины и в палеоген-неогеновых отложениях Дарвазского хребта. На рис. 9 показан пример такого оглеения в верхнемеловых красноцветах бассейна р. Обиминьоф в окрестностях селения Даштиджум (Таджикская ССР). Здесь оно развивается по трещинам или более песчаным зонам в уплотненных песчано-глинистых алевролитах на контакте их с розовато-бурыми песчаниками (былой водоносный горизонт).

Виды a_3, b_3, v_3 характеризуют оглеение, развивающееся вдоль всего контакта с водоносными горизонтами в виде сплошной полосы разной ширины часто с постепенным переходом через промежуточную пятнистую зону в неизменные красно-бурые породы. Оно развивается обычно на контактах с относительно мощными водоносными горизонтами на значительное расстояние в стороны от контакта. Ширина зеленовато-голубовато-серых и белесых полос приконтактного оглеения колеблется от нескольких до десятков сантиметров и более.

Ширина зон приконтактного оглеения зависит от литологического состава. Так, в однородных породах тонкого механического состава приконтактное оглеение прослеживается в виде тонких четких полос.

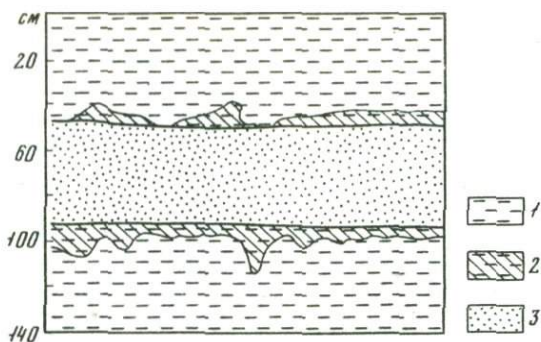


Рис. 9. Оглеение в верхнемеловых отложениях хребта Каратегин (бассейн р. Обиминьоф)

1 - красно-бурые глинистые алевролиты, 2 - зеленовато-серые (оглеенные) глинистые алевролиты, 3 - розовато-бурые песчаники

В водоупорах более грубого механического состава или более трещиноватых, ширина зон приконтактного оглеения часто значительная, а границы их неровные, извилистые.

Примером приконтактного оглеения водоупоров этого вида может служить оглеение в глинистых и песчанистых алевролитах на границах с прослоем желтовато-розовых гравелитов в верхнемеловых отложениях Гузанской антиклинали (в 18 км от г. Исфара, Южная Фергана, рис. 10). Здесь хорошо видно влияние литологии на морфологию оглеения. В перекрывающих гравелиты глинистых алевролитах, имеющих однородный состав, оглеение развито в виде узкой полосы с довольно четкими границами.

В подстилающих гравелиты песчанистых алевролитах неоднородного состава, часто плохо отсортированных, в которых даже визуально отмечаются более глинистые и более песчанистые участки, оглеение имеет пятнисто-прерывистый характер. Ширина оглеенных зон и участков изменяется от 1-2 до 20-25 см.

Ширина зон приконтактного оглеения при прочих равных условиях (одинаковый литологический состав, трещиноватость пород, малое содержание рассеянной органики и др.) зависит и от мощности водоносного горизонта. Вдоль контактов мощных водоносных горизонтов водоупоры оглеены на значительную глубину (до нескольких десятков сантиметров, реже до метра) и прослеживаются в виде широких, белесых, зеленовато-голубоватых или пепельно-серых полос. Переход оглеенных пород в неизмененные красно-бурые часто происходит постепенно через промежуточную пятнистую зону.

Виды a_4 , δ_4 характеризуют пестроцветное оглеение в водоупорном горизонте. Такое оглеение может развиваться в водоупорных горизонтах небольшой мощности, сложенных породами неоднородного литологического состава, разделяющих водоносные горизонты со сплошным (a_4) или приконтактным (δ_4) оглеением. Наиболее часто

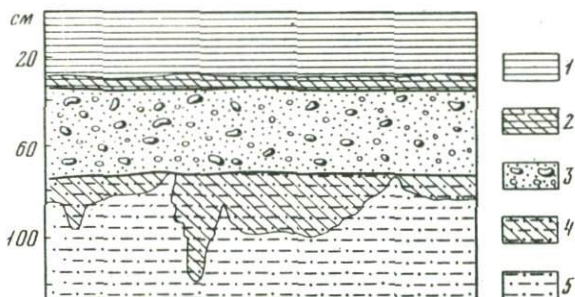


Рис. 10. Оглеение в нижнемеловых красноцветах Южной Ферганы
 1 - бурые глины, 2 - зеленоватые (оглеенные) глины, 3 - желтовато-розовые гравелиты, 4 - зеленовато-серые (оглеенные) песчанистые алевролиты, 5 - красно-бурые песчанистые алевролиты

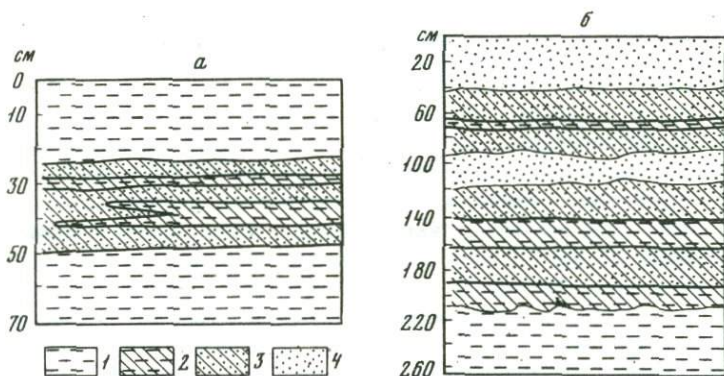


Рис. 11. Сплошное оглеение маломощных прослоев глинистых алевролитов в толще песчаников

a - верхняя пермь Приуралья (бассейн р. Тулва), *б* - мел Восточной Туркмении (бассейн р. Кугитанг-Дарья)

1 - бурые и красно-бурые глинистые алевролиты, 2 - зеленовато-серые (оглеенные) глинистые алевролиты, 3 - голубовато-серые (оглеенные) песчаники, 4 - розовато-бурые песчаники

такое оглеение наблюдалось нами в тонкозернистых песчанистых алевролитах и значительно реже в песчано-глинистых или глинисто-песчанистых алевролитах, разделяющих горизонты песчаников и гравелитов или мелкогалечных конгломератов. Оглеенные зоны, развивающиеся на верхнем и нижнем контакте этих горизонтов, имеют неровные, сильно извилистые границы, которые могут смыкаться, взаимно проникать друг в друга. Создается картина пестрого оглеения всего водоупорного горизонта, но при внимательном рассмотрении отчетливо фиксируется развитие оглеения от контактов с водоносными горизонтами и преимущественная приуроченность к ним.

Виды a_5 , b_5 характеризуют сплошное оглеение водоупорного горизонта. Водоупорный горизонт, также как и водоносный, может быть оглеен весь. Это может произойти при частом чередовании (частично (b_5) или полностью (a_5) оглеенных водопроницаемых пород (прослои песчаников, конгломератов), разделенных маломощными прослоями глин и глинистых алевролитов, оглеенных на контакте с прослоями песчаников. В этом случае зоны приконтактного оглеения водоупоров, развивающиеся на верхнем и нижнем контакте прослоя, могут сомкнуться и весь горизонт глинистых пород окажется оглеенным. Особенно часто это наблюдается в случае, когда прослой песчаников и конгломератов разделяются не глинами, а относительно более проницаемыми алевролитами и песчанистыми алевролитами, в которых зоны приконтактного оглеения обычно развиваются на большую глубину и, следовательно, вероятность смыкания оглеенных контактов больше (рис. 11).

ИЗМЕНЕНИЕ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОРОД ПРИ ОГЛЕЕНИИ

Сравнение физико-механических свойств оглеенных и красно-бурых пород показало, что при катагенетическом оглеении, так же как и при современном, наблюдается увеличение дисперсности пород, увеличение доли илистой фракции и уменьшение их пористости.

При сравнении сопряженных пар проб оглеенных и неизмененных пород оказалось, что содержание фракции $<0,001$ мм в оглеенных алевролитах на 15–20%, а в оглеенных песчаниках на 12–16% выше, чем в красно-бурых породах. В табл. 4 даны средние отношения содержания этой фракции в оглеенных породах к содержанию ее в неоглеенных.

Увеличение дисперсности пород сопровождается, по-видимому, повышением гидратации минералов. В наших исследованиях при прокаливании навесок проб красно-бурых и оглеенных пород при $105-110^{\circ}$ потери от дегидратации оглеенных пород были всегда несколько выше, чем красно-бурых; в алевролитах – на 1–2%, в песчаниках – на 1,5–3%.

По данным рентгено-структурного анализа (аналитик С.И. Берхин) в высокодисперсной фракции оглеенных и неизмененных красноцветных пород присутствуют магнезиальные хлориты, мусковит, кварц, каолинит и смешаннослоистые слюдисто-монтмориллонитовые образования. Исследование этих фракций методами инфракрасной (ИК) спектроскопии (аналитик Е.С. Рудницкая) показало, что в неоглеенных красноцветных породах хлориты и мусковиты мало изменены, не гидратированы или слабо гидратированы (рис. 12). В оглеенных породах хлориты и мусковиты изменены сильнее, более гидратированы, мусковит часто имеет неустойчивую решетку, четко намечается тенденция перехода гидромусковита в монтмориллонит. То есть, оглеение приводит к увеличению содержания минералов монтмориллонитового типа. Однако гидратация минералов оглеенных пород и намечающаяся монтмориллонитизация их еще не приводят,

Таблица 4

Отношение содержания фракции <0,001 мм в оглеенных породах к содержанию ее в неоглеенных (красно-бурых) породах

Южная Фергана, К ₂		Приуралье, Р ₂		Центральный Казахстан (Джезказган), С-Р		
Мелко-зернистые песчаники (3)*	Алев-ролиты (2)	Песчаники (4)	Алев-ролиты (3)	Мелко-зернистые песчаники (2)	Алев-ролиты (4)	Аргиллиты (1)
1,15	1,20	1,16	1,19	1,10	1,16	1,15

* В скобках - количество сопряженных пар проб.

по-видимому, к существенным изменениям в их минералогическом составе. Термический анализ не показал изменений в составе глинистых минералов при оглеении. Графики сопряженных пар проб оглеенные - неоглеенные породы имеют одинаковые кривые (рис. 13). Некоторое выполаживание кривых оглеенных разностей объясняется уменьшением содержания в них железа. С другой стороны, изменение дисперсности пород при катагенетическом оглеении, их гидрослюдизация, хлоритизация и наметившаяся тенденция монтмориллонитизации должны повлиять на изменение емкости поглощения оглеенных пород, так как минералы группы монтмориллонита и гидрослюды обладают значительной адсорбционной способностью. Емкость поглощения первых составляет 50-150, вторых - 20-40 мг-экв на 100 г породы.

В табл. 5 приведены данные, показывающие изменение емкости поглощения глинистой фракции при оглеении красноцветных пород Приуралья и Центрального Казахстана в районе месторождения Джезказган. Карбонатность исследованных пород позволила определить только суммарную емкость поглощения без выделения отдельных катионов в поглощенном комплексе.

Однако по косвенным данным можно судить о большем содержании Na^+ в поглощенном комплексе оглеенных пород по сравнению с неоглеенными породами. Вероятно, в оглеенных породах поглощенный натрий преобладает над кальцием. Поскольку известно, что породы (например, глины) насыщенные Ca^{2+} более зернисты и сравнительно пористы, тогда, как породы, насыщенные Na^+ обычно высокодисперсны и плохопроницаемы для воды.

В наших исследованиях при одинаковых навесках оглеенных и неоглеенных (красно-бурых) пород вакуумное фильтрование воды

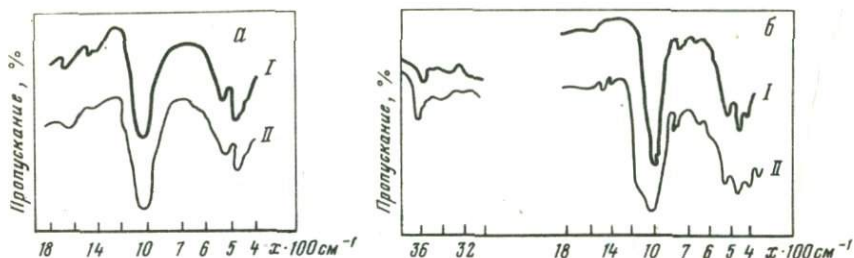


Рис. 12. ИК-спектры высокодисперсной фракции неоглеенных (I) и оглеенных (II) пород из толщи верхнепермских красцветов Приуралья

a - песчаников, *б* - алевролитов

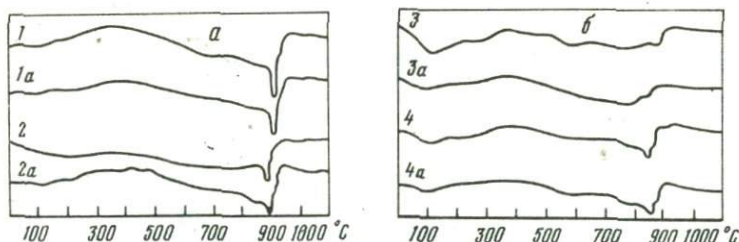


Рис. 13. Дифференциальные кривые нагревания фракции 0,001 мм красно-бурых и оглеенных пород

a - пермо-карбон Центрального Казахстана, *б* - верхняя пермь Приуралья

1, 3 - неоглеенные (красно-бурые) алевролиты; 1а, 3а - оглеенные алевролиты; 2, 4 - неоглеенные (розовато-бурые) песчаники; 2а, 4а - оглеенные песчаники

через оглеенные породы проходило в 1,5-2,5 раза медленнее, чем через неоглеенные (красно-бурые) породы.

Из табл. 5 видно, что в глинистой фракции оглеенных пород происходит некоторое увеличение общего количества обменных (поглощенных) катионов по сравнению с глинистой фракцией неоглеенных красцветных пород.

Измерение эффективной пористости, выполненное в лаборатории физико-механических свойств пород ИГЕМ АН СССР под руководством Б.П. Беликова и Ю.А. Розанова аналитиками Е.А. Саниной, Е.Д. Буруновой и Г.Н. Егоровой показало уменьшение пористости при оглеении алевролитов в 0,67-0,87 раза, при оглеении песчаников в 0,60-0,88 раза. В табл. 6 показано изменение эффективной пористости красцветных пород верхней перми Приуралья, мела Средней Азии и пермокарбона Центрального Казахстана в результате катагенетического оглеения. Наибольшее уменьшение пористости отмечается при оглеении красцветов верхней перми Приуралья.

Таблица 5

Изменение емкости поглощения при оглеении красноцветных пород

Номер образца	Порода	Район	Емкость поглощения, в мг-экв на 100 г породы	Отношение емкости поглощения оглеенных пород к емкости поглощения неоглеенных пород
62237	Оглеенный песчаник	Приуралье	10,86	1,44
66236	Красно-бурый песчаник	"	7,55	
69111	Оглеенный песчаник	Джезказган	8,73	1,33
69119	Бурый песчаник	"	6,50	
66250	Оглеенный алевролит	Приуралье	35,75	1,60
66251	Красно-бурый алевролит	"	21,49	
69112	Оглеенный алевролит	Джезказган	10,35	1,34
6913	Бурый алевролит	"	7,57	

Отношение эффективной пористости оглеенных алевролитов к эффективной пористости неоглеенных красно-бурых алевролитов составляет в среднем 0,67. Для песчаников это среднее отношение еще ниже - 0,60.

При оглеении красноцветных пород пермо-карбона Центрального Казахстана пористость изменяется меньше. Отношение эффективной пористости оглеенных пород к эффективной пористости неоглеенных здесь приблизительно одинаково и равно 0,87-0,88.

Повышение дисперсности оглеенных пород и уменьшение их пористости должно было приводить к уменьшению водопроницаемости пород в приконтактной зоне, т.е. приконтактный глеевый катагенез должен, по-видимому, способствовать сохранению раствора в пределах водоносного горизонта, препятствуя фильтрации и растеканию его за пределы оглеенных контактов.

Таким образом, проведенные исследования показали, что в породах, подвергавшихся оглеению, наряду с изменением цвета про-

Таблица 6

Изменение эффективной пористости красноцветных пород при катагенетическом оглеении

Порода	Отношение эффективной пористости оглеенных пород к эффективной пористости неоглеенных пород		
	Приуралье, Р ₂ (20-25)*	Средняя Азия, К ₂ (16-20)	Центральный Казахстан, С-Р (12-8)
Оглеенные-неоглеенные (бурые, красно-бурые, розовые) алевролиты	$\frac{0,62-0,75^{**}}{0,67}$	$\frac{0,73-0,84}{0,80}$	$\frac{0,78-0,93}{0,87}$
Оглеенные-неоглеенные (бурые, красно- и желто-бурые, розовые) песчаники	$\frac{0,55-0,64}{0,60}$	$\frac{0,67-0,87}{0,75}$	$\frac{0,82-0,92}{0,88}$

*В скобках после названия района дано число проанализированных сопряженных пар проб алевролитов - песчаников.

** Числитель - пределы колебаний, знаменатель - среднее значение.

исходит и изменение физико-механических свойств пород. Катагенетическое оглеение повсеместно сопровождается увеличением дисперсности и уменьшением пористости пород. Мы можем следующим образом сформулировать представление о катагенетическом оглеении: под катагенетическим оглеением понимается процесс, обуславливающий осветление первичных красно-бурых пород за счет восстановления и частичного выноса железа под воздействием бескислородных и бессероводородных подземных вод и сопровождающийся увеличением дисперсности пород, уменьшением их пористости и водопроницаемости.

ДИАГЕНЕТИЧЕСКОЕ ОГЛЕЕНИЕ

Как было показано выше, катагенетическое оглеение в породах красноцветной формации - процесс эпигенетический. Однако во многих красноцветных толщах наряду с эпигенетическим, наблюдается и диагенетическое оглеение. Особенно часто оно развивается в толщах, сложенных глинисто-алевролитовыми породами. Для него характерно равномерное или хаотическое распределение оглеенных

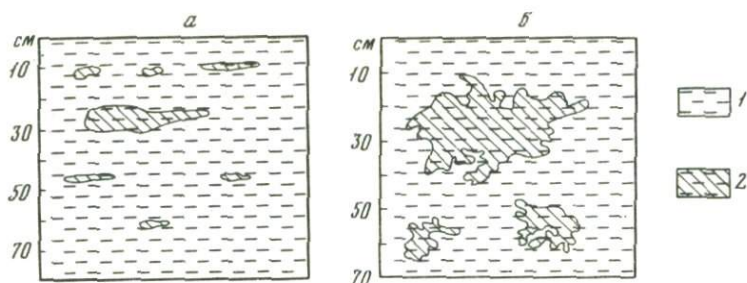


Рис. 14. Диагенетическое оглеение в глинистых алевролитах
а – верхняя пермь Приуралья (бассейн р. Камы), *б* – нижний мел Южной Ферганы (бассейн р. Сох)

1 – красно-бурые глинистые алевролиты, 2 – зеленовато-серые (оглеенные) глинистые алевролиты

пятен по всей толще породы. Какой-либо связи с бывшими водоносными горизонтами в этом случае не наблюдается (рис. 14). Оно протекало, по-видимому, на дне водоема в илах. Диагенетическое оглеение могло развиваться при условии существования в иловых водах слабовосстановительной среды и отсутствия кислорода и сероводорода, так как при наличии сероводорода происходит осаждение железа в форме сульфидов и оглеение становится невозможным.

В породах красноцветной формации в толще однородных глинистых и глинисто-алевролитистых пород диагенетическое оглеение фиксируется в виде отдельных зеленоватых пятен (0,1–10 см в диаметре) и невыдержанных прерывистых полос шириной от 0,1 до 2 см. Очень часто причудливой формы пятна диагенетического оглеения наблюдаются вдоль плоскостей напластования глинисто-алевролитистых пород. Оглеение развивалось здесь, вероятно, вокруг небольших очагов захороненной органики, как растительного, так и животного происхождения, создававших восстановительную среду. Это оглеение не связано с гидродинамическими особенностями вод, циркулировавших в песчаном слое после перекрытия его глинистыми отложениями.

Однако в некоторых случаях диагенетическое оглеение может развиваться в бывших водоносных горизонтах континентальных отложений и зависеть от гидродинамических и геохимических особенностей вод, циркулировавших в этих горизонтах. В этих случаях оглеение развито только вдоль нижнего контакта бывшего водоносного горизонта. Оно наблюдается обычно в водоносных горизонтах большой мощности (3–10 м), представленных озерно-речными фациями, широко распространено в континентальных отложениях уфимского яруса верхней перми Приуралья.

На рис.15 показан характер оглеения контакта верхнепермских розовато-бурых песчаников и красно-бурых глинистых алевролитов,

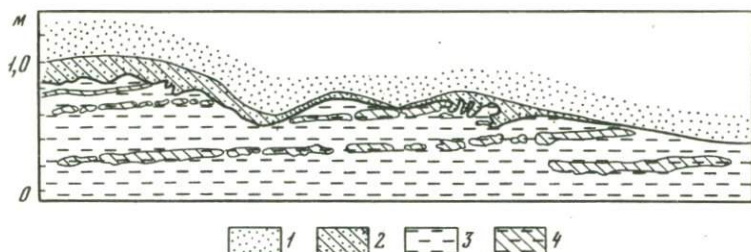


Рис. 15. Диагенетическое оглеение в отложениях верхней перми Приуралья (бассейн оз. Асли-Куль)

1 - розовато-бурый песчаник, 2 - оглеенный песчаник, 3 - бурый глинистый алевролит, 4 - оглеенный глинистый алевролит

обнажающихся на берегу оз. Асли-Куль (Башкирское Приуралье). В толще алевролитов наблюдается прерывисто-полосчатое, по-видимому, диагенетическое оглеение. Розовато-бурые песчаники, представляющие собой отложения древних потоков, ложатся на размытую поверхность красно-бурых глинистых алевролитов, вдоль контакта с которыми они оглеены и имеют голубовато-серый цвет. Ширина зоны приконтактного оглеения песчаников неровная - наибольшая в приподнятой части дна бывшего водотока и уменьшается в сторону его углубления. В наиболее углубленной части дна водотока оглеение отсутствует.

Вероятно, оглеение развивалось здесь в открытой системе, в еще не запечатанном горизонте песчаников с хорошим кислородным обменом и окислительной обстановкой, локально на дне водоема или водотока на участках застойных вод, где кислородный обмен был затруднен. Такие условия могли создаваться в периферийных частях водотоков, где движение вод менее интенсивное и возможно некоторое смешение глинистого и песчанистого материала. В центральной части древнего водотока, где движение вод было стабильно быстрым, дно отмыто от тонкого глинистого материала, кислородный обмен постоянный, таких условий не создавалось и оглеение не развивалось.

О ВРЕМЕНИ ПРОЯВЛЕНИЯ КАТАГЕНЕТИЧЕСКОГО ОГЛЕЕНИЯ

Оглеение (как современное в четвертичных отложениях и почвах, так и диагенетическое и катагенетическое в красноцветных породах) - процесс биохимический. Оно протекает под воздействием микроорганизмов в насыщенных водой породах в любое время, когда там создаются восстановительные условия. Нижняя временная граница глеевого катагенеза в породах красноцветной формации - период накопления осадка и превращения его в породу, верхняя - иссушение водоносного горизонта. Однако наиболее интенсивно приконтактный глеевый катагенез проявляется после отложения красно-

цветных толщ и погружения их на некоторую глубину. В это время формируются водоносные и водоупорные горизонты, в них создаются наиболее благоприятные условия для жизнедеятельности анаэробных микроорганизмов.

При прогрессивном погружении континентальных толщ происходит отжимание растворов из тонкодисперсных пород (глины, глинистые алевролиты) в более трудноуплотняемые грубозернистые породы (песчаники, гравелиты, конгломераты). Вместе с этими растворами из тонкодисперсных пород в грубозернистые диффундируют газы, углекислота и растворенные органические вещества, создавая в них тем самым благоприятные условия для развития эпигенетических процессов.

Этим, по-видимому, можно объяснить почему в красноцветных толщах эпигенетическое оглеение развивается преимущественно в приконтактной области водоносных и водоупорных слоев. Растворы, отжимавшиеся из глин и глинистых алевролитов в песчаники, гравелиты и конгломераты содержали растворенную органику, так как в тонкодисперсных породах всегда присутствует то или иное количество органических веществ. Микроорганизмы, обитавшие в песчаниках, получали дополнительное питание, стимулировавшее их развитие.

Приконтактная зона - зона наиболее благоприятных условий для жизнедеятельности анаэробных микроорганизмов. Именно сюда поступали все новые порции растворенных органических веществ, активно используемых микроорганизмами. Приконтактная зона служила своеобразным барьером, к которому притекала растворенная органика. Здесь она вся или почти вся поедалась микроорганизмами, восстанавливавшими в процессе своей жизнедеятельности железо и марганец минеральных соединений. В центральную часть водоносного горизонта растворенная органика либо уже не поступала, либо ее поступало очень мало и соответственно условия для жизнедеятельности микроорганизмов были хуже. Поэтому оглеение интенсивно развивалось в приконтактной области и либо не развивалось, либо развивалось очень слабо в центральной части водоносного горизонта.

Этим же, по-видимому, можно объяснить и большую ширину зон приконтактного оглеения в водоупорах более грубого механического состава (песчаные алевролиты) по сравнению с водоупорами более тонкого механического состава (глины). У первых сжимаемость меньше. Зона смешения вод, отжимаемых из алевролитов, с водами песчаников или конгломератов здесь может расширяться в сторону алевролитов и оглеение может охватывать значительную часть приконтактной области их. На границе же песчаников с глинами, благодаря сильной сжимаемости последних, зона смешения растворов, а следовательно и зона оглеения, располагается преимущественно в приконтактной области песчаников. В глинах же зона оглеения либо вовсе отсутствует, либо существует только в виде тонкой полосы на контакте с песчаниками.

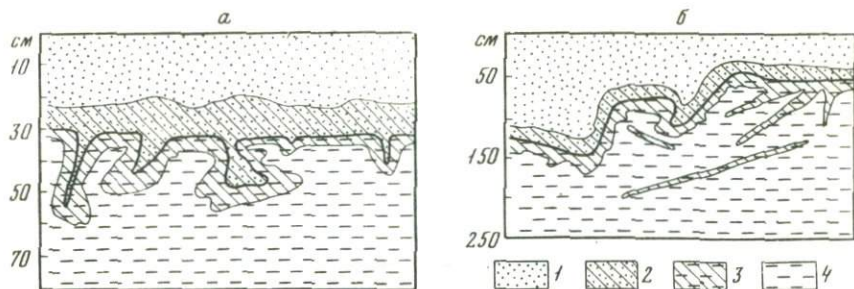


Рис. 16. Характер приконтактного оглеения в красноцветных отложениях верхней перми Приуралья

а – бассейн р. Камы, *б* – бассейн р. Кураши

1 – розовато-бурые песчаники, 2 – оглеенные (голубовато-серые) песчаники, 3 – оглеенные (зеленовато-серые) алевролиты, 4 – бурые алевролиты

После погружения пород на значительную глубину – в область больших давлений и температур биохимическая деятельность, по-видимому, прекращается, либо сильно ослабляется.

О раннеэпигенетическом возрасте глеевого катагенеза свидетельствует оглеение вокруг карбонатизированных стяжений в песчаниках (в Приуралье их называют “каравашками”) и по трещинам в них. Образование каравашков происходит на стадии позднего диагенеза [163, 164], раннего эпигенеза [176] или катагенеза [132]. Но независимо от времени образования каравашков, оглеение более поздний процесс.

Оглеенные зоны в толще красноцветных пород обычно строго следуют контурам контакта водоносных и водоупорных горизонтов. Такой характер приконтактного оглеения сохраняется в том случае, когда песчаники ложатся на размытую поверхность глинисто-алевролитистой толщи, т.е. оглеение произошло после формирования данной толщи пород и погружения их на глубину (рис. 16).

Наблюдаются случаи, когда на размытую поверхность приконтактно оглеенного слоя песчаников ложатся красно-бурые алевролиты без следов эпигенетического оглеения в них на контакте с песчаниками. В этом случае оглеение в песчаниках произошло до отложения данной толщи алевролитов, когда песчаники представляли собой водоносный горизонт, перекрытый какими-то другими породами, служившими водоупором. При последующем поднятии эти породы были размыты. Размыв частично затронул и песчаники. В дальнейшем на размытую поверхность их отложились красно-бурые алевролиты.

Если в оглеенной части бывшего водоносного горизонта встречаются гальки красноцветных глинистых пород, то они также подвергаются эпигенетическому оглеению. Причем мелкие гальки, как правило, оглеены целиком и имеют зеленовато-серую окраску в по-

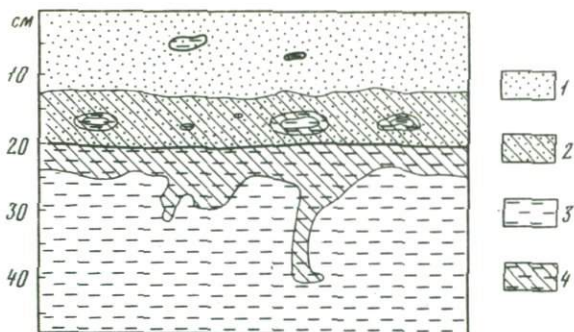


Рис. 17. Оглеение галек глинистых алевролитов в песчаниках нижнего мела Южной Ферганы (Гузанская антиклиналь)

1 - розовато-бурые песчаники, 2 - оглеенные (голубовато-серые) песчаники, 3 - красно-бурые глинистые алевролиты, 4 - оглеенные (зеленовато-серые) глинистые алевролиты

верхностной и в центральной частях. Более крупные оглеены только по внешнему контуру, а в центре имеют красно-бурый или розоватый цвет. Гальки в неоглеенной части водоносного горизонта сохраняют свой первоначальный красно-бурый цвет (рис. 17).

Катагенетическое оглеение произошло раньше дислокаций, нарушивших горизонтальное залегание слоев в красноцветных толщах. Об этом свидетельствует частое отсутствие связи в залегании зеленоватых слоев, которые местами имеют почти вертикальное падение, с современным рельефом. Если дислокации не изменили или мало изменили гидродинамический и геохимический режим бывших водоносных горизонтов, то оглеение могло развиваться и после дислокаций, о чем свидетельствует оглеение пород вокруг трещин, по которым произошло смещение слоев.

ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ
КАРБОНАТНОГО ГЛЕЕВОГО КАТАГЕНЕЗАОГЛЕЕНИЕ В НИЖНЕМЕЛОВЫХ КРАСНОЦВЕТНЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ
ЮЖНОЙ ФЕРГАНЫ

Меловые отложения Ферганской котловины изучались многими исследователями и особенно детально Л.Б. Рухиным [143], В.И. Поповым [125, 126], А.Г. Бабаевым и А.М. Акрамходжаевым [11], А.М. Габрильяном [44], А.В. Сочавой [160] и другими. Во многих работах отмечались диагенетические и эпигенетические изменения в красноцветных породах. Но изменения, обусловленные катагенетическим оглеением, несмотря на их широкое развитие, не привлекали внимания исследователей.

В обнажениях меловых отложений Ферганы повсеместно наблюдаются изменения, обусловленные карбонатным глеевым катагенезом. Наиболее полный разрез меловых отложений находится в центральной части Южной Ферганы, севернее г. Исфары (рис. 18). Здесь обнажаются следующие свиты меловых отложений (снизу вверх): муянская, ляканская, кизил-пиляльская, калачинская, экзогировая (устричная), яловачская, пестроцветная и гознау.

Наиболее ярко глеевый катагенез проявлен в отложениях муянской свиты, представленной толщей глин, алевролитов, песчаников и конгломератов, содержащих то или иное количество карбонатов. Преобладающий цвет этих отложений буровато-красный с отдельными маломощными, но хорошо прослеживающимися прослоями сизовато-, голубовато- и зеленовато-серого цвета. Окраска последних в большинстве случаев является вторичной, обусловленной оглеением. Оглеенные прослои в разрезе красноцветных отложений муянской свиты встречаются через несколько метров. Местами удается наблюдать до 12 таких прослоев.

Эпигенетическое оглеение здесь приурочено преимущественно к прослоям песчаников и конгломератов. Широким развитием пользуется сплошное и приконтактное оглеение. Прослои песчаников и конгломератов небольшой мощности (меньше 1 м) часто оглеены целиком и имеют голубовато-серый цвет со слабо выраженными реликтами первоначальной желтовато-розовой окраски. Прослои этих пород большей мощности, как правило, оглеены только вдоль контактов с подстилающими и перекрывающими их глинистыми породами (глины и глинистые алевролиты). Центральная часть таких прослоев сохраняет первоначальную окраску: желтоватую, желтовато-бурю, розоватую, розовато-бурю или красно-бурю. В распределе-

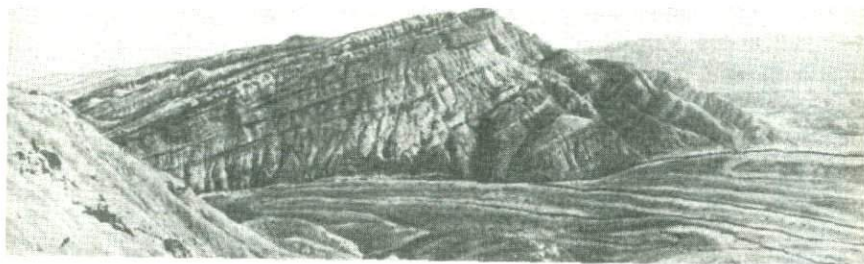


Рис. 18. Обнажение меловых красноцветов в Южной Фергане, севернее г. Исфары (Гузанская антиклиналь)

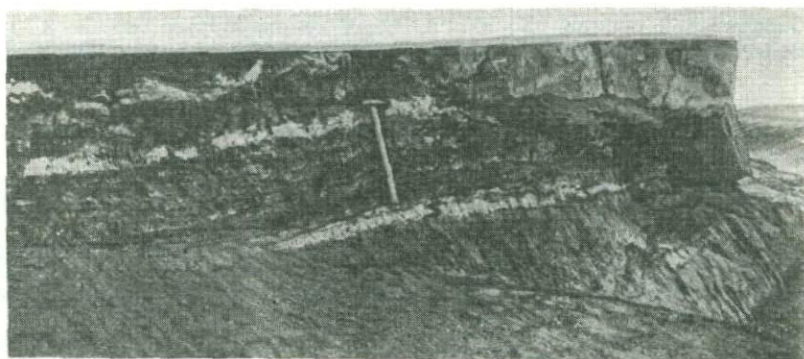


Рис. 19. Приконтактное оглеение прослоев песчаников и глинистых алевролитов в отложениях муянской свиты Южной Ферганы

1 - песчаники, 2 - глинистые алевролиты, 3 - зона оглеения

нии окраски в таких горизонтах выдерживается общая закономерность: наиболее интенсивный красно-бурый цвет приурочен к центральной части прослоя и ослабевает по направлению к контактам.

Приконтактные части глин и глинистых алевролитов, служивших водоупорами, также оглеены на глубину от 5 до 30 см. Оглеенные глины и глинистые алевролиты имеют сизую и светло-серую с зеленоватым оттенком окраску. Переход их в неизмененные красно-бурые породы обычно осуществляется постепенно через промежуточную пятнистую зону. Ширина такой переходной пятнистой зоны в алевролитах достигает 30-50 см, в глинах 15-20 см.

В некоторых горизонтах песчаников на границе их с глинистыми алевролитами прослеживается маломощный (2,0-2,5 см) переходный песчано-глинистый прослой с растительным детритом в виде

Таблица 7

Химический состав (%) неоглеенных красно-бурых (проба 274) немеловых отложений Южной Ферганы и перераспределение эле-

Номер пробы и показатели пересчета	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	Fe _{общ.} выраженное в Fe ₂ O ₃	MnO	MgO
274/68	35,90	0,40	5,48	2,00	0,36	2,40	0,16	2,28
273/68	42,80	0,40	5,80	0,76	0,72	1,55	0,20	3,56
<i>с</i>	42,80	0,40	5,80	-	-	1,55	0,20	3,56
<i>с-а</i>	+6,9	-0,00	+0,32	-	-	-0,85	+0,04	+1,26
<i>с-а · 100</i>	+19,0	0,00	+6,0	-	-	-36,0	+25,0	+58,0

Вынос: Fe > Ca > Na > K > Ti(O). Накопление: Mg > Mn > Si > Al > Ti(O).

и оглеенных голубовато-серых (проба 273) песчаников из ниж-

CaO	Na ₂ O	K ₂ O	H ₂ O ⁻	H ₂ O ⁺	CO ₂	SO ₃	Сумма	CuO
26,88	0,66	1,51	0,42	3,18	21,20	0,16	100,59	0,0037
21,80	0,59	1,36	0,36	2,68	18,28	0,55	100,51	0,0062
21,80	0,59	1,36	-	-	-	-	-	0,0059
-5,08	-0,07	-0,14	-	-	-	-	-	+0,0021
-19,0	-10,7	-9,2	-	-	-	-	-	+22,8

Таблица 8

Химический состав (%) неоглеенных красно-бурых (проба 271) немеловых отложений Южной Ферганы и перераспределение эле-

Номер пробы и показатели пересчета	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	Fe _{общ.} выраженное в Fe ₂ O ₃	MnO	MgO
271	32,02	0,44	7,60	3,24	0,54	3,83	0,17	2,94
277	30,00	0,40	5,90	2,80	0,53	3,40	0,20	2,80
<i>с</i>	33,00	0,44	6,65	-	-	3,74	0,22	3,13
<i>с-а</i>	+0,98	0,00	-0,95	-	-	-0,09	+0,05	+0,19
<i>с-а · 100</i>	+3,06	0,00	-12,5	-	-	-2,36	+29,4	+6,45

Вынос: Na > Al > Cu > K > Fe > Ca > Ti > (O). Накопление: Mn > Mg > Si > Ti(O)

и оглеенных зеленовато-серых (проба 277) алевролитов из ниж-

CaO	Na ₂ O	K ₂ O	H ₂ O ⁻	H ₂ O ⁺	CO ₂	SO ₃	Сумма	CuO
24,52	1,53	2,20	0,96	4,06	20,53	0,16	100,91	0,0075
21,88	1,20	2,00	2,50	4,40	24,66	0,16	99,37	0,0052
24,00	1,32	2,10	-	-	-	-	-	0,0058
-0,52	-0,20	-0,1	-	-	-	-	-	+0,00017
-2,12	-13,2	-4,55	-	-	-	-	-	-22,6

небольших гнезд и отдельных включений. К таким прослоям почти всегда приурочены выделения малахита в виде фитоморфоз и вкрапленности в цементе песчаников.

Наиболее типична для отложений муянской свиты четкая граница между песчаниками и глинистыми алевролитами. Оглеение в песчаниках и алевролитах приконтактное, полосчатое (рис. 19). Ширина оглеенных зон в алевролитах небольшая, пятнистая зона отсутствует. Песчаники в непосредственной близости от оглеенного горизонта имеют более интенсивный красно-бурый цвет. Усиление интенсивности окраски обусловлено, по-видимому, окислением железа, вынесенного из оглеенного горизонта.

В случае, когда граница между песчаниками и алевролитами нечеткая и между ними располагается маломощный песчано-глинистый прослой с растительным детритом оглеение в песчаниках и алевролитах приконтактное, полосчатое, ширина оглеенного горизонта в

алевролитах значительная. Отчетливо развиты переходные зоны: пятнистая зеленовато-бурая в глинистых алевролитах и ржаво-красная в песчаниках.

Для изучения геохимических особенностей глеевого катагенеза в нижнемеловых красноцветных отложениях Южной Ферганы было отобрано 380 пар проб. Изучение шлифов неоглеенных (красноцветных) и оглеенных песчаников показало, что они, как правило, имеют кварц-полевошпатовый состав. Минеральный состав кластической части красноцветных и оглеенных песчаников одинаков. Терригенная часть занимает около 50% площади шлифа и представлена в основном, полевыми шпатами, кварцем, меньше биотитом и хлоритом. Кроме того, здесь встречается много обломков кремнистых, реже карбонатных пород и единичные зерна гематита, эпидота, пироксена. Полевые шпаты представлены, в основном, калиевыми разновидностями, реже кислыми плагиоклазами. Зерна полевых шпа-

тов обычно угловаты и сильно разрушены. Цемент песчаников занимает ~50% площади шлифа и имеет в красноцветных песчаниках чаще всего глинисто-карбонатно-железистый и карбонатно-железистый состав. В оглеенных песчаниках цемент глинисто-карбонатный и карбонатный с реликтами гидроокислов железа. Характер цемента поровый и порово-базальный. В оглеенных песчаниках наблюдается замещение обломков зерен цементирующим веществом. Особенно часто отмечается разъедание зерен полевых шпатов карбонатами цемента.

Красноцветные и оглеенные глинистые алевролиты представляют собой мелкозернистую глинисто-карбонатную массу полимиктового состава. Терригенная часть их состоит из обломков кварца, полевых шпатов, глинистых минералов, чешуек серицита и хлорита. Цемент в красно-бурых алевролитах глинисто-карбонатно-железистый, в оглеенных - карбонатно-глинистый. Вторичные изменения в глинистых алевролитах в шлифах фиксируются менее отчетливо, чем в песчаниках. Чаще всего отмечается вторичная карбонатизация и уменьшение количества гидроокислов железа в цементе.

Расчет подвижности элементов путем сравнения с неподвижным окислом-свидетелем показал, что одни элементы выносились при оглеении за пределы оглеенного горизонта, другие наоборот, накапливались в нем (табл. 7, 8).

Ряд интенсивности выноса элементов при оглеении песчаников имеет следующий вид: $Fe > Ca > Na > K > Ti(O)$. При оглеении контактирующих с ними глинистых алевролитов -



Вынос элементов из песчаников заметно больше, чем из алевролитов, т.е. они интенсивнее изменяются под воздействием глеевых вод, чем алевролиты.

В оглеенных горизонтах и песчаниках, и алевролитов увеличивается содержание MgO , SiO_2 и MnO . Причем в оглеенных песчаниках накопление MgO и SiO_2 значительно более интенсивное, чем в оглеенных алевролитах. В оглеенных горизонтах песчаников несколько увеличивается также содержание Al_2O_3 . Такое перераспределение вещества говорит о возможном синтезе новообразованных алюмосиликатов в оглеенных песчаниках.

Помимо перечисленных элементов в указанных парах проб с помощью тех же окислов-свидетелей изучалось поведение меди в процессе карбонатного глеевого катагенеза. Содержание меди в этих породах было определено методом полярографии и пересчитано на содержание CuO . Произведенные расчеты показали, что содержание меди заметно изменяется при оглеении пород. Как видно из табл. 7 и 8 при оглеении глинистых алевролитов из пород выносятся 22,6% CuO , а при оглеении песчаников содержание CuO в оглеенном горизонте увеличивается на 22,8%.

На рис. 20 показано распределение меди по эпигенетическому профилю, наиболее типичному для нижнемеловых красноцветов Юж-

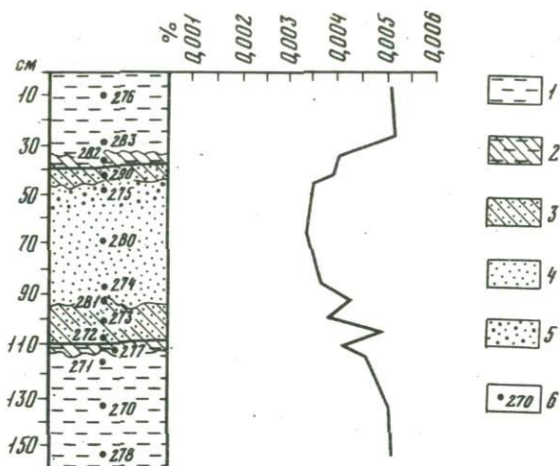


Рис. 20. Эпигенетическое оглеение и распределение меди в красноцветных отложениях нижнего мела Южной Ферганы

1 - красно-бурые глинистые алевролиты, 2 - зеленовато-серые (оглеенные) глинистые алевролиты, 3 - голубовато-серые (оглеенные) песчаники, 4 - розовато-бурые песчаники, 5 - желтовато-бурые песчаники, 6 - точки отбора проб и номер пробы

ной Ферганы. Хорошо видно, что на кривой распределения меди оглеенные горизонты алевролитов отмечаются минимумами, а оглеенные горизонты песчаников - максимумами. Внутри оглеенных горизонтов песчаников распределение меди неравномерное. Повышенные содержания отмечаются в месте перехода оглеенных песчаников в красно-бурые и на контакте оглеенных песчаников с алевролитами. Здесь содержание меди в оглеенных песчаниках приблизительно равно содержанию ее в красно-бурых алевролитах.

Во всех отобранных пробах оглеенных и неизмененных пород изучалось перераспределение Pb, Cr, Ni, Co, Mo, V. Всего проанализировано 380 пар проб, из них 180 пар сопряженных проб красно-бурых и зеленовато-серых (оглеенных) глинистых алевролитов и 164 пары сопряженных проб розовато- или желтовато-бурых и светло-серых, пепельно-серых или голубовато-серых (оглеенных) песчаников. Результаты анализов были обработаны методами математической статистики.

Статистические параметры распределения Cu, Pb, Ni, Cr, V, в оглеенных и неизмененных песчаниках приведены в табл. 9, в оглеенных и неизмененных алевролитах - в табл. 10. Эти параметры показывают, что распределение свинца, хрома, никеля и ванадия в красноцветных неоглеенных песчаниках Южной Ферганы подчиняется нормальному закону распределения частот. Распределение меди находится в соответствии с логнормальным законом. Стандартное отклонение от среднего для меди, никеля, хрома и ванадия прибли-

Таблица 9

Статистические параметры распределения рассеянных элементов в голубовато-серых оглеенных (числитель) и розовато-бурых неоглеенных (знаменатель) песчаниках нижнего мела Южной Ферганы

Элемент	Среднее содержание, %	Дисперсия	Стандартное отклонение	Точность среднего	Закон распределения	Коэффициент оглеения
Cu	$5,30 \cdot 10^{-3}$	$7,24 \cdot 10^{-6}$	$2,69 \cdot 10^{-3}$	$8,79 \cdot 10^{-4}$	L, N	1,50
	$3,54 \cdot 10^{-3}$	$1,58 \cdot 10^{-6}$	$1,25 \cdot 10^{-3}$	$4,27 \cdot 10^{-4}$	L	
Pb	$9,05 \cdot 10^{-4}$	$7,0 \cdot 10^{-9}$	$8,46 \cdot 10^{-5}$	$3,38 \cdot 10^{-5}$	N	0,72
	$12,5 \cdot 10^{-4}$	$9,30 \cdot 10^{-8}$	$3,05 \cdot 10^{-4}$	$1,15 \cdot 10^{-4}$	N	
Ni	$2,90 \cdot 10^{-3}$	$1,27 \cdot 10^{-6}$	$1,12 \cdot 10^{-3}$	$3,19 \cdot 10^{-4}$	L, N	0,94
	$3,2 \cdot 10^{-3}$	$1,73 \cdot 10^{-6}$	$1,31 \cdot 10^{-3}$	$3,72 \cdot 10^{-4}$	N	
Cr	$8,76 \cdot 10^{-3}$	$6,26 \cdot 10^{-6}$	$2,50 \cdot 10^{-3}$	$7,07 \cdot 10^{-4}$	N	1,26
	$6,94 \cdot 10^{-3}$	$4,71 \cdot 10^{-6}$	$2,17 \cdot 10^{-3}$	$6,14 \cdot 10^{-4}$	N	
V	$6,81 \cdot 10^{-3}$	$1,02 \cdot 10^{-5}$	$3,20 \cdot 10^{-3}$	$9,73 \cdot 10^{-4}$	N	1,58
	$4,31 \cdot 10^{-3}$	$2,9 \cdot 10^{-6}$	$1,70 \cdot 10^{-3}$	$4,81 \cdot 10^{-4}$	N	

Таблица 10

Статистические параметры распределения рассеянных элементов в зеленовато-серых оглеенных (числитель) и красно-бурых неоглеенных (знаменатель) нижнемеловых глинистых алевролитах Южной Ферганы

Элемент	Среднее содержание, %	Дисперсия	Стандартное отклонение	Точность среднего	Закон распределения	Коэффициент оглеения
Cu	$4,40 \cdot 10^{-3}$	$1,86 \cdot 10^{-6}$	$1,36 \cdot 10^{-3}$	$5,15 \cdot 10^{-4}$	N	0,83
	$5,33 \cdot 10^{-3}$	$3,54 \cdot 10^{-6}$	$1,88 \cdot 10^{-3}$	$7,10 \cdot 10^{-4}$	L, N	
Pb	$9,63 \cdot 10^{-4}$	$7,40 \cdot 10^{-8}$	$2,74 \cdot 10^{-4}$	$1,02 \cdot 10^{-4}$	L, N	0,73
	$13,1 \cdot 10^{-4}$	$5,90 \cdot 10^{-8}$	$2,43 \cdot 10^{-4}$	$8,84 \cdot 10^{-5}$	N	
Ni	$2,80 \cdot 10^{-3}$	$2,64 \cdot 10^{-5}$	$1,63 \cdot 10^{-3}$	$4,22 \cdot 10^{-4}$	L, N	0,81
	$3,39 \cdot 10^{-3}$	$2,45 \cdot 10^{-6}$	$1,56 \cdot 10^{-3}$	$4,06 \cdot 10^{-4}$	N	
Cr	$7,43 \cdot 10^{-3}$	$1,60 \cdot 10^{-5}$	$4,00 \cdot 10^{-3}$	$1,03 \cdot 10^{-3}$	L, N	1,07
	$6,90 \cdot 10^{-3}$	$2,53 \cdot 10^{-6}$	$2,53 \cdot 10^{-3}$	$6,58 \cdot 10^{-4}$	N	
V	$6,48 \cdot 10^{-3}$	$9,24 \cdot 10^{-6}$	$3,04 \cdot 10^{-3}$	$7,82 \cdot 10^{-4}$	L, N	1,20
	$5,37 \cdot 10^{-3}$	$4,30 \cdot 10^{-6}$	$2,07 \cdot 10^{-3}$	$5,38 \cdot 10^{-4}$	N	

зительно одинаково и составляет 0,3–0,4 величины среднего значения, а для свинца – 0,5.

Величины асимметрии кривых распределения элементов в красноцветных песчаниках обычно меньше единицы. Исключение составляет свинец, для которого асимметрия несколько превышает единицу. Для всех изученных элементов асимметрия имеет положительный знак, что говорит о сдвиге максимума кривых распределений в сторону пониженных концентраций.

Характер распределения свинца и хрома в голубовато-серых оглеенных песчаниках не изменяется, он также подчиняется нормальному закону. Характер распределения ванадия, меди и никеля изменяется. Распределение ванадия находится в соответствии с логнормальным законом, а распределение меди и никеля не подчиняется ни нормальному, ни логнормальному закону.

Стандартное отклонение от среднего для меди и ванадия в оглеенных песчаниках несколько больше, чем в неоглеенных, для хрома и никеля оно приблизительно такое же, а для свинца – несколько меньше.

Величина асимметрии кривых распределения рассеянных элементов в оглеенных песчаниках заметно больше, чем в неоглеенных. Большая величина асимметрии связана с преобладанием в оглеенных песчаниках повышенных концентраций рассеянных элементов.

Распределение свинца, никеля, хрома и ванадия в красно-бурых алевролитах подчиняется нормальному закону (см. табл. 10). Распределение меди более сложно, оно не соответствует ни нормальному, ни логнормальному закону. Стандартное отклонение содержащий рассеянных элементов от среднего для всех элементов приблизительно одного порядка и составляют 0,35–0,40 от величины их средних концентраций.

Характер распределения элементов в зеленовато-серых оглеенных алевролитах отличается от их распределения в красно-бурых алевролитах. Здесь только никель сохраняет прежнее нормальное распределение. Распределение свинца, хрома и ванадия усложняется и не подчиняется ни нормальному, ни логнормальному закону. Распределение меди в оглеенных алевролитах подчиняется нормальному закону. Стандартное отклонение от среднего у хрома, никеля и свинца в оглеенных алевролитах больше, чем в неоглеенных алевролитах, а у ванадия и меди меньше.

Порядок величин асимметрии в распределении всех изученных элементов в оглеенных алевролитах приблизительно тот же, что и в неоглеенных. Однако в отличие от последних асимметрия у хрома и ванадия имеет отрицательный знак, что говорит о сдвиге максимума на кривых распределения этих элементов в область повышенных концентраций относительно среднего значения.

В табл. 11 приведены пределы колебаний и среднее содержание Co, Mo, Zr, Ag, Ga, Y в неизмененных красно-бурых глинистых алевролитах и продуктах их оглеения – зеленовато-серых

Таблица 11

Перераспределение рассеянных элементов в породах нижнего мела Южной Ферганы при оглеении, в вес. %

Порода	Co $\cdot 10^{-4}$	Mo $\cdot 10^{-5}$	Zr $\cdot 10^{-3}$	Ag $\cdot 10^{-5}$	Ga $\cdot 10^{-4}$	Y $\cdot 10^{-3}$
Песчаники Оглеенные (голубовато-серые)	$\frac{2,0-40,0^*}{9,0}$	$\frac{3-10}{5,3}$	$\frac{5-10}{7,0}$	$\frac{0,8-8,0}{2,52}$	$\frac{3-10}{7,04}$	$\frac{2-8}{4,6}$
Неоглеенные (красно-бурые)	$\frac{1,0-15}{5,8}$	$\frac{2,5-12}{9,5}$	$\frac{3-10}{5,9}$	$\frac{0,8-5,0}{1,52}$	$\frac{3,0-8,0}{5,1}$	$\frac{3,0-8,0}{4,6}$
Коэффициент оглеения, K ⁰	1,75	0,56	1,20	1,68	1,40	
Глины, глинистые алевролиты						
Оглеенные (зеленовато-серые)	$\frac{2,0-20,0}{8,0}$	$\frac{1,0-8,0}{6,43}$	$\frac{3,0-15,0}{8,0}$	$\frac{0,8-10}{2,74}$	$\frac{3,0-15,0}{8,0}$	$\frac{1,5-5,0}{3,4}$
Неоглеенные (красно-бурые)	$\frac{3,0-20,0}{11,1}$	$\frac{2,0-15,0}{9,10}$	$\frac{5,0-12,0}{8,0}$	$\frac{0,8-5,0}{2,0}$	$\frac{5,0-12,0}{8,0}$	$\frac{2,0-5,0}{3,7}$
Коэффициент оглеения, K ⁰	0,73	0,70	1,00	1,35	1,00	0,92

*Здесь и далее (табл. 22, 27, 28, 29, 32, 38, 39, 40, 41) - числитель - пределы колебаний содержания, знаменатель - среднее содержание.

глинистых алевролитах, в розовато- или желтовато-бурых песчаниках и продуктах их оглеения - голубовато-серых песчаниках.

Как видно из таблиц содержание микроэлементов в красно-бурых и оглеенных породах неодинаково. Особенно хорошо это видно на примере средних содержаний (знаменатель). Так в оглеенных, песчаниках содержание Cu, Cr, Co, V, Zr, Ag и Ga выше, чем в неизменных красно-бурых. Содержание же Pb, Ni и Mo в оглеенных песчаниках несколько ниже, чем в неизменных красно-бурых.

Коэффициенты оглеения, представляющие собой отношение содержания элемента в оглеенных породах к содержанию его в неизменных красно-бурых породах для Cu, V, Co, Zr, Ag, Cr и Ga больше единицы, а для Pb, Ni и Mo - меньше единицы. Средний коэффициент оглеения для меди равен 1,5, для V - 1,58, для Cr - 1,26, для Co - 1,75, для Zr - 1,20, для Ag - 1,68, для Ga - 1,40, для Pb - 0,72, для Ni - 0,94, для Mo - 0,56. Это говорит о перераспределении микроэлементов в песчаниках при их оглеении, о возможности накопления Cu, V, Co, Zr, Ag, Cr, Ga и выноса из оглеенного горизонта Pb, Ni, Mo.

Характер перераспределения рассеянных элементов при оглеении глинистых пород (глины, глинистые алевролиты) иной, чем при оглеении песчаников. Содержание большинства элементов - Cu, Pb, Ni, Co, Mo, Y - в оглеенных породах ниже, чем в неизмененных красно-бурых. Коэффициенты оглеения для этих элементов меньше единицы и равны соответственно для Cu - 0,83, Pb - 0,73, Ni - 0,81, Co - 0,73, Mo - 0,70, Y - 0,92, что говорит о возможном выносе этих элементов из глинистых алевролитов при их оглеении.

Содержание Cr, V, Ag в оглеенных глинистых породах выше, чем в неизмененных красно-бурых. Коэффициенты оглеения их выше единицы, они равны для Cr - 1,07, V - 1,2, Ag - 1,35, что свидетельствует о возможности накопления их в оглеенных алевролитах. Содержание Zr и Ga при оглеении глинистых пород не изменяется, коэффициенты оглеения их равны единице.

Была проведена проверка достоверности привноса или выноса Cu, Pb, Cr, Ni и V при оглеении путем статистического рассмотрения разностей содержания их в оглеенных и неизмененных красно-бурых породах.

Результаты расчетов приведены в табл. 12, 13. Все полученные значения t для Cu, V, Cr, Pb в песчаниках и алевролитах и Ni в алевролитах удовлетворяют условиям методики (см. гл. II). Это свидетельствует о том, что в исследованных нами породах в процессе глеевого катагенеза действительно происходило перераспределение вещества.

При оглеении песчаников положительный знак $y \bar{\Delta}$ для Cu, V, Cr и $t > 1,96$ (равно соответственно 3,23, 5,36 и 3,20) подтверждает накопление этих элементов в оглеенном горизонте. Отрицательный знак $y \bar{\Delta}$ для Pb и $t < -1,96$ (равно -4,35) свидетельствует о выносе Pb из оглеенного горизонта.

При оглеении алевролитов $\bar{\Delta}$ для Cu, Ni и Pb имеет отрицательное значение, что указывает на возможность выноса этих элементов из оглеенного горизонта, $\bar{\Delta}$ для V имеет положительный знак, что свидетельствует о накоплении его в оглеенном горизонте.

Исключение составляют Ni в песчаниках и Cr в глинистых породах, статистические оценки параметров распределения разностей $x_i - y_i$ которых не удовлетворяют расчетным данным (t для Ni в табл. 13 равно 0,528, для Cr в табл. 12 = 1,00, т.е. $< 1,96$, а $\bar{\Delta}$ имеет положительные значения и для Ni и для Cr) и не подтверждают выноса Ni при оглеении песчаников и накопления Cr при оглеении глинистых пород. Коэффициенты оглеения Cr в глинистых породах (1,07) и Ni в песчаниках (0,94) близки к единице. По-видимому, в том случае, когда K_x^O равен $1 \pm 0,1$ можно говорить только о возможности перемещения элемента при оглеении, а не о действительном выносе или накоплении его, последнее достоверно при значениях $t < 0,9$ и $t > 1,1$ ($0,9 > t > 1,1$):

Выводы. При оглеении глинистых алевролитов происходит вынос меди, свинца, никеля, кобальта, молибдена и накопление ванадия и

Таблица 12

Статистические оценки параметров распределения разностей ($x_i - y_i$) при оглеении в былых водоупорах (глинистые алевролиты, глины) нижнего мела Южной Ферганы

Элемент	$\bar{\Delta}$	$S_{\bar{\Delta}}^2$	$S_{\bar{\Delta}}$	t
Cu	$-0,9 \cdot 10^{-3}$	$0,178 \cdot 10^{-6}$	$0,18 \cdot 10^{-3}$	-5,00
Pb	$-2,22 \cdot 10^{-4}$	$0,312 \cdot 10^{-8}$	$0,56 \cdot 10^{-4}$	-4,96
Cr	$0,66 \cdot 10^{-3}$	$0,445 \cdot 10^{-6}$	$0,66 \cdot 10^{-3}$	1,00
Ni	$-0,58 \cdot 10^{-3}$	$0,177 \cdot 10^{-6}$	$0,42 \cdot 10^{-3}$	-1,33
V	$1,06 \cdot 10^{-3}$	$0,465 \cdot 10^{-6}$	$0,216 \cdot 10^{-3}$	4,9

Таблица 13

Статистические оценки параметров распределения разностей ($x_i - y_i$) при оглеении в былых водоносных горизонтах (песчаники) нижнего мела Южной Ферганы

Элемент	$\bar{\Delta}$	$S_{\bar{\Delta}}^2$	$S_{\bar{\Delta}}$	t
Cr	$1,92 \cdot 10^{-3}$	$0,3601 \cdot 10^{-6}$	$0,6 \cdot 10^{-3}$	3,20
Ni	$0,16 \cdot 10^{-3}$	$0,0916 \cdot 10^{-6}$	$0,308 \cdot 10^{-3}$	0,528
V	$3,24 \cdot 10^{-3}$	$0,3647 \cdot 10^{-6}$	$0,604 \cdot 10^{-3}$	5,364
Cu	$3,75 \cdot 10^{-3}$	$1,355 \cdot 10^{-6}$	$1,16 \cdot 10^{-3}$	3,23
Pb	$-1,00 \cdot 10^{-4}$	$0,525 \cdot 10^{-3}$	$0,23 \cdot 10^{-4}$	-4,35

серебра, при оглеении песчаников - вынос свинца и молибдена и накопление меди, ванадия, хрома, кобальта, циркония, серебра и галлия.

В процессе приконтактного оглеения песчаников и глинистых алевролитов медь и кобальт выносятся из алевролитов и накапливаются в песчаниках. Ванадий и серебро накапливаются в оглеенных горизонтах как песчаников, так и алевролитов. Свинец и молибден, наоборот, выносятся из оглеенных горизонтов и песчаников и алевролитов.

Распределение меди внутри оглеенного горизонта неравномерно. Максимальные содержания приурочены к месту перехода краснобурых пород в оглеенные (глеевый барьер) и к границе оглеенных песчаников и алевролитов.

В оглеенных горизонтах песчаников возможно образование некоторого количества эпигенетических алюмосиликатов.

ОГЛЕЕНИЕ В ВЕРХНЕПЕРМСКИХ КРАСНОЦВЕТНЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ ПРИУРАЛЬЯ

Верхнепермские красноцветные отложения изучались нами в Пермской, Кировской, Оренбургской, Горьковской и Актюбинской областях, в Башкирской, Татарской и Удмуртской АССР.

Сопоставление литолого-фациальных особенностей пород с их окраской привело нас к выводу, что голубоватая, зеленоватая и светло-серая окраска пород в верхнепермских красноцветных отложениях Приуралья часто является вторичной, преобразованной из красно-бурой в результате глеевого катагенеза.

Морфология глеевого катагенеза в Приуралье аналогична морфологии его, описанной в меловых красноцветах Южной Ферганы. Среди морфологических типов наибольшим распространением пользуется приконтактное оглеение типа *B*, класса *B*₁, вида *в*₃ и меньшим — сплошное оглеение типа *A*, видов *а*₁, *а*₂ и *а*₃. Рассмотрим его на примере красноцветных отложений уфимского яруса Пермского Прикамья.

Красноцветные отложения представлены здесь красно-бурыми и бурыми карбонатными глинами и глинистыми алевролитами с прослоями и линзами песчаников и песчанистых алевролитов. Вся толща заметно изменена катагенезом. Здесь все прослои и линзы песчаников (былые водоносные горизонты) на границе их с вмещающими глинистыми породами (былые водоупоры) оглеены. Оглеенные песчаники имеют голубовато-серый цвет. Причем в маломощных древних водоносных горизонтах (5–10 см), как правило, развито сплошное оглеение. В более мощных былых водоносных горизонтах, как правило, развито приконтактное оглеение, но иногда в них развивается и сплошное оглеение. Это относится, главным образом, к прослоям песчаников, переполненным растительными остатками. Ширина полосы приконтактного оглеения в разных водоносных горизонтах различна и колеблется от 3 до 30 см.

Былые водоупоры также часто приконтактно оглеены на различную глубину от 1–3 см до 30–40 см. Оглеенные глины алевролиты светло-серые с заметным зеленоватым оттенком. Границы маломощной полосы приконтактного оглеения в былых водоупорах обычно четкие, линейные, а более мощной — нечеткие, заливистые, в этом случае переход зеленовато-серых оглеенных пород в неоглеенные красно-бурые осуществляется постепенно через промежуточную пятнистую зону.

На рис. 21 показано оглеение линзы среднезернистых слабокарбонатных песчаников, заключенной в толще карбонатных красно-бурых глинистых алевролитов. Песчаники имеют разной интенсивности желтовато-розовый цвет. На контакте с вмещающими их глинистыми алевролитами они оглеены и имеют светло-серый цвет с ярким голубоватым оттенком. Ширина оглеенной полосы 10–20 см с отдельными заливами до 35 см. Распределение карбонатов внутри линзы песчаников неравномерное: в центральной части линзы про-

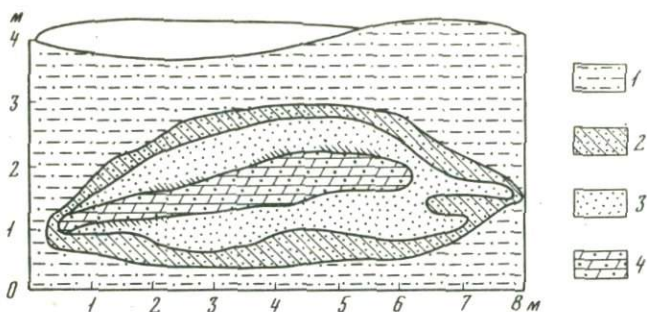


Рис. 21. Оглеение линзы песчаников, залегающей в толще красно-бурых глинистых алевролитов верхней перми Приуралья

1 – красно-бурые глинистые алевролиты, 2 – светлые голубовато-серые среднезернистые песчаники (оглеенные), 3 – желтовато-розовые среднезернистые песчаники, 4 – сильно карбонатизированные желтовато-бурые и буровато-желтые песчаники

слеживается прослой очень плотных сильно карбонатизированных желтовато-бурых песчаников, бурно вскипающих с HCl , остальная масса песчаников с HCl вскипает слабо. Характерна приуроченность оглеения к краевым частям линзы. Центральная часть линзы не оглеена или оглеена слабо. Песчаники здесь имеют желтовато-розовый и буровато-желтый цвет. Переход осветленных песчаников в желтовато-розовые постепенный. В желтовато-розовых и буровато-желтых песчаниках вблизи оглеенных полос наблюдается тонкополосчатое перераспределение железа – чередование желтых, желто-бурых, бурых и вишневых охристых полос размером от 0,5 до 3,0 мм. Приконтактные части алевролитов, вмещающих линзу песчаников, не оглеены. Наоборот, они здесь местами имеют более интенсивный красный цвет.

Наличие очень плотных сильно карбонатизированных песчаников в центральной части линзы объясняется, вероятно, неравномерным выщелачиванием первичного карбонатного цемента водами, пришедшими в водоносный горизонт после формирования данного комплекса пород. Оглеение в этом случае более молодой процесс, чем карбонатизация, так как местами "контакты" этих плотных сильно карбонатных песчаников оглеены (см. рис. 21). Л.В. Пустовалов [132], Г.И. Енцов, Н.А. Игнатъева и Н.П. Старков [67] называют такие песчаники "псевдоконкрециями".

Изучение шлифов песчаников и песчаных алевролитов показало, что они имеют, как правило, полимиктовый, кварц-полевошпатовый состав. Терригенная часть составляет 75–95% и представлена плагиоклазами (50–95%), кварцем (5–15%), биотитом (1–5%), хлоритом (1%), роговой обманкой (0,5%), эпидотом (единичные зерна) обломками изверженных, метаморфических и глинистых пород (0,5–3,5%). Среди плагиоклазов часто встречаются альбит-олигоклазы

№ 8-16 ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) и ортоклазы (KAlSi_3O_8) с содержанием 8% Na_2O . Ортоклазы почти всегда сильно разрушенные. Зерна альбит-олигоклазов разрушены меньше, хорошо видны двойники. По ним часто развит вторичный серицит, а края корродированы карбонатами цемента. Среди обломков кварца встречаются иногда зерна с зазубренными краями, заливы между которыми выполнены карбонатами цемента. Цемент составляет 15-25% и имеет чаще всего глинисто-карбонатный или глинисто-карбонатно-железистый состав. Растворимая часть цемента иногда составляет 90% и состоит из карбонатов кальция (30-80%) и магнезия (5-20%), глинистых минералов (6-16%), окислов железа (3-10%), кремнезема (5-10%) и глинозема (1-10%). Характер цемента поровый, контактовый и порово-базальный. Цемент залечивает трещины в терригенных минералах и корродирует обломки зерен кварца и полевых шпатов.

Сравнение химического состава оглеенных и неизмененных песчаников и контактирующих с ними алевролитов, отобранных в различных районах Приуралья (в бассейне р. Тулвы Пермской области, в бассейне р. Камы и у г. Елабуга Татарской АССР, в бассейне р. Кураши Актюбинской области) показало заметное перераспределение химических элементов при оглеении пород (табл. 14-19). Многие элементы были вынесены за пределы оглеенного горизонта, а некоторые, наоборот, привнесены в него. Ряды интенсивности выноса элементов, рассчитанные относительно неподвижного окислителя, имеют следующий вид:

1. В бассейне р. Тулвы при оглеении песчаников -
 $\text{Mn} > \text{Ca} > \text{Fe} > \text{P} > \text{Mg} > \text{Al} > \text{Si} > \text{K} > \text{Na} > \text{Ti}(\text{O})$,

при оглеении контактирующих с ними алевролитов -

$\text{Fe} > \text{P} > \text{K} > \text{Na}, \text{Mg} > \text{Ca} > \text{Mn} > \text{Al} > \text{Si} > \text{Ti}(\text{O})$.

2. В бассейне р. Камы у г. Елабуга при оглеении песчаников -
 $\text{Ca} > \text{Mn} > \text{Fe} > \text{Mg}, \text{Na} > \text{P} > \text{Al} > \text{Si} > \text{K} > \text{Ti}(\text{O})$,

при оглеении контактирующих с ними алевролитов -

$\text{Mn} > \text{P} > \text{Ca} > \text{K} > \text{Al} > \text{Mg} > \text{Na} > \text{Si} > \text{Ti}(\text{O})$.

3. В бассейне р. Кураши при оглеении песчаников -
 $\text{Fe} > \text{Mn} > \text{Ca} > \text{P} > \text{Na} > \text{Ti}(\text{O})$,

при оглеении контактирующих с ними алевролитов

$\text{Fe} > \text{Mn} > \text{P} > \text{Ca} > \text{Mg} > \text{Si} > \text{K} > \text{Al} > \text{Na} > \text{Ti}(\text{O})$.

Из рассмотрения этих рядов видно, что при оглеении песчаников наиболее сильному выносу подвергаются марганец, кальций и железо. Эти элементы, меняясь местами, возглавляют ряды.

Из данных табл. 14-19 хорошо видно, что бассейн р. Кураши отличается наиболее высокой степенью выщелачивания элементов при оглеении.

Таблица 14

Химический состав (%) неоглеенных красно-бурых (проба 299) перми Приуралья (бассейн р. Тулвы) и перераспределение эле

Номер пробы и показатели пересчета	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	Fe _{общ.} , выраженное в Fe ₂ O ₃	MnO	MgO
299	48,68	0,56	12,30	5,29	0,95	6,35	0,16	3,00
296	57,04	0,72	13,34	3,50	1,12	4,71	0,09	2,90
<i>с-а</i>	-4,18	0,00	-1,80	-	-	-2,68	-0,09	-0,74
<i>с</i>	44,5	0,56	10,50	-	-	3,67	0,07	2,26
<i>с-а</i> · 100	-8,6	0,00	-14,7	-	-	-42,2	-56,2	-24,7
<i>а</i>								

Вынос: Mn > Ca > Fe > P > Mg > Al > Si > K > Na > Ti(O).

Аналитик М.Н. Солдатенкова.

и оглеенных голубовато-серых (проба 296) песчаников верхней перми Приуралья (бассейн р. Тулвы) и перераспределение элементов при оглеении

CaO	Na ₂ O	K ₂ O	H ₂ O ⁻	H ₂ O ⁺	CO ₂	P ₂ O ₅	S	Сумма
11,00	2,19	1,21	3,80	3,78	7,50	0,14	He обн.	100,56
6,50	2,65	1,45	3,58	3,20	4,00	0,13	-	100,22
-5,93	0,13	-0,08	-	-	-	-0,04	-	-
5,07	2,06	1,13	-	-	-	0,10	-	-
-53,8	-5,94	-6,6	-	-	-	-28,6	-	-

Таблица 15

Химический состав (%) неоглеенных бурых (проба 291-а) и оглеенных зеленовато-серых (проба 291-б) глинистых алевролитов верхней перми Приуралья (бассейн р. Тулвы) и перераспределение элементов при оглеении

Номер пробы и показатели пересчета	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	Fe _{общ.} , выраженное в Fe ₂ O ₃	MnO	MgO
291-а	51,50	0,60	15,32	6,24	1,37	7,75	0,09	4,90
291-б	53,66	0,66	15,83	3,83	1,55	5,55	0,09	4,74
<i>с</i>	48,78	0,66	14,39	-	-	5,05	0,082	4,31
<i>с-а</i>	-2,72	0,00	-0,93	-	-	-2,70	-0,008	-0,59
<i>с-а</i> · 100	-5,2	0,00	-6,07	-	-	-35,0	-9,0	-12,0
<i>а</i>								

Вынос: Fe > P > K > Na, Mg > Ca > Mn > Al, > Si > Ti(O).

Аналитик М.Н. Солдатенкова.

и оглеенных голубовато-серых (проба 296) песчаников верхней перми Приуралья (бассейн р. Тулвы) и перераспределение элементов при оглеении

CaO	Na ₂ O	K ₂ O	H ₂ O ⁻	H ₂ O ⁺	CO ₂	P ₂ O ₅	S	Сумма
3,61	1,79	1,70	4,92	5,59	2,30	0,34	He обн.	100,27
3,53	1,62	1,50	5,42	5,58	1,66	0,26	-	99,83
3,21	1,46	1,30	-	-	-	0,23	-	-
-0,40	-0,32	-0,34	-	-	-	-0,11	-	-
-11,0	-12,0	-20,0	-	-	-	-32,0	-	-

Таблица 16

Химический состав (%) неоглеенных розовато-бурых (проба 200) перми (бассейн р. Камы у г. Елабуга) и перераспределение элементов при оглеении

Номер пробы и показатели пересчета	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	Fe _{общ.} , выраженное в Fe ₂ O ₃	MnO	MgO
200	58,37	0,49	11,98	3,24	0,78	4,10	0,11	1,67
201	64,90	0,58	13,25	1,97	0,74	2,79	0,07	1,82
<i>с</i>	54,90	0,49	11,20	-	-	2,36	0,06	1,54
<i>с-а</i>	-3,47	0,00	-0,73	-	-	-1,74	-0,05	-0,13
<i>с-а</i> · 100	-5,95	-	-6,13	-	-	-42,0	-45,4	-7,78
<i>а</i>								

Вынос: Ca > Mn > Fe > Mg, Na > P > Al > Si > K > Ti(O).

Аналитики Е.М. Нактинас и О.Г. Уанова.

и оглеенных голубовато-серых (проба 201) песчаников верхней перми Приуралья (бассейн р. Камы у г. Елабуга) и перераспределение элементов при оглеении

CaO	Na ₂ O	K ₂ O	H ₂ O ⁻	H ₂ O ⁺	CO ₂	P ₂ O ₅	S	Сумма
9,10	2,70	1,72	1,12	1,84	6,30	0,13	He обн.	99,55
4,30	2,98	2,11	1,84	2,38	2,50	0,14	-	99,56
3,64	2,49	1,70	-	-	-	0,12	-	-
-5,46	-0,21	-0,02	-	-	-	-0,01	-	-
-60,1	-7,78	-1,16	-	-	-	-7,69	-	-

Таблица 17

Химический состав (%) неоглеенных красно-бурых (проба 203) литов верхней перми (бассейн р. Камы у г. Елабуга) и перерас

Номер пробы и показатели пересчета	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	Fe _{общ.} , выраженное в Fe ₂ O ₃	MnO	MgO
203	52,54	0,75	15,54	7,64	1,10	7,76	0,11	3,82
202	56,58	0,82	15,76	3,61	1,10	3,73	0,08	3,91
<i>σ</i>	51,4	0,75	14,33	-	-	3,40	0,073	3,55
<i>σ-a</i>	-1,14	-0,00	-1,21	-	-	-4,36	-0,04	-0,27
$\frac{\sigma-a}{a} \cdot 100$	-2,00	0,00	-7,70	-	-	-56,2	-34,0	-7,07

Вынос: Fe > Mn > P > Ca > K > Al > Mg > Na > Si > Ti(O).
Аналитики Е.М. Нактинас и О.Г. Унанова.

Таблица 18

Химический состав (%) неоглеенных желто-бурых (проба 222) верхней перми (бассейн р. Кураши) и перераспределение эле

Номер пробы и показатели пересчета	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	Fe _{общ.} , выраженное в Fe ₂ O ₃	MnO	MgO
222	58,70	0,03	9,57	3,10	0,42	3,57	0,05	1,43
221	63,12	0,03	10,99	1,32	0,40	1,76	0,04	1,58
<i>σ</i>	63,12	0,08	10,99	-	-	1,76	0,036	1,58
<i>σ-a</i>	+4,44	0,00	+1,22	-	-	-1,81	-0,014	+0,15
$\frac{\sigma-a}{a} \cdot 100$	+7,51	0,00	+12,74	-	-	-50,7	-28,0	+10,4

Вынос: Fe > Mn > Ca > P > Na > Ti(O). Накопление: K > Al > Mg > Si > Ti(O).
Аналитики Е.М. Нактинас и О.Г. Унанова.

Таблица 19

Химический состав (%) неоглеенных красно-бурых (проба 205) перми (бассейн р. Кураши) и перераспределение элементов

Номер пробы и показатели пересчета	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	Fe _{общ.} , выраженное в Fe ₂ O ₃	MnO	MgO
205	48,94	0,33	9,02	3,75	0,23	4,00	0,13	2,19
209	50,00	0,50	9,77	1,54	0,22	1,78	0,11	2,21
<i>σ</i>	33,00	0,33	6,44	-	-	1,18	0,07	1,46
<i>σ-a</i>	-15,94	0,00	-2,58	-	-	-2,82	-0,06	-0,73
$\frac{\sigma-a}{a} \cdot 100$	-32,65	0,00	-28,6	-	-	-70,5	-46,1	-33,3

Вынос: Fe > Mn > P > Ca > Mg > Si > K > Al > Na > Ti(O).
Аналитики Е.М. Нактинас и О.Г. Унанова.

и оглеенных зеленовато-серых (проба 202) глинистых алевро-пределение элементов при оглеении

CaO	Na ₂ O	K ₂ O	H ₂ O ⁻	H ₂ O ⁺	CO ₂	P ₂ O ₅	S	Сумма
15,42	1,16	1,98	3,08	1,94	11,66	0,1	Не обн.	99,93
15,30	1,37	2,06	2,82	2,18	12,14	0,1	"	100,32
10,10	0,90	1,36	-	-	-	0,06	-	-
-5,32	-0,26	-0,62	-	-	-	-0,04	-	-
-34,5	-22,4	-31,3	-	-	-	-40	-	-

и оглеенных голубовато-светло-серых (проба 221) песчаников элементов при оглеении

CaO	Na ₂ O	K ₂ O	H ₂ O ⁻	H ₂ O ⁺	CO ₂	P ₂ O ₅	S	Сумма
10,06	1,11	1,8	3,90	2,75	7,60	0,10	Не обн.	100,62
7,60	1,07	2,09	4,11	3,03	5,10	0,08	"	100,56
7,61	1,07	2,09	-	-	-	0,08	-	-
-2,46	-0,04	+0,29	-	-	-	+0,02	-	-
-24,6	-3,6	+16,0	-	-	-	-20,0	-	-

и оглеенных зеленовато-серых (проба 209) алевролитов верхней перми при оглеении

CaO	Na ₂ O	K ₂ O	H ₂ O ⁻	H ₂ O ⁺	CO ₂	P ₂ O ₅	S	Сумма
3,72	1,53	3,44	2,50	4,62	2,58	0,20	Не обн.	100,09
3,40	1,59	3,31	2,54	4,46	2,55	0,14	"	99,85
3,10	1,45	3,01	-	-	-	0,13	-	-
-0,62	-0,08	-0,43	-	-	-	-0,07	-	-
-16,6	-5,20	-12,5	-	-	-	-30	-	-

Таблица 20

Статистические параметры распределения рассеянных элементов
енных (знаменатель) песчаниках верхней перми Приуралья

Элемент	Среднее содержание, %	Дисперсия	Стандартное отклонение	Точность среднего
Cu	$5,2 \cdot 10^{-3}$	$6,02 \cdot 10^{-7}$	$7,76 \cdot 10^{-4}$	$2,30 \cdot 10^{-4}$
	$4,5 \cdot 10^{-3}$	$4,63 \cdot 10^{-7}$	$6,8 \cdot 10^{-4}$	$1,64 \cdot 10^{-4}$
Pb	$5,0 \cdot 10^{-4}$	$5,8 \cdot 10^{-8}$	$2,32 \cdot 10^{-4}$	$5,6 \cdot 10^{-5}$
	$6,1 \cdot 10^{-4}$	$2,1 \cdot 10^{-8}$	$1,46 \cdot 10^{-4}$	$4,28 \cdot 10^{-5}$
Ni	$6,5 \cdot 10^{-3}$	$5,0 \cdot 10^{-6}$	$2,23 \cdot 10^{-3}$	$5,4 \cdot 10^{-4}$
	$7,8 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{-5}$	$4,02 \cdot 10^{-3}$	$9,7 \cdot 10^{-4}$
Cr	$3,5 \cdot 10^{-2}$	$1,58 \cdot 10^{-4}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$	$3,03 \cdot 10^{-3}$
	$3,1 \cdot 10^{-2}$	$1,75 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^{-2}$	$3,19 \cdot 10^{-3}$
V	$1,9 \cdot 10^{-2}$	$9,58 \cdot 10^{-5}$	$9,79 \cdot 10^{-3}$	$2,80 \cdot 10^{-3}$
	$7,5 \cdot 10^{-3}$	$1,36 \cdot 10^{-5}$	$3,68 \cdot 10^{-3}$	$8,89 \cdot 10^{-4}$

В южном Приуралье (бассейн р. Кураши) глеевый катагенез приводил, по-видимому, к интенсивному разложению породообразующих минералов и выносу значительной части (от 22,4% до 70,5%) составляющих их химических элементов. В оглеенных песчаниках не исключена возможность синтеза эпигенетических алюмосиликатов. В Южном Приуралье древесные остатки, заключенные в песчаниках, часто окремнены.

Для изучения поведения меди, свинца, хрома, ванадия и никеля в карбонатном глеевом катагенезе проанализировано 500 проб. Параметры распределения этих элементов приведены в табл. 20, 21.

Из табл. 20 следует, что распределение рассеянных элементов в верхнепермских песчаниках неоднородно и сложно, часто не подчиняется ни нормальному, ни логнормальному закону распределения частот (медь, никель, ванадий - в красно-бурых песчаниках, свинец и никель - в голубовато-серых песчаниках). Только распределение хрома как в красно-бурых, так и в голубовато-серых песчаниках находится в соответствии с нормальным законом. Медь и ванадий в оглеенных песчаниках распределены согласно логнормальному закону.

Из табл. 21 видно, что медь и ванадий в красно-бурых алевролитах находятся в соответствии с нормальным законом распределения частот, свинец, никель и хром не подчиняются ни нормальному,

в голубовато-серых оглеенных (числитель) и красно-бурых неогле-

Асимметрия	Экссесс	Закон распределения	Коэффициент оглеения
-1,90	0,79	=L	1,15
1,56	3,46	≠L, N	
20,56	-13,64	≠L, N	0,82
0,028	-0,41	=L	
8,62	-5,37	≠L, N	0,90
7,02	-5,08	≠L, N	
1,44	1,93	=N	1,13
1,55	1,14	=N	
-0,68	0,05	=L	2,53
6,58	-4,15	≠L, N	

ни логнормальному закону. В оглеенных алевролитах только свинец распределяется так же как в неоглеенных, характер распределения других рассеянных элементов изменяется. Так, медь здесь не подчиняется ни нормальному, ни логнормальному закону, а никель, хром и ванадий находятся в соответствии с логнормальным законом распределения частот.

Дисперсия, характеризующая степень отклонения рассеянных содержаний элементов в породах от их среднего значения, больше в оглеенных породах, чем в неоглеенных. Это справедливо как в случае соответствия распределения элемента нормальному закону, так и в случае несоответствия ни нормальному, ни логнормальному закону. В табл. 22 показаны минимальные, максимальные и средние содержания рассеянных элементов в оглеенных и неоглеенных песчаниках, глинах и глинистых алевролитах.

Из табл. 20-22 видно, что в оглеенных голубовато-серых песчаниках содержание меди, хрома, ванадия и циркония выше, чем в неоглеенных красно-бурых. Средние коэффициенты оглеения этих элементов больше 1 и равны для меди 1,15, для хрома - 1,13, для ванадия - 2,53, для циркония - 1,20.

Содержание свинца, молибдена, иттрия, кобальта и никеля, наоборот, в оглеенных песчаниках ниже, чем в неоглеенных. Средние

Таблица 21

Статистические параметры распределения рассеянных элементов
енных (знаменатель) глинах и глинистых алевролитах верхней

Элемент	Среднее содержание, %	Дисперсия	Стандартное отклонение	Точность среднего
Cu	$4,4 \cdot 10^{-3}$	$1,21 \cdot 10^{-5}$	$1,10 \cdot 10^{-3}$	$2,26 \cdot 10^{-4}$
	$5,6 \cdot 10^{-3}$	$1,12 \cdot 10^{-6}$	$1,06 \cdot 10^{-3}$	$2,18 \cdot 10^{-4}$
Pb	$5,0 \cdot 10^{-4}$	$1,00 \cdot 10^{-8}$	$1,00 \cdot 10^{-4}$	$2,08 \cdot 10^{-5}$
	$6,5 \cdot 10^{-4}$	$3,62 \cdot 10^{-7}$	$6,01 \cdot 10^{-4}$	$1,23 \cdot 10^{-4}$
Ni	$5,77 \cdot 10^{-3}$	$6,75 \cdot 10^{-6}$	$2,59 \cdot 10^{-3}$	$6,9 \cdot 10^{-4}$
	$7,5 \cdot 10^{-3}$	$6,9 \cdot 10^{-6}$	$2,6 \cdot 10^{-3}$	$5,4 \cdot 10^{-4}$
Cr	$1,79 \cdot 10^{-2}$	$1,00 \cdot 10^{-4}$	$1,01 \cdot 10^{-2}$	$2,64 \cdot 10^{-3}$
	$1,58 \cdot 10^{-2}$	$2,24 \cdot 10^{-5}$	$4,74 \cdot 10^{-3}$	$9,74 \cdot 10^{-3}$
V	$1,63 \cdot 10^{-2}$	$3,35 \cdot 10^{-4}$	$1,83 \cdot 10^{-2}$	$4,45 \cdot 10^{-3}$
	$9,4 \cdot 10^{-3}$	$2,2 \cdot 10^{-5}$	$4,7 \cdot 10^{-3}$	$9,65 \cdot 10^{-4}$

Таблица 22

Перераспределение рассеянных элементов в породах верхней

Порода	Co, $\cdot 10^{-3}$	Mo, $\cdot 10^{-5}$
Песчаники (332 пробы)		
Оглеенные (голубовато-серые)	$\frac{5-3,5}{1,8}$	$\frac{1,1-6,0}{4,25}$
Неоглеенные (красно-бурые)	$\frac{0,5-4,8}{2,3}$	$\frac{1,1-3,0}{5,42}$
Коэффициент оглеения, K^0	0,80	0,80
Глины, глинистые алевролиты (482 проб)		
Оглеенные (зеленовато-серые)	$\frac{0,4-4,5}{2,1}$	$\frac{0,8-20,0}{4,06}$
Неоглеенные (красно-бурые)	$\frac{0,5-7,5}{2,5}$	$\frac{1,1-20,0}{6,32}$
Коэффициент оглеения, K^0	0,84	0,64

в зеленовато-серых оглеенных (числитель) и красно-бурых неоглеенных (знаменатель) глинах и глинистых алевролитах верхней перми Приуралья

Асимметрия	Экссесс	Закон распределения	Коэффициент оглеения
$\frac{4,95}{1,47}$	$\frac{-0,49}{-0,80}$	$\neq L, N$ $= N$	0,80
$\frac{2,15}{35,37}$	$\frac{-1,76}{-24,70}$	$\neq L, N$ $\neq L, N$	0,77
$\frac{-1,41}{1,90}$	$\frac{0,075}{2,27}$	$= L$ $\neq L, N$	0,77
$\frac{0,65}{2,95}$	$\frac{-1,42}{-3,51}$	$= L$ $\neq N, L$	1,14
$\frac{0,42}{0,88}$	$\frac{-0,40}{0,94}$	$= L$ $= N$	1,73

перми Приуралья при оглеении

Ag, $\cdot 10^{-5}$	Sc, $\cdot 10^{-3}$	Zr, $\cdot 10^{-3}$	V, $\cdot 10^{-3}$	Ga, $\cdot 10^{-4}$
Песчаники (332 пробы)				
$\frac{3,0-20,0}{8,0}$	$\frac{5,0-30,0}{15,0}$	$\frac{3,3-8,0}{6,1}$	$\frac{1,5-6,0}{2,7}$	$\frac{6,0-10,0}{7,4}$
$\frac{3,0-10,0}{5,0}$	$\frac{2,0-15,0}{7,0}$	$\frac{1,1-8,0}{5,05}$	$\frac{2,2-6,0}{3,15}$	$\frac{6,0-12,0}{7,4}$
1,6	2,14	1,20	0,86	1,0
Глины, глинистые алевролиты (482 проб)				
$\frac{3,0-30,0}{10,0}$	$\frac{0,6-0,7}{2,20}$	$\frac{1,1-8,0}{4,84}$	$\frac{1,0-5,0}{2,16}$	$\frac{5,5-8,0}{6,9}$
$\frac{3,0-15,0}{8,0}$	$\frac{0,5-5,6}{1,6}$	$\frac{1,1-10,0}{5,32}$	$\frac{1,0-6,0}{2,32}$	$\frac{3,3-12,0}{7,8}$
1,25	1,40	0,91	0,93	0,87

коэффициенты оглеения их меньше 1 и равны для свинца 0,82, молибдена - 0,80, иттрия - 0,86, никеля - 0,90, кобальта - 0,80.

При оглеении алевролитов в зеленовато-серых разностях пород отмечаются более высокие содержания хрома и ванадия по сравнению с красно-бурыми породами. Средние коэффициенты оглеения их равны 1,14 для хрома и 1,73 для ванадия.

В отличие от песчаников в алевролитах среднее содержание меди в оглеенных породах ниже, чем в неоглеенных, хотя в отдельных случаях в оглеенных алевролитах отмечаются более высокие содержания рассеянной меди, чем в неоглеенных. Но средний коэффициент оглеения меди в алевролитах меньше 1, он равен 0,80.

Среднее содержание свинца, никеля, кобальта, молибдена, иттрия, циркония, галлия и скандия в оглеенных алевролитах ниже, чем в неоглеенных. Средние коэффициенты оглеения этих элементов в алевролитах меньше 1 ($K_{Pb}^O - 0,77$; $K_{Ni}^O - 0,77$; $K_{Co}^O - 0,84$; $K_{Mo}^O - 0,64$; $K_{Zr}^O - 0,91$; $K_{Ga}^O - 0,87$; $K_{Sc}^O - 0,91$).

Таким образом, данные табл. 20-22 свидетельствуют о перераспределении рассеянных элементов в процессе карбонатного глеевого катагенеза. В оглеенных горизонтах песчаников вероятно накопление меди, хрома, ванадия и циркония, в оглеенных горизонтах алевролитов - хрома и ванадия. Из оглеенных горизонтов песчаников и алевролитов возможен вынос свинца, никеля, кобальта, молибдена, иттрия. Из оглеенных горизонтов алевролитов вынос меди (K_{Cu}^O здесь равен 0,80).

Данные табл. 23 подтверждают достоверность накопления в оглеенных песчаниках меди, хрома и ванадия, при положительных значениях $\bar{\Delta}$ критерий t для них равен соответственно +3,5, +2,3 и +5,39 и вынос из оглеенных песчаников свинца и никеля, которые имеют отрицательные $\bar{\Delta}$ и критерий $t < 1,96$ (равные -2,42 и -2,82 соответственно).

Данные табл. 24 подтверждают накопление в оглеенных алевролитах хрома и ванадия (критерий t этих элементов равен +2,17 и +3,38 соответственно) и вынос из оглеенных горизонтов алевролитов свинца (t равен -4,08) и никеля (t равен -4,6) и, вероятно, меди. Критерий t для меди равен -1,99, он близок граничному t (-1,96). По-видимому, в процессе карбонатного глеевого катагенеза наряду с выносом меди из алевролитов возможно и ее накопление в них. В изученных нами пробах вынос меди из оглеенных алевролитов, по-видимому, несколько преобладает над накоплением, о чем свидетельствует отрицательный знак у $\bar{\Delta}$ (см. табл. 24) и коэффициент оглеения меньше единицы (0,80, см. табл. 21).

Таким образом, данные анализов, обработанные методом математической статистики, подтверждают перераспределение рассеянных элементов в толще верхнепермских красноцветных пород в процессе карбонатного глеевого катагенеза. В результате оглеения

Таблица 23

Статистические оценки параметров распределения разностей ($x_i - y_i$) при оглеении песчаников верхней перми Приуралья

Элемент	$\bar{\Delta}$	$s^2_{\bar{\Delta}}$	$s\bar{\Delta}$	t
Cu	$+0,635 \cdot 10^{-3}$	$0,0326 \cdot 10^{-6}$	$0,181 \cdot 10^{-3}$	+3,5
Pb	$-1,0 \cdot 10^{-4}$	$0,1686 \cdot 10^{-8}$	$0,41 \cdot 10^{-4}$	-2,42
Cr	$+6,6 \cdot 10^{-3}$	$8,3 \cdot 10^{-6}$	$2,88 \cdot 10^{-3}$	+2,3
Ni	$-1,0 \cdot 10^{-3}$	$0,123 \cdot 10^{-6}$	$0,351 \cdot 10^{-3}$	-2,82
V	$+9,1 \cdot 10^{-3}$	$2,8 \cdot 10^{-6}$	$1,67 \cdot 10^{-3}$	+5,39
Mo	$-1,02 \cdot 10^{-5}$	$0,0626 \cdot 10^{-10}$	$0,252 \cdot 10^{-5}$	-4,01

Таблица 24

Статистические оценки параметров распределения разностей ($x_i - y_i$) при оглеении алевролитов верхней перми Приуралья

Элемент	$\bar{\Delta}$	$s^2_{\bar{\Delta}}$	$s\bar{\Delta}$	t
Cu	$-0,412 \cdot 10^{-3}$	$0,0761 \cdot 10^{-6}$	$0,276 \cdot 10^{-3}$	-1,99
Pb	$-1,02 \cdot 10^{-4}$	$0,0624 \cdot 10^{-8}$	$0,250 \cdot 10^{-4}$	-4,08
Cr	$+3,56 \cdot 10^{-4}$	$2,68 \cdot 10^{-6}$	$1,64 \cdot 10^{-3}$	+2,17
Ni	$-1,91 \cdot 10^{-3}$	$0,173 \cdot 10^{-6}$	$0,416 \cdot 10^{-3}$	-4,6
V	$+6,05 \cdot 10^{-3}$	$3,2 \cdot 10^{-6}$	$1,79 \cdot 10^{-3}$	+3,38
Mo	$-1,01 \cdot 10^{-5}$	$0,126 \cdot 10^{-10}$	$0,352 \cdot 10^{-5}$	-2,80

изменяются законы распределения рассеянных элементов как в песчаниках, так и в алевролитах. В оглеенных породах они распределены более неравномерно и испытывают большую степень рассеяния от их среднего содержания. Большая дисперсия у рассеянных элементов в оглеенных породах объясняется, вероятно, неравномерной фиксацией (или выщелачиванием) этих элементов при оглеении в каждом конкретном оглеенном горизонте и части оглеенного горизонта. Об этом же свидетельствует значительная величина стандартного отклонения от среднего значения их содержаний в породах.

Медь при оглеении алевролитов переходит в подвижное состояние и может выноситься из оглеенного горизонта.

На рис. 22 изображен эпигенетический профиль в красноцветных отложениях верхней перми в бассейне р. Тулвы, и показано распре-

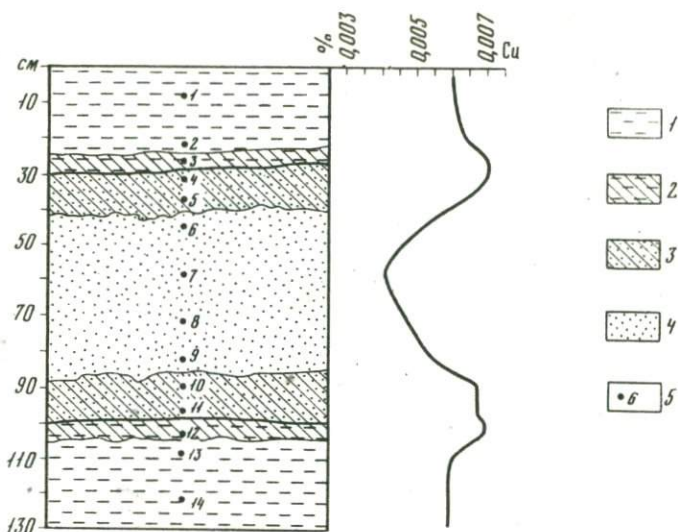


Рис. 22. Эпигенетическое оглеение и распределение меди в верхнепермских красноцветных отложениях Приуралья (бассейн р. Тулва)

1 - красно-бурые глинистые алевролиты, 2 - зеленовато-серые (оглеенные) алевролиты, 3 - голубовато-серые (оглеенные) песчаники, 4 - розовато-бурые песчаники, 5 - точки отбора проб и номера проб

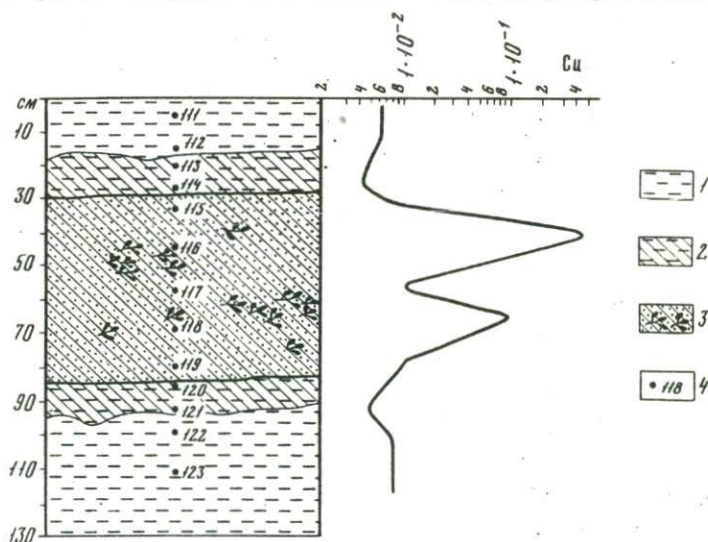


Рис. 23. Эпигенетическое оглеение и распределение меди в верхнепермских красноцветных отложениях Приуралья (бассейн р. Большой Юг, приток р. Тулвы)

1 - бурые глинистые алевролиты, 2 - зеленовато-серые и голубовато-серые (оглеенные) глинистые алевролиты, 3 - голубовато-серые (оглеенные) песчаники с растительными остатками и малахитом, 4 - точки отбора проб и номера проб

деление в нем меди. В толще красно-бурых глинистых алевролитов залегает прослой розовато-бурых песчаников мощностью около 70 см. И песчаники и алевролиты приконтактно оглеены, первые на глубину 10-15 см, вторые на глубину 5-7 см. На кривой распределения меди хорошо видно, что в оглеенных горизонтах песчаников наблюдается некоторое увеличение содержания меди по сравнению с неоглеенными бурыми и розовато-бурыми горизонтами.

На рис. 23 показан другой эпигенетический профиль в верхнепермских красноцветных отложениях того же района (бассейн р. Б. Юг - приток р. Тулвы). Здесь в толще бурых глинистых алевролитов прослеживается прослой голубовато-серых песчаников мощностью приблизительно 0,5 м. Песчаники оглеены по всему горизонту. Местами наблюдаются только слабые реликты первоначальной красно-бурой окраски. Глинистые алевролиты на контакте с песчаниками также оглеены на глубину 12 - 15 см. В прослое песчаников встречаются растительные остатки и псевдоморфозы малахита по ним. Содержание меди в оглеенных песчаниках (до 0,5%) резко повышено по сравнению со средним содержанием ее в бурых ($4,5 \cdot 10^{-3}$). Наиболее высокие содержания меди отмечаются вблизи растительных остатков. Содержание меди в оглеенных алевролитах этого района несколько ниже, чем в неоглеенных. На кривой, отражающей распределение меди по профилю, горизонты оглеенных алевролитов отмечены двумя небольшими, но четко выраженными минимумами.

Анализируя характер распределения меди при оглеении алевролитов в двух рассмотренных эпигенетических профилях, можно предположить, что накопление меди в оглеенных песчаниках сопровождается некоторым выносом меди из зоны приконтактного оглеения алевролитов.

Такой характер распределения меди можно объяснить следующим образом. Разлагавшиеся растительные остатки, заключенные в песчаниках, служили, по-видимому, локальными осадителями меди. Фитоморфозы малахита и отсутствие сульфидов свидетельствуют о том, что разложение растительных остатков не сопровождалось выделением сероводорода (бессероводородное брожение). Вокруг них создавался ореол подкисленной среды, в котором и происходило осаждение меди из глеевых вод в виде карбонатов (малахита). В результате этого содержание растворенной меди в горизонте песчаников понижалось. При выравнивании концентраций происходил отток растворенной меди из оглеенных алевролитов в песчаники. Содержание ее в оглеенных алевролитах понижалось.

Распределение меди и других рассеянных элементов в пределах оглеенных горизонтов изучалось на примере отложений, обнажающихся на правом берегу р. Камы вблизи г. Елабуги. На рис. 24 показаны характерные для этих отложений эпигенетические профили и распределение в них меди и ванадия (см. рис. 24, а), меди и никеля (см. рис. 24, б). Содержание меди в оглеенных песчаниках выше, чем в неоглеенных красно-бурых, но распределение ее по оглеенным горизонтам разное.

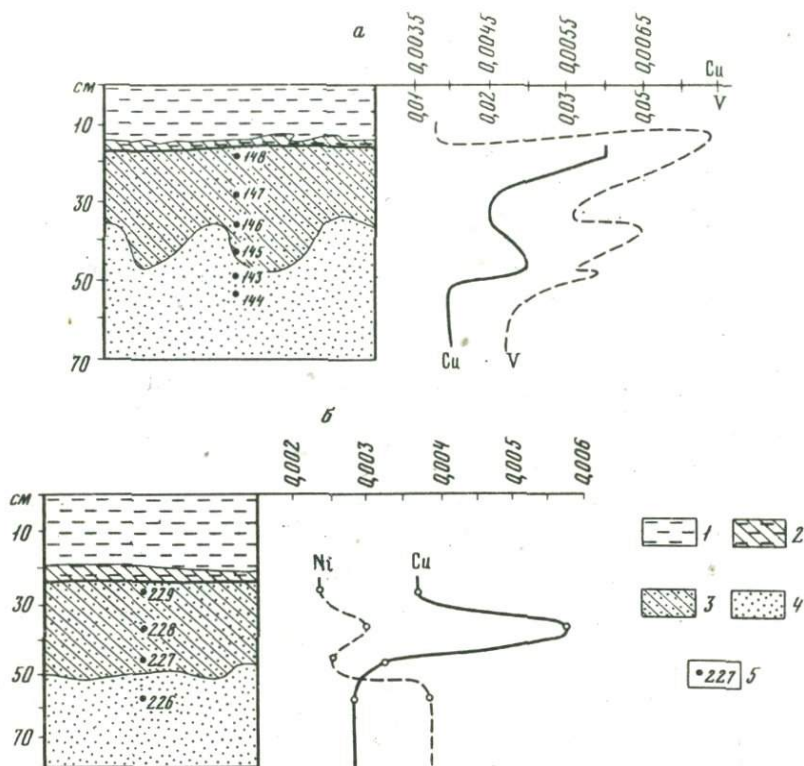


Рис. 24. Распределение рассеянных элементов в зоне оглеения песчаников верхней перми Приуралья (бассейн р. Камы):

a - Cu и V; *б* - Cu и Ni

1 - красно-бурые глинистые алевролиты, 2 - зеленовато-серые (оглеенные) глинистые алевролиты, 3 - голубовато-серые (оглеенные) песчаники, 4 - розовато-бурые песчаники, 5 - точки отбора проб и номера проб

На рис. 24, *a* на кривой распределения меди отмечается два максимума: один - в месте перехода красно-бурых песчаников в голубовато-серые и второй - вблизи контакта оглеенных песчаников с алевролитами.

На рис. 24, *б*, наиболее высокие содержания меди отмечаются в средней части оглеенного горизонта. По краям его (в месте перехода красно-бурых песчаников в голубовато-серые и вблизи контакта с алевролитами) содержание меди хотя и выше, чем в красно-бурых песчаниках, но ниже, чем в центральной части зоны оглеения. Здесь же показано распределение никеля в зоне оглеения песчаников. Содержание никеля в голубовато-серых песчаниках ниже, чем в красно-бурых. Распределение никеля в зоне оглеения неравно-

мерное. Наиболее низкие содержания его отмечаются в краевой части зоны оглеения — в месте перехода неоглеенных песчаников в оглеенные и вблизи контакта песчаников с алевролитами. В центральной части зоны оглеения отмечается некоторое увеличение содержания никеля по сравнению с содержанием его в краевых частях оглеенного горизонта песчаников.

Здесь же приведена кривая распределения ванадия в зоне оглеения песчаников и алевролитов, на которой отмечены резко выраженные пики максимальных содержаний. Причем содержание ванадия в оглеенных песчаниках выше, чем в оглеенных алевролитах. Распределение ванадия внутри зоны оглеения песчаников неравномерное. Наиболее высокие содержания его приурочены к краевым частям зоны оглеения. В центральной части оглеенного горизонта наблюдается резкое уменьшение содержания ванадия. Оно здесь приближается к содержанию его в неоглеенных песчаниках.

Помимо элементов, изображенных на рис. 24, в этих же отложениях путем детального опробования было изучено также поведение хрома и свинца. Распределение их по эпигенетическому профилю сложное. Зоны оглеения песчаников отмечаются повышенным содержанием хрома и пониженным содержанием свинца. Распределение их внутри зоны оглеения неравномерное. Максимальные содержания хрома и минимальные содержания свинца приурочены к краевой части зоны оглеения — месту перехода голубовато-серых песчаников в розовато-бурые и бурые.

Зоны оглеения алевролитов на кривых распределения элементов обычно отмечают пониженным содержанием свинца, никеля, меди, хрома и повышенным содержанием ванадия.

Выводы. Изучение распределения меди и других рассеянных элементов при оглеении в верхнепермских красноцветах Приуралья показало, что поведение их в глеевом катагенезе различно.

Характер распределения меди, свинца, никеля, кобальта, ванадия, хрома, циркония и молибдена между оглеенными и неоглеенными (красно-бурыми) разностями песчаников при приконтактном оглеении аналогичен характеру распределения этих элементов при оглеении нижнемеловых красноцветных отложений Южной Ферганы, описанному выше, т.е. при оглеении в песчаниках происходит накопление в оглеенных горизонтах меди, ванадия, хрома, кобальта, циркония и вынос свинца, никеля, молибдена. Кроме того, из оглеенных горизонтов песчаников верхней перми Приуралья выносятся иттрий. При оглеении алевролитов в оглеенных горизонтах накапливаются ванадий и хром. Большинство других рассеянных элементов либо выносятся из оглеенных горизонтов алевролитов (медь, свинец, никель, молибден, галлий), либо находится в неустойчивом состоянии и при незначительном изменении геохимических условий (увеличении или уменьшении щелочности, изменении окислительно-восстановительного потенциала) может также выноситься из оглеенного горизонта (скандий, кобальт, иттрий, цирконий).

ОГЛЕЕНИЕ В ОТЛОЖЕНИЯХ ПЕРМО-КАРБОНА ЦЕНТРАЛЬНОГО КАЗАХСТАНА (МЕСТОРОЖДЕНИЕ ДЖЕЗКАЗГАН)

Изучение и освоение Джезказганского рудного района в Центральном Казахстане связано с именами известных советских геологов. Особенно большая роль принадлежит выдающемуся ученому геологу академику К.И. Сатпаеву, работами которого доказана перспективность этого одного из крупнейших месторождений мира.

Геологические особенности и вопросы генезиса месторождения, вещественный состав руд и рудоносных толщ освещены в работах А.А. Арустамова [6], Р.Б. Аубакировой, И.К. Ахметова, Н.Б. Голодновой, В.В. Гурбы, К.Д. Джаминова, Ш.Е. Есенова [68, 69], Т.Е. Едресова, А.К. Каюпова [80], В.А. Кима, Д.С. Кунаева, Г.Д. Младенцева [106], К.М. Муканова, Н.Н. Нуралина [68, 69], Г.Б. Паршина [6], К.И. Сатпаева [149], Т.А. Сатпаевой [150], С.Ш. Сейфулина [68, 69], Г.С. Сафаргалиева [171], П.Т. Тажибаевой [169, 170], В.И. Штифанова [6], И.К. Ахметова [9], В.М. Попова [128, 129], Н.М. Страхова [164], Ф.В. Чухрова [180], В.Д. Шутова и И.Л. Дружинина [187, 65], Л.Ф. Наркелюна [107, 108], А.И. Германова и М.В. Пантелеева [48], А.М. Лурье и И.Ф. Габлиной [42, 43, 99, 100, 101], Е.А. Баскова [13] и других.

Палеогидрогеологический анализ условий формирования месторождения дан Е.А. Басковым [13].

Известно, что вопрос генезиса Джезказгана является предметом длительных непрекращающихся дискуссий. Существуют разные, часто диаметрально противоположные точки зрения на генезис этого месторождения. Наряду с теорией гидротермально-метасоматического происхождения оруденения (К.И. Сатпаев) существует гипотеза осадочного генезиса этого месторождения (В.М. Попов, Л.Ф. Наркелюн, И.Л. Дружинин). Были высказаны представления об эпигенетическом происхождении медного оруденения вне связи с постмагматическими гидротермами (А.И. Германов, Е.А. Басков, А.И. Перельман, Е.Н. Борисенко).

Не останавливаясь подробно на анализе этих представлений, отметим, что в настоящее время сторонники всех точек зрения на генезис Джезказгана, в том числе и осадочно-диагенетической, признают эпигенетический характер основной массы руд месторождения, приуроченных к мелко- и грубообломочным породам.

Месторождение Джезказган локализовано в Джезказганской впадине Джезказган-Улутаусского района. В геологическом строении этого района участвуют докембрийские метаморфические образования, вулканогенные и осадочные отложения палеозоя, среди которых наибольшим распространением пользуются отложения девона, среднего и верхнего карбона и перми, ордовикские ультраосновные и основные интрузивные породы, протерозойские, нижнепалеозойские и девонские гранитоиды. С этими породами связаны месторождения и рудопроявления никеля, кобальта, молибдена, вольфрама, висмута, свинца, меди и цинка. Особенно богата рудопроявлениями девонская система. Для всех отложений девона характерно широкое развитие

медного, полиметаллического и железо-марганцевого оруденения. По-видимому, все эти породы в той или иной степени принимали участие в формировании джезказганской свиты.

Состав терригенного материала пород этой свиты указывает на то, что в области сноса размывались различные комплексы пород с участием кислых, основных и ультраосновных интрузивов. Однако, при формировании рудоносной толщи этой свиты Г.Д. Младенцев и В.В. Гурба основную роль отводят верхнедевонским меденосным красноцветно-сероцветным породам с содержанием меди 1-10%. Оруденение приурочено в основном к породам джезказганской свиты (намюр-верхний карбон), которая представляет собой толщу ритмично чередующихся песчано-глинистых пород (песчаники, песчанистые и глинистые алевролиты, аргиллиты) мощностью 630-680 м, красного, малинового, вишнево-красного, красно-бурого, серого и зеленовато-серого цветов.

Основную массу оруденения несут сероцветные породы, красноцветные - практически безрудны.

По поводу происхождения серых тонов окраски пород джезказганской свиты в настоящее время существует две точки зрения: 1) все породы имеют сингенетическо-диагенетическую окраску, 2) окраска сероцветных пород эпигенетическая. Долгое время господствовало представление о сингенетическо-диагенетическом происхождении окраски всех сероцветов. А.И. Перельман [113-115] в толще пород джезказганской свиты обнаружил многочисленные следы проявления глеевого катагенеза. Нашими исследованиями установлено широкое развитие приконтактного и сплошного оглеения древних водоносных горизонтов в толще пород джезказганской свиты.

Серая окраска приурочена преимущественно к прослоям среднезернистых, реже мелкозернистых песчаников (былые водоносные горизонты), зеленовато-серая - к приконтактным частям подстилающих и перекрывающих их алевролитов и аргиллитов (былые водупоры).

Красная окраска разных оттенков приурочена к породам более тонкого механического состава: аргиллитам, алевролитам, мелкозернистым песчаникам. Преобладающими среди красноцветных пород являются алевролиты. Окраска их обусловлена тонкодиспергированными гидроокислами железа, обволакивающими терригенные частицы и являющимися существенной составной частью их цемента, где они образуют сгустки и мельчайшую пыль. Красная окраска сингенетична.

Медное оруденение Джезказгана приурочено к серым песчаникам. Прослой рудоносных песчаников часто имеют неравномерную окраску - ближе к контактам зоны оглеения они более светлые, часто с голубоватым или зеленоватым оттенком. В центральной части горизонта рудоносных песчаников цвет серый и темно-серый, часто с розовым оттенком. Л.Ф. Наркелюв [107] на участке Центрального Джезказгана в серых рудоносных песчаниках наблюдал реликты красно-бурой окраски в виде пятен неправильной формы,

небольших линз или пропластков. С удалением от главных рудных полей месторождения, в Спасской мульде, на участке Покро-юго-запад, в Джартасе, красно-бурый цвет становится преобладающим цветом песчаников.

Такая неравномерность окраски прослоев песчаников образовалась, по нашему мнению, в результате оглеения в стадию раннего эпигенеза.

Красноцветные породы (аргиллиты, глинистые и песчаные алевролиты) на границе с серыми рудоносными песчаниками оглеены на глубину от нескольких сантиметров до 1 м и имеют светло-серую и зеленовато-серую окраску. Галька красноцветных пород, заключенная в прослоях серых песчаников, также обесцвечивается на разную глубину в зависимости от размеров гальки: от тонкого пояса по периферии крупной до полного перехода красно-бурой окраски в зеленовато-серую в мелкой.

Оглеение происходило, по-видимому, до складчатости, так как полосы приконтактного оглеения в алевролитах и песчаниках точно повторяют все изгибы пластов пород и пересекаются разрывными нарушениями.

В.П. Феоктистов и Л.Е. Крамаренко [173], проводившие детальное изучение текстурных и структурных особенностей пород джезказганской свиты, характера взаимоотношений между пластами различной окраски и сероцветными и красноцветными участками в пределах отдельных пластов, а также фациальных признаков пород красноцветной джезказганской толщи, подтвердили широкое развитие здесь оглеения. С помощью микробиологических исследований они доказали, что в джезказганской свите существует две группы сероцветных пород: 1) сероцветы с сингенетическо-диагенетической окраской, обусловленной восстановлением железа в результате сульфатредукции и 2) сероцветы с эпигенетической окраской, образовавшейся в результате оглеения без участия сульфатредуцирующих бактерий.

Нами изучались проявления карбонатного оглеения в отложениях джезказганской свиты. Они хорошо фиксируются в обнажениях этой свиты на месторождении Джезказган.

Маломощные прослои безрудных песчаников, залегающих среди красно-бурых алевролитов и аргиллитов, часто оглеены целиком и имеют серый и голубовато-серый цвет. Более мощные прослои песчаников оглеены только в приконтактной зоне, где они имеют голубовато-серый цвет, в центральной части прослоя сохраняется красно-бурая окраска. Алевролиты и аргиллиты на контакте с прослоями песчаников обычно осветлены на разную глубину и имеют зеленовато-серый цвет. В некоторых прослоях рудоносных песчаников в приконтактных областях отчетливо наблюдаются зоны оглеения, в которых песчаники значительно светлее с ярко выраженным голубоватым или зеленоватым оттенком, в то время как с удалением от контактов в сторону центральной части слоя песчаники имеют серый и темно-серый цвет местами с буроватыми пятнами. Мы пред-

полагаем в таких прослоях рудоносных песчаников развитие приконтактного глеевого катагенеза.

Реликты красно-бурой окраски в серых рудоносных песчаниках, характер приконтактного оглеения красноцветных песчаников и алевролитов, обесцвечивание гальки красноцветных пород, залегающих в оглеенных горизонтах, не вызывают сомнения в эпигенетическом происхождении серой и зеленовато-серой окраски этих пород в результате глеевого катагенеза.

В породах джезказганской свиты выделяются три разновидности эпигенетических профилей.

1) Эпигенетические профили, развивающиеся на контакте красноцветных алевролитов и аргиллитов с бурыми безрудными песчаниками, морфологически соответствующие типу *B*, классу B_1 , виду δ_1 . И в песчаниках и в алевролитах (аргиллитах) оглеение приконтактное. Полосы оглеения четко оконтуривают контакты пород, отражая все их флуктуации. Ширина зоны приконтактного оглеения в песчаниках не превышает обычно нескольких сантиметров, в алевролитах эта зона шире — десятки сантиметров (рис. 25).

2) Эпигенетические профили, развивающиеся на контакте красноцветных алевролитов и аргиллитов с темно-серыми рудоносными песчаниками, не осветленными в приконтактной области, морфологически соответствующие виду δ_2 . В песчаниках приконтактное оглеение не проявлено или проявлено очень слабо. Несколько осветлена только галька глинистых алевролитов, приуроченная к подошве горизонта рудоносных песчаников, она имеет здесь с поверхности серый с зеленоватым оттенком цвет (центральная часть часто имеет розовато- и красновато-бурую окраску). Рудоносные песчаники равномерно окрашены в темно-серый цвет. Красно-бурые глинистые алевролиты на контакте с этими песчаниками интенсивно оглеены на глубину 15–20 см и имеют зеленовато-серый цвет. Осветленные алевролиты постепенно через промежуточную пятнистую зону переходят в красно-бурые.

3) Эпигенетические профили, развивающиеся на контакте красноцветных алевролитов и аргиллитов с серыми рудоносными песчаниками, осветленными в приконтактной области, морфологически соответствующие типу *B*, — классу B_1 , виду δ_3 . Осветленные рудоносные песчаники в приконтактной области имеют голубоватый цвет. Ширина зоны приконтактного оглеения в песчаниках обычно не превышает 5–7 см. Но если на границе алевролитов и песчаников присутствуют органические остатки (чаще всего растительный детрит в разной степени углефицированный), ширина зоны приконтактного оглеения в песчаниках может быть шире — 10–25 см (рис. 26). Красно-бурые алевролиты и аргиллиты на контакте с этими песчаниками оглеены на глубину 10–25 см, где они имеют зеленовато-серый цвет. Переход оглеенных алевролитов и аргиллитов в неоглеенные красно-бурые осуществляется через промежуточную пестроокрашенную зону.

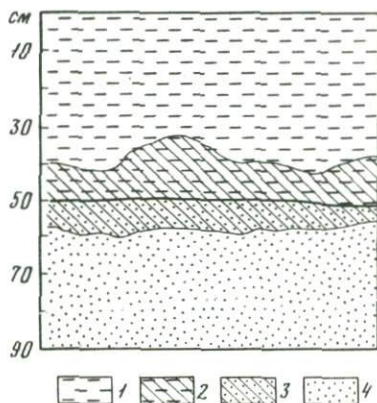
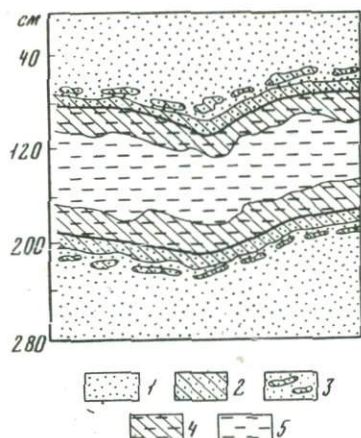


Рис. 25. Приконтактное оглеение бурых глинистых алевролитов и песчаников в отложениях джезказганской свиты (месторождение Джезказган, Анненский карьер)

1 - бурый мелкозернистый песчаник, 2 - голубоватый (оглеенный) мелкозернистый песчаник, 3 - пятнистый песчаник, 4 - зеленоватый (оглеенный) глинистый алевролит, 5 - бурый глинистый алевролит

Рис. 26. Приконтактное оглеение красно-бурых алевролитов и серых песчаников в отложениях джезказганской свиты (месторождение Джезказган)

1 - красно-бурые алевролиты, 2 - голубоватые (оглеенные) алевролиты, 3 - зеленовато-серые (оглеенные) песчаники, 4 - серые песчаники

Петрографическое и химическое изучение сопряженных проб красно-бурых и зеленовато-серых (оглеенных) разностей пород джезказганской свиты, отобранных из всех разновидностей эпигенетических профилей, показало заметное перераспределение вещества в процессе глеевого катагенеза.

Под микроскопом хорошо видно, что алевролиты представляют собой мелкозернистую глинисто-карбонатную массу и имеют полимиктовый состав. Терригенная часть их состоит преимущественно из кварца и плагиоклазов, реже встречаются чешуйки серицита и хлорита, цемент - глинисто-карбонатный. В цементе часто отчетливо видны выделения вторичного кварца и опала.

Красноцветные песчаники как среднезернистые, так и мелкозернистые, также имеют полимиктовый состав. Основными терригенными минералами в них являются кварц и кислые плагиоклазы (преимущественно альбит-олигоклазы состава $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ($\text{Na}_2\text{O} - 11,8\%$; $\text{Al}_2\text{O}_3 - 19,5\%$; $\text{SiO}_2 - 68,7\%$), реже микроклин. Кроме того, в терригенной части песчаников присутствуют обломки метаморфических пород и эффузивов. Терригенная часть занимает до 80% пло-

шади шлифа. Цемент песчаников, как правило, полиминеральный и представлен обычно глинисто-железистым и глинисто-карбонатно-железистым материалом.

Серые и зеленовато-серые оглеенные песчаники и алевролиты имеют тот же минеральный состав, что и сопряженные с ними красноцветные разновидности этих пород. В отличие от последних в цементе оглеенных песчаников и алевролитов либо отсутствуют, либо присутствуют в очень небольшом количестве гидроокислы железа и несколько больше вторичных минералов: серицита, хлорита, кварца.

Микроскопическое изучение серых среднерезнистых песчаников показало, что главными терригенными минералами в них являются кварц и полевые шпаты (преимущественно плагиоклазы кислого ряда, олигоклазы), реже микроклин и еще реже биотит. Полевые шпаты часто серицитизированы, биотит — хлоритизирован. Терригенная часть занимает до 70% площади шлифа. Цемент имеет полимиктовый состав, является цементом выполнения пор и часто представлен двумя генерациями: первичной и вторичной. Первичный цемент имеет большей частью карбонатно-глинистый состав с серицитом и вторичным кварцем, причем карбонаты в нем представлены обычно мелкоагрегатной разновидностью. Вторичный цемент имеет глинисто-карбонатный состав, карбонаты представлены крупнокристаллической разновидностью. Часто можно наблюдать как вторичный кальцит цемента корродирует зерна полевых шпатов. В цементе оглеенных песчаников часто в заметных количествах присутствует вторичный кварц. Обычно он замешает кальцит, корродирует зерна полевых шпатов и отлагается по трещинам в цементе между зернами терригенных минералов.

Широкое развитие процессов окремнения в песчаниках джезказганской свиты отмечают Л.Ф. Наркелюк [107] и другие исследователи.

Сравнение химического состава неизмененных красно-бурых и оглеенных пород джезказганской свиты подтверждает факт перераспределения вещества в этих породах при оглеении. В сопряженных парах проб (голубовато-серые оглеенные песчаники — неизмененные красно-бурые песчаники, зеленовато-серые оглеенные алевролиты — неизмененные красно-бурые алевролиты) был произведен расчет привноса и выноса химических элементов в процессе глеевого катагенеза. Расчет производился путем сравнения с неподвижным окислом-свидетелем — Al_2O_3 . Химический состав песчаников и алевролитов и расчеты интенсивности выноса или накопления элементов приведены в табл. 25 и 26. Как видно из таблиц, ряд интенсивности выноса элементов при оглеении бурых безрудных песчаников джезказганской свиты имеет следующий вид:



при оглеении контактирующих с ними алевролитов



Таблица 25

Химический состав (%) неоглеенных красно-бурых (проба 122) и оглеенных голубовато-серых (проба 120) песчаников джезказганской свиты и перераспределение элементов при оглеении

Номер пробы и показатели пере-счета	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	Fe _{общ.} , выражен- ное в Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO
122	59,10	0,60	14,60	3,25	1,95	5,41	0,20	2,56	4,99
120	60,76	0,64	14,73	1,89	1,95	4,05	0,17	2,61	4,54
<i>a</i>	67,00	0,60	13,40	-	-	3,68	0,15	2,37	4,13
<i>a-a</i>	+7,90	-0,00	-1,20	-	-	-1,73	-0,05	-0,19	-0,86
$\frac{a-a}{a} \cdot 100$	+13,4	-0,00	-8,20	-	-	-32,0	-25,0	+8,00	-17,0

Вывод: Fe > P > Mn > Ca > Na > Al > Mg > K > Ti(O). Накопление: Si > Mg > K > Ti(O).

Таблица 25 (окончание)

Номер пробы и показатели пере-счета	Na ₂ O	K ₂ O	H ₂ O ⁻	H ₂ O ⁺	CO ₂	P ₂ O ₅	S	Сумма	CuO
122	3,92	2,24	0,69	2,75	3,37	0,19	He обн.	100,41	0,007
120	3,82	2,30	0,81	2,87	2,85	0,18	"	100,29	0,015
<i>a</i>	3,37	2,10	-	-	-	0,16	-	-	14,9
<i>a-a</i>	-0,55	-0,14	-	-	-	-0,05	-	-	+7,3
$\frac{a-a}{a} \cdot 100$	-14,0	+6,20	-	-	-	-26,0	-	-	+97,5

Таблица 26

Химический состав (%) неоглеенных красно-бурых (проба 124) и оглеенных зеленовато-серых (проба 123) алевролитов джезказганской свиты и перераспределение элементов при оглеении

Номер пробы и показатели пере-счета	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	Fe _{общее} , выражен- ное в Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO
124	58,44	0,61	15,10	2,87	2,23	5,35	0,17	3,96	4,47
123	58,84	0,67	15,53	1,56	2,85	4,70	0,17	3,41	4,24
<i>b</i>	53,50	0,61	14,10	-	-	4,26	0,15	3,10	3,85
<i>b-a</i>	-4,94	0,00	-1,00	-	-	-1,08	-0,02	-0,88	-0,62
$\frac{b-a}{a} \cdot 100$	-8,48	-	-6,60	-	-	-20,2	-12,0	-22,0	-16,0

Вывод: Na > P > Mg > Fe > Ca > Mn > Si > Al > K > Ti(O).

Таблица 26 (окончание)

Номер пробы и показатели пере-счета	Na ₂ O	K ₂ O	H ₂ O ⁻	H ₂ O ⁺	CO ₂	P ₂ O ₅	S	Сумма	CuO
124	2,64	3,08	1,25	2,40	1,90	2,23	He обн.	100,37	0,0075
123	1,84	3,26	1,32	3,98	2,64	0,18	"	100,59	0,0044
<i>b</i>	1,67	2,96	-	-	-	0,16	-	-	4,23
<i>b-a</i>	-0,97	-0,12	-	-	-	-0,07	-	-	-2,13
$\frac{b-a}{a} \cdot 100$	-37,0	-4,0	-	-	-	-30,0	-	-	-28,4

Таблица 27

Перераспределение рассеянных элементов в безрудных песчаниках и количественного спектрального анализа)

Порода	Cu·10 ⁻³	Pb·10 ⁻⁴	Cr·10 ⁻³	Ni·10 ⁻³	Co·10 ⁻⁴
Красно-бурые песчаники (29 проб)	4-10	6-15	8-8	2-3	3-6
	7,0	13,5	8,0	2,1	5,0
Оглеенные песчаники (26 проб)	8-25	2-10	6-10	1-2,5	5-8
	13,0	7,0	8,0	1,8	6,2
Коэффициент оглеения, K ⁰	1,86	0,52	1,00	0,88	1,24
Красно-бурые алевролиты (26 проб)	4-12	2-12	6-8	1,5-2,5	3,5
	7,0	8,3	7,0	2,0	4,0
Оглеенные алевролиты (32 пробы)	2-5	2-8	5-10	1,5-3	3-6
	3,4	5,7	6,5	2,1	4,6
Коэффициент оглеения, K ⁰	0,50	0,69	0,93	1,05	1,15

Таблица 28

Перераспределение рассеянных элементов в прослоях рудоносных песча

Порода	Cu·10 ⁻³	Pb·10 ⁻⁴	Cr·10 ⁻³	Ni·10 ⁻³	Co·10 ⁻⁴
Зеленовато-серые (оглеенные) песчаники	15-800	3-20	5-10	3-6	5-10
	317	11,5	8,1	4,4	9,0
Темно-серые и буровато-серые песчаники	100-2000	6-100	3-8	3,5-5	3-10
	478	34,4	5,1	4,2	7,2
Коэффициент оглеения, K ⁰	0,66	0,33	1,6	1,06	1,25

Вынос железа и марганца при оглеении песчаников заметно выше чем при оглеении алевролитов.

Интенсивность выноса фосфора и натрия, наоборот, при оглеении алевролитов значительно выше, чем при оглеении песчаников.

При оглеении алевролитов несколько уменьшается содержание кремнезема (на 8,48%). В оглеенных песчаниках, наоборот, содержание кремнезема несколько увеличивается (на 13,40%).

Интенсивный вынос натрия при оглеении алевролитов объясняется, вероятно, разрушением плагиоклазов. Выше отмечалось, что преобладающими минералами, слагающими терригенную часть алевролитов, являются кислые плагиоклазы, содержащие, как известно, до 12% Na₂O. Под микроскопом хорошо видно, что они разрушены и

алевролитах джезказганской свиты при оглеении (по данным приблизительно

Mo·10 ⁻⁵	V·10 ⁻³	Ga·10 ⁻⁴	Zr·10 ⁻³	Sc·10 ⁻⁴	Ag·10 ⁻⁵	Y·10 ⁻³
3-10	6-8	9-12	6-10	5-8	0,8-1,2	5-8
6,6	7,7	10,5	9,3	6,2	1,0	6,6
1-6	6-10	8-12	8-12	6-10	0,8-4,0	6-10
3,8	8,3	10,3	10,7	8,3	1,8	7,0
0,58	1,08	0,98	1,15	1,34	1,80	1,07
1-10	5-8	10-12	10-12	6-8	0,8-1,0	3-5
7,0	7,3	11,3	10,7	7,0	0,83	4,7
1-8	6-10	10-12	6-10	6-8	0,8-2,0	3-5
4,6	8,6	11,0	8,5	7,2	0,96	4,2
0,66	1,18	0,97	0,80	1,03	1,16	0,90

ников джезказганской свиты при оглеении

Mo·10 ⁻⁵	V·10 ⁻³	Ga·10 ⁻⁴	Zr·10 ⁻³	Sc·10 ⁻⁴	Ag·10 ⁻⁵	Y·10 ⁻³
2-10	8-20	12-15	8-12	5-6	20-60	2,5
6,8	15,2	14,2	10,2	5,4	40,0	3,2
2-20	6-10	10-15	5-15	4-10	12-80	3-10
10,0	9,4	13,1	9,5	5,9	27,6	4,9
0,68	1,62	1,08	1,08	0,91	1,45	0,65

серицитизированы. Высвобождавшийся натрий мог влиять на изменение состава вод, увеличивая в них содержание соды. В щелочных содовых водах кремнезем может растворяться и частично выноситься из алевролитов в песчаники.

Содержание рассеянных элементов (микроэлементов) в безрудных и рудоносных, оглеенных и неизмененных породах джезказганской свиты показано в табл. 27, 28. Из них видно, что содержание рассеянных микроэлементов в безрудных породах джезказганской свиты (как в песчаниках, так и в алевролитах, аргиллитах), как правило, ниже кларка и только среднее содержание меди в красноцветных алевролитах и песчаниках соответствует 1,5 кларкам.

Сравнение содержания микроэлементов в безрудных красно-бурых алевролитах и аргиллитах с содержанием их в оглеенных разностях этих пород показало, что при оглеении в алевролитах увеличивается содержание ванадия, серебра и кобальта (коэффициенты оглеения их равны соответственно 1,18; 1,16; 1,15) и уменьшается содержание свинца, меди, молибдена и циркония (коэффициенты оглеения которых равны соответственно 0,69; 0,50; 0,66 и 0,80). Содержание хрома, никеля, галлия и иттрия изменяется мало, коэффициенты оглеения их лежат в пределах 0,90–1,10. Как было показано выше, при таких значениях K_x^0 намечается только тенденция к перераспределению элемента, еще не дающая основания говорить определенно о накоплении или выносе его.

При оглеении безрудных красно-бурых песчаников джезказганской свиты микроэлементы распределяются следующим образом: в оглеенных разностях пород увеличивается содержание меди ($K_{Cu}^0 - 1,86$), серебра ($K_{Ag}^0 - 1,80$), кобальта ($K_{Co}^0 - 1,24$), скандия ($K_{Sc}^0 - 1,34$) и циркония ($K_{Zr}^0 - 1,15$). Уменьшается содержание свинца ($K_{Pb}^0 - 0,52$), молибдена ($K_{Mo}^0 - 0,58$) и никеля ($K_{Ni}^0 - 0,88$). Не изменяется или мало изменяется содержание хрома, ванадия, галлия и иттрия, коэффициенты оглеения которых лежат в пределах $0,90 \leq K_x^0 \leq 1,10$.

В табл. 28 показано перераспределение микроэлементов при оглеении в рудоносных песчаниках джезказганской свиты. Из таблицы видно, что изученные рудоносные песчаники не обогащены микроэлементами и по содержанию их мало отличаются от безрудных красно-бурых песчаников (см. табл. 27). Исключение составляют медь и серебро, содержание которых в рудных песчаниках резко повышено по сравнению с безрудными, среднее содержание меди здесь увеличено приблизительно в 70 раз, серебра – в 40 раз. Несколько повышено также содержание свинца и никеля. Следует отметить, что на месторождении Джезказган существуют рудные тела с высокими содержаниями свинца, в 10 и более раз превышающими содержания его в безрудных песчаниках.

Сравнение содержания микроэлементов в зоне оглеения прослоев рудоносных песчаников и в центральной части слоя, где предполагаются неизменные оглеением породы, показало, что содержание меди в оглеенных разностях пород заметно ниже, чем в неоглеенных из центральной части слоя. Среднее содержание меди в оглеенных песчаниках 0,317% при колебаниях от 0,015% до 0,8%. Среднее содержание меди в неизменных оглеением рудоносных песчаниках составляет 0,478% при колебаниях от 0,1% до 2%. K_{Cu}^0 в большинстве проанализированных пар проб ниже 1 и только в нескольких – равен 1, среднее значение K_{Cu}^0 равно 0,66. Кроме меди при оглеении рудоносных песчаников уменьшается содержание свинца ($K_{Pb}^0 - 0,35$), иттрия ($K_{Y}^0 - 0,65$) и молибдена ($K_{Mo}^0 - 0,68$).

Увеличивается содержание хрома ($K_{Cr}^0 - 1,60$), ванадия ($K_V^0 - 1,62$), кобальта ($K_{Co}^0 - 1,25$) и серебра ($K_{Ag}^0 - 1,45$).

Содержания никеля, галлия, циркония и скандия, по-видимому, изменяются мало, коэффициенты оглеения их $0,90 \leq K_x^0 \leq 1,10$.

Из сравнения данных табл. 27 и 28 следует, что при оглеении в рудоносных песчаниках в распределении большинства микроэлементов наблюдается та же закономерность, что при оглеении безрудных песчаников. Исключение составляет медь, распределение которой между оглеенной приконтактной зоной и центральной частью прослоя песчаников обратное наблюдающемуся в безрудных породах.

Перераспределение микроэлементов при оглеении алевролитов и аргиллитов на контакте их с рудоносными песчаниками показано в табл. 29. Из данных этой таблицы видно, что содержание микроэлементов в красно-бурых алевролитах и аргиллитах, контактирующих с рудоносными песчаниками, такое же, как и в красно-бурых алевролитах и аргиллитах, контактирующих с безрудными песчаниками. Исключение составляет медь, содержание которой повышено приблизительно в 2,5 раза. Сравнение содержания ее в оглеенных и красно-бурых породах показало, что при приконтактном оглеении в водопоре (глинистые алевролиты и аргиллиты) поведение меди обратно поведению ее при приконтактном оглеении в водоносном горизонте (рудоносные песчаники) и при оглеении алевролитов и аргиллитов, контактирующих с безрудными песчаниками. Следовательно, медь накапливается в оглеенных породах, где среднее содержание ее составляет 0,0308% при колебаниях от 0,01% до 0,06%, в то время как в неоглеенных породах среднее содержание меди составляет 0,0178% при колебаниях от 0,002% до 0,025%. Среднее значение коэффициента оглеения равно 1,73. Кроме меди, в оглеенных горизонтах накапливаются серебро, иттрий, кобальт и ванадий, коэффициенты оглеения их равны соответственно 2,0, 1,30, 1,17 и 1,15.

В оглеенных горизонтах алевролитов и аргиллитов уменьшается содержание свинца, молибдена и никеля, коэффициенты оглеения их равны соответственно 0,80, 0,70 и 0,85. Содержание скандия не изменяется ($K_{Sc}^0 \approx 1,00$), содержание хрома, циркония и галлия, по-видимому, мало изменяется, коэффициенты оглеения их составляют соответственно 1,10, 1,07 и 0,95.

Проверка этих выводов с помощью статистических оценок параметров распределения разностей ($x_i - y_i$) при приконтактном оглеении глинистых алевролитов и аргиллитов на границе с рудоносными песчаниками джеккаганской свиты (табл. 30, 31) подтвердила накопление в оглеенных разностях пород меди ($t_{Cu} = +3,99$), кобальта ($t_{Co} = +2,70$), ванадия ($t_V = +1,975$) и вынос из оглеенных разностей пород свинца ($t_{Pb} = -1,963$) и никеля ($t_{Ni} = -1,81$) и не подтвердила перераспределение хрома и циркония, так как критерий t для этих элементов не удовлетворяет значениям, отвечающим накоплению ($t \geq 1,96$) или выносу ($t \leq -1,96$), он равен соот-

Таблица 29

Перераспределение рассеянных элементов в алевролитах и аргиллитах, оглеении

Порода	Cu · 10 ⁻³	Pb · 10 ⁻⁴	Cr · 10 ⁻³	Ni · 10 ⁻³	Co · 10 ⁻⁴
Зеленовато-серые (оглеенные)	$\frac{10-60}{30,8}$	$\frac{3-6}{4,5}$	$\frac{4-10}{8,0}$	$\frac{1,5-3}{2,3}$	$\frac{4-20}{8,8}$
Красно-бурые	$\frac{2-25}{17,8}$	$\frac{4-10}{5,6}$	$\frac{3-8}{7,3}$	$\frac{1,5-5}{2,8}$	$\frac{3-15}{7,5}$
Коэффициент оглеения, K ⁰	1,73	0,80	1,10	0,85	1,17

Таблица 30

Статистические оценки параметров распределения разностей ($x_i - y_i$) при приконтактном оглеении в водоупорных горизонтах (глинистые алевролиты, аргиллиты) джезказганской свиты

Элемент	$\bar{\Delta}$	$S_{\bar{\Delta}}^2$	$S_{\bar{\Delta}}$	t
Cu	$2,19 \cdot 10^{-3}$	$0,2999 \cdot 10^{-6}$	$0,5476 \cdot 10^{-3}$	3,99
Pb	$-0,89 \cdot 10^{-4}$	$0,2087 \cdot 10^{-8}$	$0,4568 \cdot 10^{-4}$	-1,963
Cr	$0,19 \cdot 10^{-3}$	$0,055 \cdot 10^{-6}$	$0,235 \cdot 10^{-3}$	+0,81
Ni	$-0,19 \cdot 10^{-3}$	$0,0117 \cdot 10^{-6}$	$0,105 \cdot 10^{-3}$	-1,81
Co	$0,15 \cdot 10^{-3}$	$0,003087 \cdot 10^{-6}$	$0,05556 \cdot 10^{-3}$	2,70
V	$0,43 \cdot 10^{-3}$	$0,0474 \cdot 10^{-6}$	$0,2177 \cdot 10^{-3}$	1,975
Zr	$0,6 \cdot 10^{-3}$	$0,1178 \cdot 10^{-6}$	$0,3332 \cdot 10^{-3}$	1,80

ветственно $t_{Cr} = 0,81$ и $t_{Zr} = 1,80$. Из сравнения данных табл. 27-31 следует, что при оглеении алевролитов и аргиллитов, контактирующих с рудоносными песчаниками, в распределении микроэлементов (за исключением меди) наблюдается та же закономерность, что и при оглеении алевролитов и аргиллитов, контактирующих с безрудными песчаниками.

Было изучено также распределение микроэлементов при оглеении алевролитов и аргиллитов, когда на их контакте с серыми рудоносными песчаниками присутствуют органические остатки, чаще всего это бывает растительный детрит. Из табл. 32 видно, что в этом случае поведение большинства микроэлементов такое же, как при оглеении на контакте с рудоносными песчаниками без растительного детрита, т.е. в оглеенных горизонтах алевролитов накапливается медь ($K_{Cu}^0 = 5,9$), серебро ($K_{Ag}^0 = 2,0$), кобальт ($K_{Co}^0 = 1,47$) и

контактирующих с рудоносными песчаниками джезказганской свиты при

Mo · 10 ⁻⁵	V · 10 ⁻³	Ga · 10 ⁻⁴	Zr · 10 ⁻³	Sc · 10 ⁻⁴	Ag · 10 ⁻⁵	Y · 10 ⁻³
$\frac{1-2,5}{1,6}$	$\frac{8-15}{13,0}$	$\frac{10-15}{11,4}$	$\frac{5-12}{8,0}$	$\frac{5-7}{6,0}$	$\frac{2-6}{3,6}$	$\frac{2-4}{3,0}$
$\frac{2-3,5}{2,3}$	$\frac{6-15}{11,3}$	$\frac{10-15}{12,0}$	$\frac{3-10}{7,5}$	$\frac{5-8}{6,0}$	$\frac{0,8-4}{1,8}$	$\frac{1,5-3}{2,3}$
0,70	1,15	0,95	1,07	1,00	2,0	1,30

Таблица 31

Статистические оценки параметров распределения разностей ($x_i - y_i$) при оглеении в рудоносных песчаниках джезказганской свиты

Элемент	$\bar{\Delta}$	$S_{\bar{\Delta}}^2$	$S_{\bar{\Delta}}$	t
Cu	$-230,6 \cdot 10^{-3}$	$2637,1 \cdot 10^{-6}$	$50,35 \cdot 10^{-3}$	-4,58
Pb	$-0,71 \cdot 10^{-4}$	$0,3197 \cdot 10^{-8}$	$0,5654 \cdot 10^{-4}$	-1,26
Cr	$3 \cdot 10^{-3}$	$0,3928 \cdot 10^{-6}$	$0,6267 \cdot 10^{-3}$	4,79
Ni	$1,62 \cdot 10^{-3}$	$0,2276 \cdot 10^{-6}$	$0,4771 \cdot 10^{-3}$	3,40
Co	$0,09 \cdot 10^{-3}$	$0,1205 \cdot 10^{-6}$	$0,347 \cdot 10^{-3}$	0,26
V	$5,0 \cdot 10^{-3}$	$2,61 \cdot 10^{-6}$	$1,62 \cdot 10^{-3}$	3,04
Zr	$1,75 \cdot 10^{-3}$	$0,8125 \cdot 10^{-6}$	$0,9139 \cdot 10^{-3}$	1,91

ванадий ($K_V^0 = 1,17$) и выносятся из них свинец ($K_{Pb}^0 = 0,31$), молибден ($K_{Mo}^0 = 0,70$), цирконий ($K_{Zr}^0 = 0,86$) и иттрий ($K_Y^0 = 0,85$).

Особенно интенсивно накапливается медь. Концентрация ее в оглеенных алевролитах на границе с рудовмещающими песчаниками, содержащими растительный детрит, увеличивается почти в 6 раз по сравнению с неоглеенными алевролитами. При оглеении алевролитов на контакте с рудовмещающими песчаниками без растительного детрита также происходит накопление меди, но значительно менее интенсивное, чем при оглеении в присутствии растительного детрита, K_{Cu}^0 здесь равен 1,73.

При оглеении прослоев песчаников, вмещающих руду, в присутствии растительного детрита микроэлементы перераспределяются

Таблица 32

Перераспределение рассеянных элементов при оглеении в алевролитах.

Порода	Cu · 10 ⁻³	Pb · 10 ⁻⁴	Cr · 10 ⁻³	Ni · 10 ⁻³	Co · 10 ⁻⁴
Красно-бурые алевролиты (32 пробы)	2-6	5-25	4-8	2,5-4	4-15
	5,1	11,5	5,7	3,5	11,0
Оглеенные алевролиты (39 проб)	10-80	2-8	4-8	1,5-5	2-20
	30	3,5	5,2	3,3	16,2
Коэффициент оглеения. K^0	5,9	0,31	0,91	0,94	1,47
Серые рудоносные песчаники (10 проб)	25-300	50-80	3-5	2-4	1-4
	107	65	4,5	3,2	1,7
Оглеенные рудоносные песчаники (14 проб)	40-80	80-250	5-6	1,5-4	1,2-6
	50	138	5,3	2,7	2,2

несколько иначе, чем при оглеении рудовмещающих песчаников без растительного детрита. Особенно это относится к свинцу, цирконию и меди. Свинец накапливается в оглеенной зоне песчаников ($K_{Pb}^0 - 2,12$), а медь и цирконий выносятся из нее, коэффициенты оглеения их равны соответственно 0,47 и 0,60. В то время, как при оглеении рудовмещающих песчаников без растительного детрита свинец выносятся из оглеенных зон ($K_{Pb}^0 - 0,80$), медь накапливается в них ($K_{Cu}^0 - 1,73$), а цирконий обнаруживает тенденцию к накоплению ($K_{Zr}^0 - 1,07$).

Таким образом, присутствие органических остатков из контакта алевролитов и аргиллитов и песчаников при оглеении оказывает влияние на перераспределение, главным образом, рудообразующих элементов. — меди и свинца. Это объясняется, по-видимому, не столько изменением физико-химических параметров зоны оглеения, сколько интенсивной сорбцией органическим веществом меди и свинца из рудоносных растворов в горизонтах песчаников. Высокое сходство этих элементов, особенно меди с органическим веществом, общеизвестно. Степень концентрации элементов углефицирующимися растительными остатками зависит также от содержания элементов в пластовых водах и длительности процессов сорбции. А последнее, по Юдовичу Я.Э. [199] определяется не кинетикой самого процесса, а скоростью поступления растворенных элементов в зону реакции. По-видимому, поступление свинца и, особенно, меди было более активным по сравнению с другими элементами.

На рис. 27 показаны графики перераспределения меди в различных типах эпигенетических профилей джезказганской свиты. В этих разрезах медь определялась полярографически.

когда на их контакте с серыми песчаниками находится растительный детрит

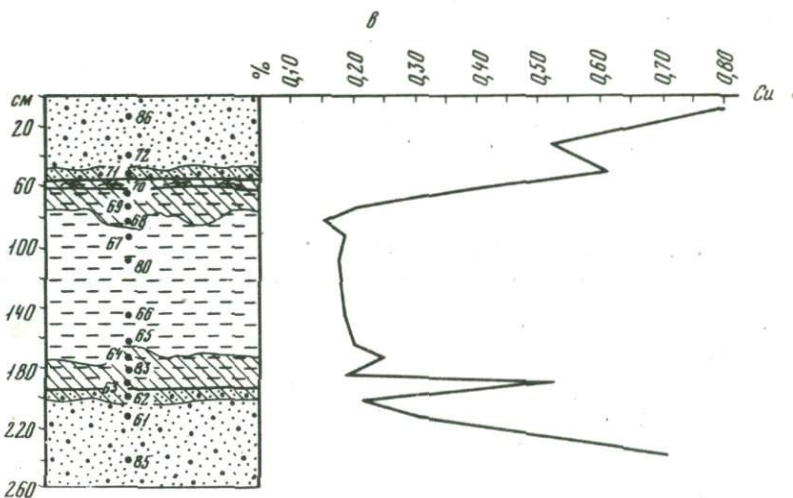
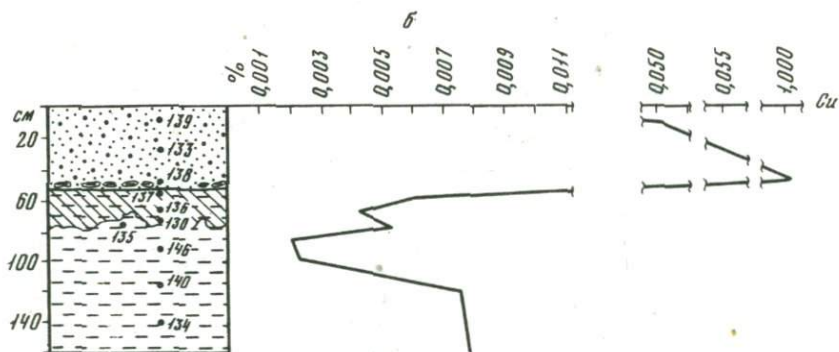
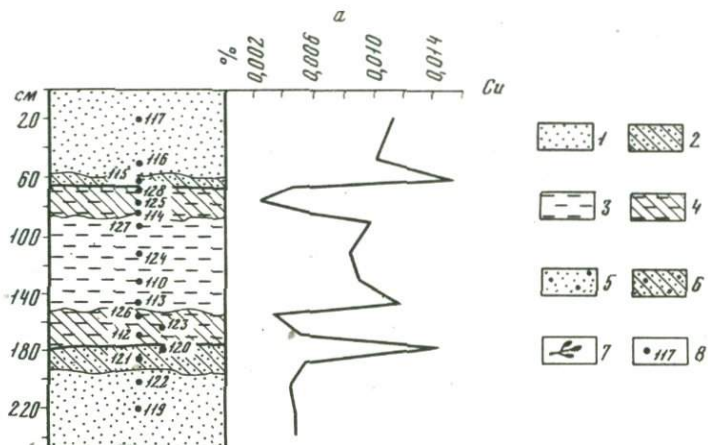
Mo · 10 ⁻⁵	V · 10 ⁻³	Ga · 10 ⁻⁴	Zr · 10 ⁻⁴	Sc · 10 ⁻⁴	Ag · 10 ⁻⁵	Y · 10 ⁻³
1-5	8-12	10-15	6-10	5-6	0,8-3	2-4
2,0	9,0	13,3	8,7	5,5	1,6	2,6
1-3	8-12	8-20	5-12	5-6	1-6	1,5-4
1,4	10,5	12,3	7,7	5,5	3,2	2,2
0,70	1,17	0,93	0,86	1,00	2,0	0,85
4-15	5-12	8-12	5-10	4-5	15-40	2,5-35
9,0	9,5	10,0	7,2	4,70	-17,0	3,0
4-8	8-20	8-12	6-12	4-6	15-40	1,5-3
7,2	10,7	9,0	9,3	5,3	24,0	2,3

Хорошо видно, что при оглеении в толще безрудных красноцветных алевролитов и песчаников (см. рис. 27, а) медь накапливается в оглеенных песчаниках и выносятся из оглеенных алевролитов.

При оглеении красноцветных алевролитов на границе с серыми рудоносными песчаниками (см. рис. 27, б) наиболее низкие содержания меди отмечаются в зоне пятнистого оглеения. В зоне приконтактного оглеения алевролитов содержание меди несколько повышается по сравнению с пятнистой зоной и приближается (но не достигает) к содержанию ее в неоглеенных красно-бурых алевролитах. Содержание меди в темно-серых рудоносных песчаниках резко повышено (до 2%). В этом разрезе на контакте алевролитов и рудоносных песчаников прослеживается тонкий (около 3 см) прослой зеленоватых глин, затруднявший обмен микроэлементами между песчаниками и алевролитами.

При оглеении красноцветных алевролитов на контакте с прослоем рудовмещающих песчаников, в котором хорошо проявлена зона приконтактного оглеения, медь накапливается в оглеенных алевролитах (см. рис. 27, в). Содержание же ее в оглеенных песчаниках значительно ниже, чем в центральной части слоя меденосных песчаников. В нижнем прослое песчаника эпигенетического профиля, изображенного на рис. 27, в, содержание меди 0,73% в середине слоя уменьшается до 0,22% в зоне приконтактного оглеения. В верхнем прослое песчаников содержание меди в зоне приконтактного оглеения в два раза выше — 0,50%. Это объясняется, вероятно, влиянием прослеживающегося на контакте с алевролитами тонкого глинистого прослоя, содержащего углефицированный растительный детрит.

Сравнивая распределение меди в описанных эпигенетических профилях, можно видеть, что оглеение в безрудных красно-бурых мел-



козернистых песчаниках сопровождается накоплением меди в оглеенном горизонте. В рудоносных песчаниках на контакте (зона оглеения) содержание меди обычно ниже, чем в центральной части слоя, хотя это содержание всегда в несколько раз превышает содержание меди в безрудных красно-бурых песчаниках. Оглеение в алевролитах на контакте с безрудными песчаниками сопровождается выносом меди, а на контакте с рудоносными — накоплением ее.

Таким образом, морфологические особенности катагенетического оглеения в породах джезказганской свиты, характер перераспределения микроэлементов при оглеении на контакте безрудных и рудовмещающих пород (табл. 33), изменение содержания меди в зоне приконтактного оглеения безрудных и рудоносных песчаников позволяют считать, что приконтактное оглеение и рудообразование на месторождении Джезказган — это два одновременных процесса. Оглеение более ранний процесс, чем рудообразование.

Описанное выше распределение меди по эпигенетическим профилям в породах джезказганской свиты могло произойти, вероятно, при наложении рудного процесса на глеевый. В работе А.И.Перельмана и Е.Н.Борисенко [122] было высказано предположение, что образование медного оруденения на месторождении Джезказган произошло при погружении пород джезказганской свиты в период прогибания в область сероводородного заражения. Приконтактное оглеение развивалось, по-видимому, до погружения пород в эту область. Внедрение рудоносных растворов с высоким содержанием меди и свинца в претерпевшие оглеение горизонты песчаников или образование в этих горизонтах длительно действовавших сероводородных барьеров, высаживавших металлы из вод, обусловило резкое увеличение содержания меди и свинца, а иногда и серебра, по всему горизонту, в том числе и в зоне оглеенных контактов. Но так как в результате оглеения пористость пород уменьшилась, проникновение растворов в оглеенные зоны было затруднено и содержание меди в них оказалось ниже, чем в центральной части горизонта.

Если на границе песчаников и алевролитов не было экранирующего тонкого прослоя глин, медь из песчаников могла проникать и в

Рис. 27. Эпигенетическое оглеение и перераспределение меди в отложениях джезказганской свиты (месторождение Джезказган) на контакте

а — с безрудными красноцветными песчаниками, *б* — с рудоносными песчаниками, *в* — с рудоносными песчаниками с растительным детритом

1 — розовато-бурые мелкозернистые безрудные песчаники, 2 — голубоватые (оглеенные) песчаники, 3 — красно-бурые безрудные глинистые алевролиты, 4 — зеленоватые (оглеенные) глинистые алевролиты, 5 — серые рудоносные песчаники, 6 — голубоватые (оглеенные) песчаники, 7 — глинистый прослой с растительным детритом, 8 — точки отбора проб и номер пробы

Таблица 33

Перераспределение рассеянных элементов в породах джезказганской свиты при приконтактном оглеении

Порода	Накопление, K^0			Вынос, K^0	
	1,11- 1,50	1,51- 2,0	2,00	0,89- 0,50	0,50
Алевролиты					
Оглеение на границе с безрудными песчаниками	Co, V, Ag	-	-	Zr, Mo	Cu, Pb
Оглеение на границе с рудоносными песчаниками	Co, V, Y	Cu	Ag	Pb, Mo, Ni	-
Оглеение на границе с рудоносными песчаниками в присутствии растительного детрита	Co, V	-	Cu, Ag	Mo, Zr, Y	Pb
Песчаники					
Оглеение в безрудных прослоях	Co, Zr, Sc	Cu, Ag	-	Pb, Ni, Mo	-
Оглеение в прослоях, вмещающих медную руду	Co, Ag	Cr, V	-	Cu, Mo, Y	Pb
Оглеение в рудовмещающих прослоях с растительным детритом на контакте	Co, Cr, V, Sc, Ag	-	Pb	Ni, Mo, Zr, Y	Cu

приконтактную зону алевролитов. Оглеенные алевролиты обогащались медью, искажая соотношение между содержанием элемента в оглеенных и неоглеенных разностях пород, K_{Cu}^0 становился больше единицы. Внедрение меденосных растворов не влияло на перераспределение других элементов. Содержание их в приконтактных зонах оставалось тем, какое было обусловлено глеевым катагенезом.

Выводы. Изучение приконтактного оглеения в безрудных и рудоносных песчаниках и контактирующих с ними красно-бурых алевроли-

тах позволило определить, что оглеение и рудообразование – это два одновременных процесса, причем оглеение более ранний процесс, чем рудообразование.

В безрудных разрезах приконтактное оглеение на месторождении Джекказган по своей морфологии, распределению меди и других микроэлементов аналогично приконтактному оглеению в нижнемеловых отложениях Южной Ферганы и в верхнепермских отложениях Приуралья. Здесь медь накапливается в оглеенных горизонтах песчаников и выносится из оглеенных горизонтов глинистых алевролитов.

На рудных участках эффект оглеения, как более раннего процесса, подавляется последующим рудным привнесом меди в оглеенные контакты. В результате наложения рудного процесса на глеевый здесь наблюдаются обратные соотношения в распределении меди по эпигенетическому профилю. Содержание ее в оглеенных песчаниках из приконтактной части горизонта рудоносных песчаников ниже, чем в песчаниках из центральной части слоя, а содержание меди в оглеенных горизонтах алевролитов выше, чем в красно-бурых алевролитах.

Дорудное оглеение пород джекказганской свиты способствовало локализации рудоносных растворов в приконтактно оглеенных горизонтах песчаников. Уменьшение пористости при оглеении препятствовало фильтрации и растеканию раствора за пределы оглеенных контактов.

ЗОНЫ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ
И ГЕОХИМИЧЕСКИЕ БАРЬЕРЫ ПРИ КАТАГЕНЕЗЕ
В КРАСНОЦВЕТНОЙ ФОРМАЦИИ

Миграция химических элементов в зоне гипергенеза происходит, как правило, в водной среде. Интенсивность миграции для большинства химических элементов определяется прежде всего окислительно-восстановительными и щелочно-кислотными условиями этой среды [16, 31, 50, 51, 82, 84, 88, 92, 93, 97, 135, 185, 195, 198, 201]. По окислительно-восстановительным условиям выделяется три типа вод: кислородные (окислительные), глеевые (восстановительные) и сероводородные (восстановительные). Хотя и глеевые и сероводородные воды не содержат свободного кислорода и являются восстановительными, в химическом отношении они противоположны друг другу. Глеевая среда благоприятна для миграции металлов, а сероводородная — не благоприятна. Ей при этом могут быть одинаковыми.

По щелочно-кислотным условиям все воды зоны гипергенеза разделяются на 4 основных группы: сильнокислые ($\text{pH} < 3$), кислые и слабокислые ($\text{pH} 3-6,5$), нейтральные и слабощелочные ($\text{pH} 6,5-8,5$), сильнощелочные (содовые) ($\text{pH} > 8,5$) [115, 116].

Каждая система зоны гипергенеза (в том числе и водоносные горизонты), каждая среда водной миграции характеризуются определенным сочетанием окислительно-восстановительных и щелочно-кислотных условий. А.И.Перельманом [120, 121] разработана классификация геохимических обстановок миграции элементов в зоне гипергенеза. Им выделяется 12 классов вод или 12 обстановок водной миграции химических элементов (табл. 34): 1 — сильнокислые кислородные воды, 2 — кислые и слабокислые кислородные воды, 3 — нейтральные и слабощелочные кислородные воды, 4 — сильнощелочные (содовые) кислородные воды, 5 — сильнокислые глеевые воды, 6 — кислые и слабокислые глеевые воды, 7 — нейтральные и слабощелочные глеевые воды, 8 — сильнощелочные (содовые) глеевые воды, 9 — сильнокислые сероводородные воды, 10 — кислые и слабокислые сероводородные воды, 11 — нейтральные и слабощелочные сероводородные воды, 12 — сильнощелочные (содовые) сероводородные воды. В пределах класса кислородные и глеевые воды могут различаться по окислительно-восстановительным условиям, т.е. они могут быть слабоокислительными и резкоокислительными, слабоглеевыми и резкоглеевыми.

Для каждой из выделенных обстановок миграции характерна определенная ассоциация подвижных или малоподвижных ("запрещенная ассоциация") элементов (табл. 35) [120, 121].

Таблица 34

Основные геохимические обстановки миграции химических элементов в зоне гипергенеза

Тип вод	Щелочно-кислотные условия			
	Сильнокислые, pH < 3	Кислые и слабокислые, pH 3-6,5	Нейтральные и слабощелочные, pH 6,5-8,5	Сильнощелочные, pH > 8,5
Кислородные	1	2	3	4
Глеевые	5	6	7	8
Сероводородные	9	10	11	12

На участках смены геохимических обстановок расположены геохимические барьеры, на которых происходит концентрация определенной группы элементов. А.И.Перельман [115] определяет их как участки земной коры, где на коротком расстоянии происходит резкое уменьшение интенсивности миграции химических элементов и, как следствие, — их концентрация. В зоне гипергенеза барьеры образуются почти повсеместно — в речных долинах, на дне озер, в коре выветривания, в почвах, в болотах, на дне океанов и морей, в глубоких горизонтах подземных вод, в зонах разломов и т.д. Геологические условия формирования барьеров могут быть разными, но геохимическая сущность их одинакова — на барьере происходит концентрация химических элементов, вследствие резкого изменения их миграционной способности.

Барьеры подразделяются на классы по агенту, приводящему к концентрации элементов (окисление, восстановление, испарение, сорбция, резкое изменение температуры или давления). Так, в местах, где восстановительная обстановка — глеевая или сероводородная — меняется на окислительную, благодаря появлению кислорода, формируется кислородный барьер. И, наоборот, при смене окислительной обстановки на восстановительную формируется сероводородный барьер, если восстановление осуществляется благодаря H_2S , или глеевый барьер, если восстановление осуществляется без участия H_2S . Кислородный барьер может формироваться и в окислительной кислородсодержащей обстановке, а глеевый — в восстановительной бессероводородной обстановке. Это происходит тогда, когда кислородные (или глеевые) воды на каком-то коротком участке резко различаются по окислительно-восстановительным условиям, т.е. если здесь с одной стороны расположены слабоокислительные кислородсодержащие воды, а с другой — резкоокислительные, между ними образуется кислородный барьер. Или, если с одной стороны участка расположены слабogleевые воды, а с другой — резкоглее-

Таблица 35

Миграционная способность элементов и их ассоциаций в различных геохимических обстановках зоны гипергенеза

Геохимическая обстановка*	Элементы, подвижные во всех обстановках	Парагенетическая ассоциация подвижных элементов	Запрещенная ассоциация
1	2	3	4
1		Li, Tl, F, Mg, Ca, Ra, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Hg, Be, Al, Ga, In, Sc, Y, TR, Si, Ge, Sn, Ti, Zr, Th, Cr, Mo, W, U, P, As, V, Nb, Ta	Sr, Ba, Ag, Au, Se, Te, Sb
2		Li, Tl, F, Mg, Ca, Sr, Ba, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Pb, Cd, Hg, Ag, Au, Be, Al, Ga, In, Sc, Y, TR, Si, Ge, Sn, Ti, Zr, Th, Cr, Mo, W, U, P, As, V, Nb, Ta	
3	Na	Li, Tl, Mg, Ca, Sr, Zn, Se, Cr, Mo, W, U, Re	Ba, Fe, Co, Ni, Pb
4	K Rb Cs N Cl Br	Li, F, B, Zn, Cu, Ag, Be, Al, Sc, Y, Si, Ge, Sn, Ti, Zr, Th, Cr, Mo, W, U, Re, V, Nb	Mg, Ca, Sr, Ba, Mn, Fe, Co, Ni, Pb
5	I	Li, Tl, F, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Pb, Cd, Hg, Ag, Au, Be, Al, Ga, In, Sc, Y, Si, Ge, Sn, Ti, Zr, Th, Cr, Mo, W, U, P, V, Nb, Ta	
6		Li, Tl, F, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Pb, Cd, Hg, Ag, Au, Be, Al, Ga, In, Sc, Y, Si, Ge, Sn, Ti, Zr, Th, Cr, Mo, W, U, P, V, Nb, Ta	
7		Li, Tl, Mg, Ca, Sr, Ba, Mn, Fe, Co, Ni, Hg, Mo, W, U	Ba, Fe, Co, Ni, Pb, Ag

Таблица 35 (окончание)

1	2	3	4
8		Li, Tl, F, B, Mn, Cu, Zn, Cd, Hg, Be, Al, Sc, Ga, Y, Si, Ti, Ge, Zr, Sn, Mo, W, U	Mg, Ca, Sr, Ba, Fe, Co, Ni, Pb
9		Li, Tl, F, Mg, Ca, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Cd, Hg, Be, Al, Ga, Sc, Y, TR, Ge, Sn, Zr, Th, Cr, P, As	Cu, Hg, Pb, Bi, Sn, As, Sb
10		Li, F, Tl, Mg, Ca, Sr, Ba	
11		S, Se	Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Pb, Cd, Hg, Ag
12		Li, F, Be, B, Al, Sc, Y, TR, Zr	Mg, Ca, Sr, Ba, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Pb, Cd, Hg, Ag

* См. табл. 34.

вые, между ними образуется глеевый барьер. При резком увеличении pH возникают щелочные барьеры, при уменьшении – кислые и т.д. А.И.Перельман [120, 121] выделяет следующие классы барьеров: кислородный (окислительный) (А), сульфидный (сероводородный) (В), глеевый (С), щелочной (D), кислый (Е), испарительный (F), сорбционный (G), термодинамический (H).

Концентрация элементов зависит от класса барьера и состава вод, поступающих к нему. На сочетании этих двух факторов построена, показанная в табл. 36, систематика типов концентраций элементов, которые могут образовываться в зоне гипергенеза. Каждый тип концентрации обозначается индексом, включающим символ барьера и класс вод, поступающих к барьеру (например, А-5, В-1). Обычно на барьере концентрируются не все элементы, подвижные в данном классе вод, а только некоторые из них. В таблице выделено 86 типов концентраций элементов, однако некоторые из них в природе пока не установлены, как например, Е-1, Е-2 (при встрече сильнокислых кислородных вод с кислым барьером элементы не осаждаются). С другой стороны, из слабоглеевых вод возможно осаждение элементов на глеевом барьере (с резкоглеевой средой) G-5 – G-8. Из слабокислородных вод также возможны концентрации элементов на кислородном (резкоокислительном) барьере А-1 – А-4. В табл. 36 подчеркнуты типы концентраций элементов, которые могли

Таблица 36

Типы концентраций элементов на геохимических барьерах в зоне гипергенеза (по А.И.Перельману)

Барьер	Геохимические обстановки миграции*					
	1	2	3	4	5	6
A	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6
B	B-1	B-2	B-3	B-4	B-5	B-6
C	C-1	C-2	<u>C-3</u>	<u>C-4</u>	C-5	C-6
D	D-1	D-2	<u>D-3</u>	—	D-5	D-6
E	—	E-2	<u>E-3</u>	<u>E-4</u>	—	E-6
F	F-1	F-2	F-3	F-4	F-5	F-6
G	G-1	G-2	<u>G-3</u>	<u>G-4</u>	G-5	G-6
H	H-1	H-2	H-3	H-4	H-5	H-6

Таблица 36 (окончание)

Барьер	Геохимические обстановки миграции*					
	7	8	9	10	11	12
A	<u>A-7</u>	<u>A-8</u>	A-9	A-10	A-11	A-12
B	B-7	B-8	—	—	—	—
C	C-7	C-8	C-9	C-10	C-11	C-12
D	<u>D-7</u>	—	D-9	D-10	D-11	—
E	<u>E-7</u>	<u>E-8</u>	—	E-10	E-11	E-12
F	F-7	F-8	F-9	F-10	F-11	F-12
G	<u>G-7</u>	<u>G-8</u>	G-9	G-10	G-11	G-12
H	H-7	H-8	H-9	H-10	H-11	H-12

* См. табл. 34.

образовываться в былых водоносных горизонтах при катагенетическом оглеении пород красноцветной формации.

Оглеение в породах красноцветной формации протекало в щелочной среде в водоносных горизонтах со слабо минерализованными содовыми (гидрокарбонатно-натриевыми) водами с $pH \geq 8,5$ [114, 122]. Содовый характер вод подтверждается эпигенетическими изменениями в породах (разрушение зерен полевых шпатов, нитевидные выделения палыгорскита и др.) и находками термонатрита — минерала содовых озер — в Приуралье и Таджикской депрессии [4, 200]. Окисная форма железа, обволакивающего терригенные частицы водовмещающих пород, свидетельствует о том, что этим водам была присуща, по-видимому, либо слабоокислительная среда с небольшим количеством свободного кислорода, либо, согласно градации А.В.Шербакова, переходная от окислительной к восстановительной с неустойчивым геохимическим режимом, когда окислительно-восстановительные реакции затруднены, так как нет достаточного количества ни окислителей, ни восстановителей. Слабоокислительная среда в подземных водах с $pH 5,5-8,5$ имеет Eh порядка $+250 - +100$ мВ и усредненное содержание свободного кислорода от 3,5 до 0,1 мг/л [189].

Под влиянием жизнедеятельности анаэробных микроорганизмов окислительно-восстановительные и щелочно-кислотные условия в водоносном горизонте становились неоднородными. В приконтактной области, где шло оглеение, Eh и pH понижались, среда становилась слабощелочной, иногда нейтральной или слабокислой в зависимости от первоначального pH , так как при оглеении в карбонатных породах pH среды может понизиться на 2,5 единицы по сравнению с первоначальным [109], и слабовосстановительной. Здесь в водах полностью отсутствовал свободный кислород, железо переходило в закисную форму. По данным А.В.Шербакова [188-191], для бескислородных вод глубокозалегающих водоносных горизонтов с $pH 5,5-8,5$ характерны Eh от 0 до 10 мВ. В результате в пределах одного водоносного горизонта создавались две различные геохимические среды: 1) щелочная окислительная или переходная с содовыми водами в центральной части водоносного горизонта и 2) слабощелочная (или слабокислая) слабовосстановительная среда с глеевыми водами в приконтактных частях водоносного горизонта.

Каждая среда характеризовалась своим комплексом подвижных и неподвижных химических элементов [88, 97, 84, 92, 50, 51, 115, 121].

В окислительной обстановке содовых (гидрокарбонатно-натриевых) вод Cu , V , Cr , Ag , Mo , Sc , Y , Zr ведут себя как аниогенные элементы и мигрируют либо в виде анионов типа $[CrO_4]^{2-}$, $[VO_4]^{3-}$, $[MoO_4]^{2-}$, либо в составе растворимых щелочно-карбонатных комплексных соединений типа $Na_2[Cu(CO_3)_2]$, $NaH[Cu(CO_3)_2]$, $Na_3[Ag(CO_3)_2]$, $Na_2[ZrO(CO_3)_2]$, $Na_3[Sc(CO_3)_3]$, в которых они занимают место аниона. Слабо минерализованные содовые воды, фильтровавшиеся через толщу красноцветных пород в стадию катаге-

неза, могли выщелачивать из пород эти элементы. Содержание растворенных форм их в пластовых водах повышалось. Красноцветная толща служила зоной содового выщелачивания [113, 114, 122].

Для слабощелочной слабовосстановительной обстановки зон оглеения щелочно-карбонатные комплексы и анионные формы металлов не характерны. Типоморфными ионами для этой зоны, определяющими ее геохимические особенности, являются Ca^{2+} и HCO_3^- . Присутствие ионов HCO_3^- обуславливает возможность миграции металлов в глеевых водах в форме бикарбонатов, а Ca^{2+} — осаждение их с карбонатами кальция. В предыдущих главах было показано, что при оглеении из пород выносятся многие химические элементы. Участки, где развивалось оглеение, служили зоной глеевого выщелачивания.

При смене щелочных окислительных условий в водоносном горизонте на слабощелочные (или слабокислые) слабовосстановительные на участках развития оглеения происходит изменение миграционной способности элементов, возникает геохимический барьер. Увеличение сорбционной емкости оглеенных пород также способствует изменению миграционной способности элементов. Зона оглеения по отношению к содовым водам, с окислительной (или переходной) средой играла роль совмещенного барьера, образованного из слабокислого (E-3, E-4), слабовосстановительного (C-3, C-4) и сорбционного (G-3, G-4) барьеров (сорбционно-глеевый барьер).

Элементы, находившиеся в растворенном состоянии в зоне оглеения, мигрируя в центральную часть водоносного горизонта, попадали в щелочную окислительную среду. Миграционная способность многих из них изменялась (D-7). На границе зеленовато-серых (оглеенных) пород и красно-бурых (окисленных) располагался окислительный барьер (A-7, A-8).

Таким образом, при оглеении в толще красноцветных пород формируется зона глеевого выщелачивания с двусторонним сорбционно-глеевым и окислительным барьерами.

Определить долю участия каждого из барьеров в концентрации микроэлементов затруднительно. Можно охарактеризовать лишь их роль в перераспределении элементов при оглеении красноцветных пород.

Следует отметить, что проявление барьеров в зоне оглеения древних водоупоров (глины, глинистые алевролиты) и древних водоносных горизонтов (песчаники) происходило по-разному. В приконтактной области глинистые алевролиты и песчаники представляли собой две соприкасающиеся разные геохимические системы с неравновесным составом насыщающих их вод. Известно, что скорость катионного обмена между водами, заключенными в водоносных горизонтах, и водами, насыщающими прилегающие части водоупора, определяется, в основном, скоростью диффузии, а последняя, в свою очередь, находится в прямой зависимости от плотности пород [16]. Поэтому на контакте с водоупорной глинистой породой пластовые воды в песча-

никах могли длительное время сохранять состав, неравновесный с ионно-солевым комплексом вод, заключенных в глинистых породах. Щелочно-кислотные и окислительно-восстановительные условия в них могли быть различными, что обуславливало различные комплексы мигрирующих и накапливающихся элементов.

На интенсивность миграции элементов при оглеении существенное влияние оказывает карбонатность пород. В связи с этим зоны глеевого выщелачивания подразделяются на зоны карбонатного глеевого выщелачивания и зоны бескарбонатного глеевого выщелачивания.

ЗОНЫ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ

Зоны карбонатного глеевого выщелачивания пользуются преимущественным распространением в красноцветной формации.

Изучение геохимических особенностей карбонатного глеевого катагенеза в красноцветных отложениях разного возраста и в разных районах показало единый характер перераспределения элементов в этом процессе во всех изученных отложениях.

На рис. 28 и 29 показаны геохимические спектры содержаний микроэлементов в красно-бурых (1) и оглеенных (2) породах верхней перми Приуралья и нижнего мела Средней Азии. За фон принято содержание элементов в красно-бурых породах (кривая 1). Элементы кривой 2, расположенные выше фона, накапливаются при оглеении, ниже — выносятся. Хорошо видно, что в красноцветных толщах, подвергшихся карбонатному глеевому выщелачиванию, искажается спектр первоначальных содержаний элементов в породах. Перераспределение микроэлементов при оглеении глинистых пород и песчаников не одинаково. Глинистые породы в результате оглеения обедняются микроэлементами (исключение составляют V, Ag, частично Cr и Co). В песчаниках наряду с выносом (Pb, Mo, Ni частично Co, Y) происходит и накопление элементов, вынесенных из оглеенных глин (Cu, частично Co).

Масштабы наблюдавшегося накопления и выноса элементов при оглеении красно-бурых пород показаны в табл. 37.

На рис. 30, 31 графически сопоставлено содержание этих элементов в красно-бурых и оглеенных породах верхней перми Приуралья и нижнего мела Средней Азии. На всех графиках поля перераспределения как накапливающихся (расположены ниже равновесной линии $1/1$, в зоне оглеенных пород), так и выносящихся элементов (расположены выше равновесной линии $1/1$, в зоне красно-бурых пород) имеют вытянутый эллипсоидальный характер. Это свидетельствует о корреляционной связи между содержанием элементов в оглеенных и неоглеенных красно-бурых породах и указывает на локальный характер миграции большинства химических элементов при глеевом катагенезе. По-видимому, элементы, перешедшие в подвижное состояние под влиянием глеевого катагенеза, не выносились далеко за пределы водоносного горизонта.

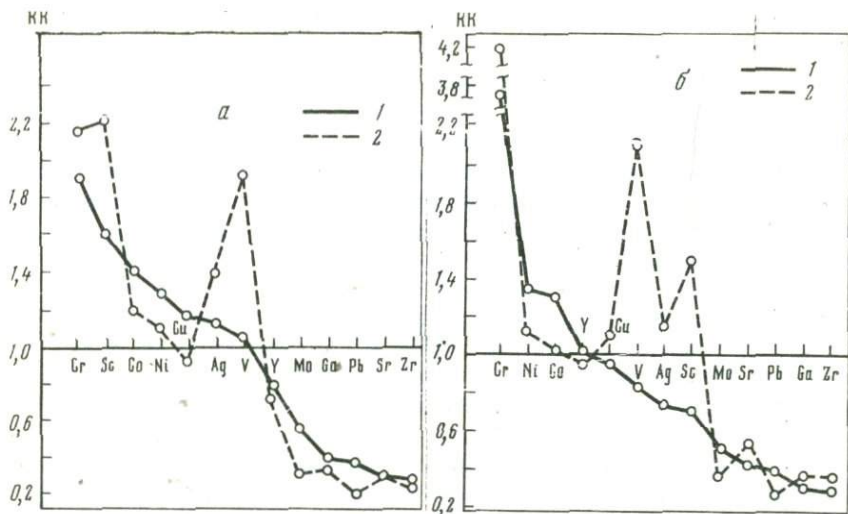


Рис. 28. Геохимические спектры содержаний микроэлементов в красно-бурых и оглеенных породах верхней перми Приуралья

a – глинистые алевролиты, *б* – песчаники

1 – красно-бурые породы, 2 – оглеенные породы

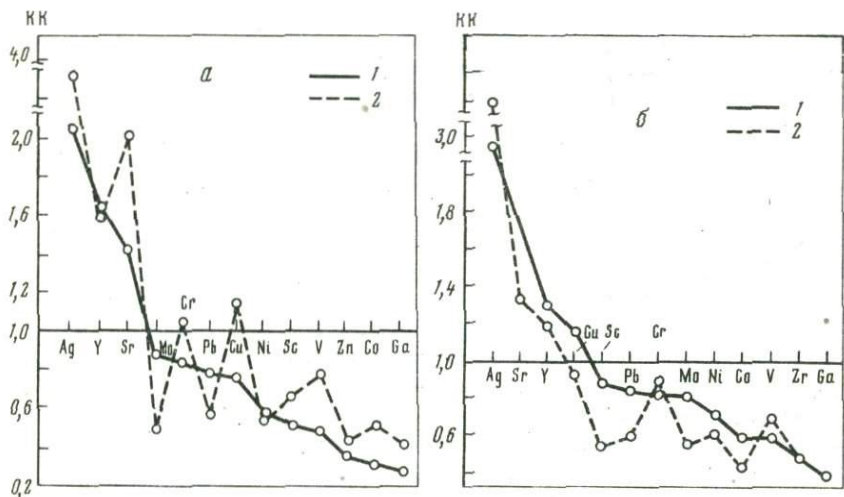


Рис. 29. Геохимические спектры содержаний микроэлементов в красно-бурых и оглеенных породах нижнего мела Средней Азии

a – глинистые алевролиты, *б* – песчаники

1 – красно-бурые породы, 2 – оглеенные породы

Таблица 37

Изменение содержания элементов при оглеении красноцветной формации (в % от содержания в красноцветных неоглеенных породах)

Район и возраст пород	Увеличение содержания, %			Уменьшение содержания, %	
	до 50	до 100	> 100	до 50	> 50
Оглеенные глины и глинистые алевролиты.					
Приуралье, P ₂	Cr	V	—	Cu, Pb, Ni, Mo, Ga, Co	—
Южная Фергана, K ₁	V, Ag	—	—	Cu, Pb, Ni, Co, Mo	—
Центральный Казахстан (район месторождения Джезказган), C ₂ -P ₁	Co, V, Ag	—	—	—	—
Оглеенные песчаники					
Приуралье, P ₂	Cu, Cr, Zr	—	V	Pb, Mo, Co	—
Южная Фергана, K ₁	Cr, Zr, Ga	Cu, Co, V, Ag	—	Pb, Mo	—
Центральный Казахстан (район месторождения Джезказган), C ₂ -P ₁	Co, Zr, Sc	Ag	Cu	Pb, Ni	Mo

Зоны бескарбонатного глеевого выщелачивания. Для изученных красноцветных отложений бескарбонатное оглеение мало характерно, так как большинство их содержит то или иное количество карбонатов. Встречаются только отдельные небольшие участки бескарбонатных красноцветов, чаще всего тяготеющие к слоям, обогащенным органикой, или к редким линзам и прослоям углей.

Пример бескарбонатного оглеения наблюдался нами в верхнепермских отложениях Октябрьского района Башкирской АССР вблизи углефицированных отложений. Бескарбонатное оглеение в меловых красноцветных отложениях Средней Азии в Зерабулакских горах Узбекской ССР (Самаркандская область) описано А.И.Перельманом. Оглеение, развитое в бескарбонатных красноцветах, имеет те же

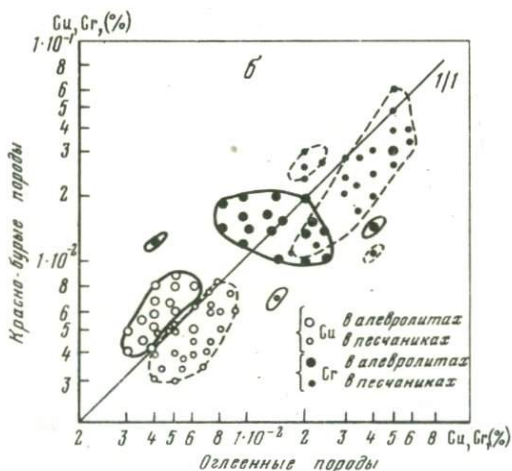
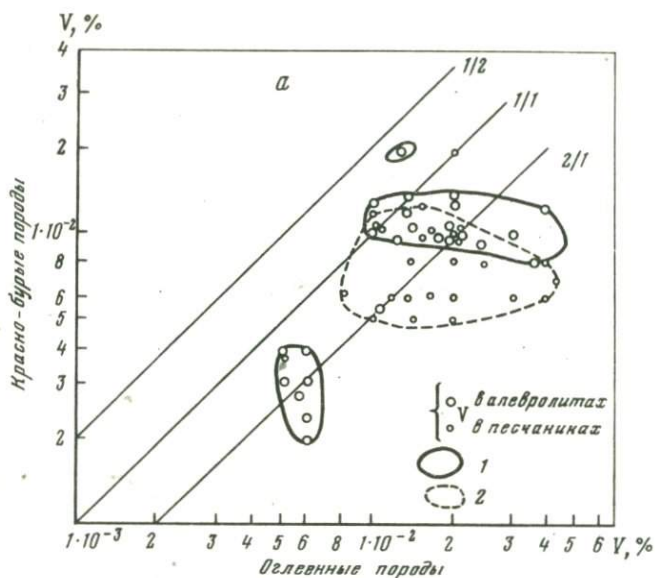
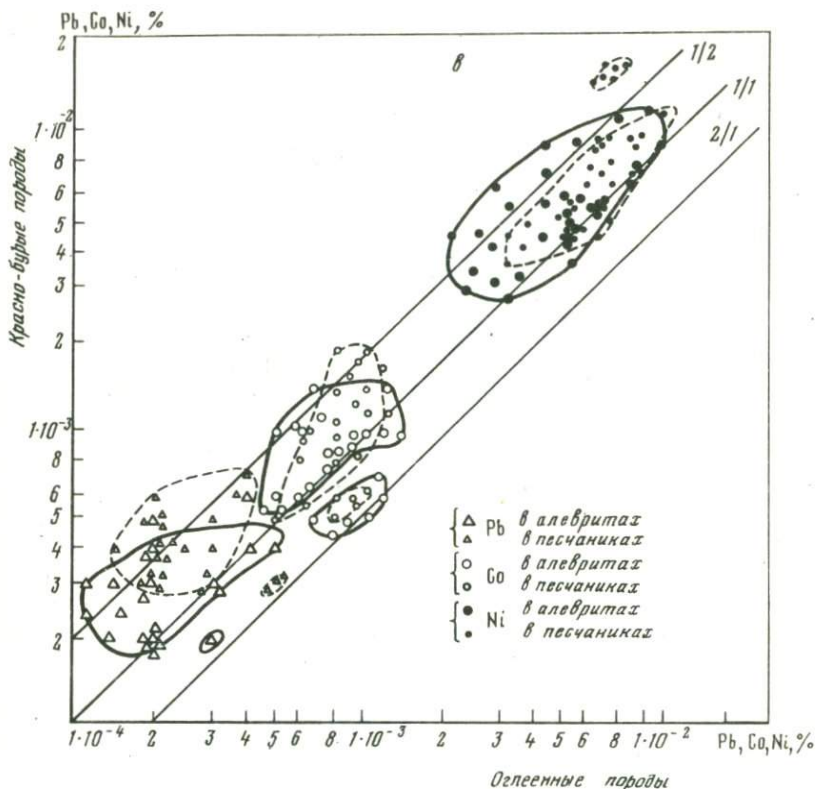


Рис. 30. Перераспределение элементов в глинистых алевролитах и песчаниках верхней перми Приуралья в процессе глеевого катагенеза

а – ванадий, *б* – медь и хром, *в* – свинец, кобальт, никель

1 – поля распределения элемента в глинистых алевролитах,
2 – поля распределения элементов в песчаниках



морфологические особенности, что и в карбонатизированных красноцветах.

Характер перераспределения микроэлементов при бескарбонатном глеевом выщелачивании показан на примере верхнепермских отложений Приуралья (табл. 38). Из данных этой таблицы видно, что Pb, Mo, Ni, Co, Cu так же, как и при карбонатном оглеении, выщелачиваются из красноцветных пород при этом процессе. Но вынос этих элементов из зоны бескарбонатного глеевого выщелачивания значительно более интенсивен, чем при карбонатном глеевом выщелачивании. Коэффициенты оглеения всех перечисленных элементов значительно меньше единицы. Поведение элементов при бескарбонатном оглеении не зависит от литологического состава пород. Все перечисленные элементы выносятся как из зоны оглеения алевролитов, так и из оглеенных песчаников.

При бескарбонатном оглеении реакция вод слабокислая, реже нейтральная [115, 122], что способствует сохранению в растворе и миграции выщелоченных элементов, в том числе и меди, за пределы зоны бескарбонатного глеевого выщелачивания.

Установленный факт перераспределения микроэлементов в процессе глеевого катагенеза свидетельствует о том, что глеевый ката-

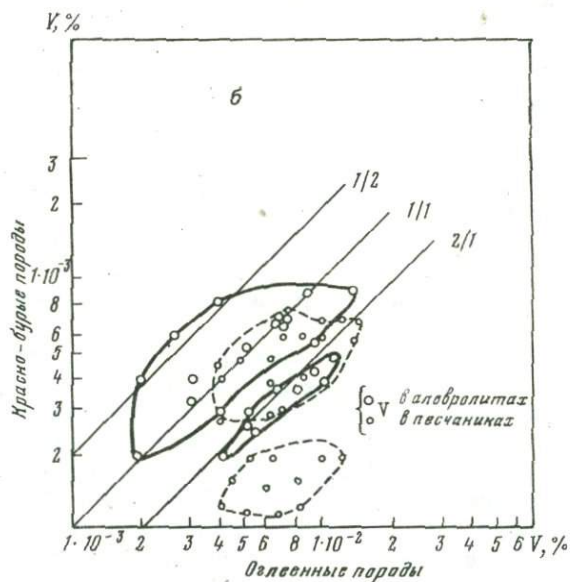
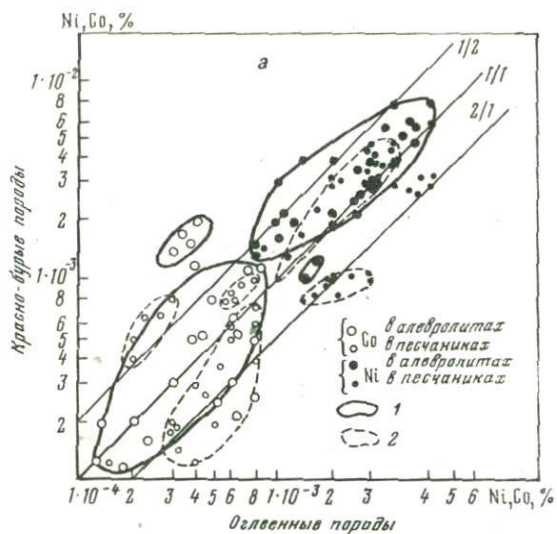
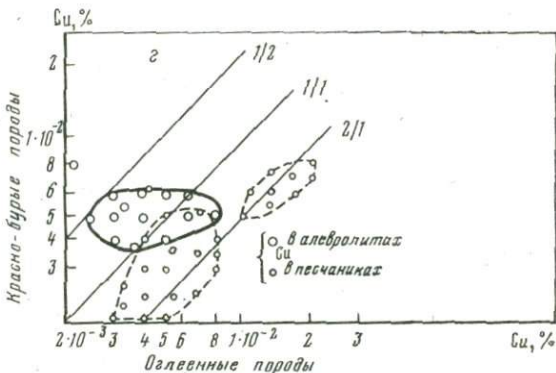
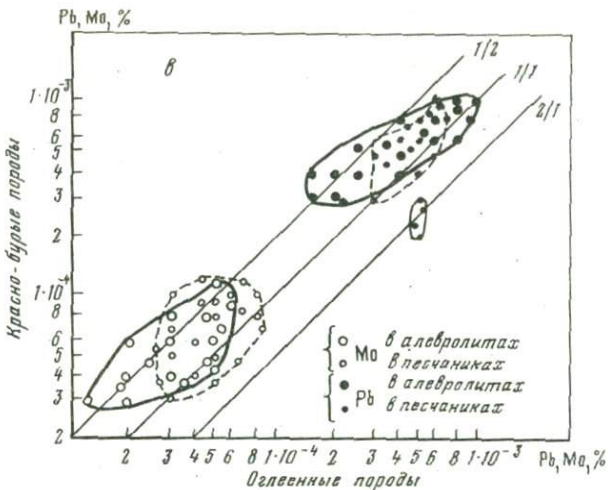


Рис. 31. Перераспределение элементов в глинистых алевролитах (сплошная линия) и песчаниках (пунктирная линия) нижнего мела Средней Азии в процессе глеевого катагенеза

а - никель и кобальт, б - ванадий, в - свинец и молибден, г - медь

1 - поля распределения элементов в глинистых алевролитах, 2 - поля распределения элементов в песчаниках



генез является таким природным процессом, который способствует переводу рассеянных металлов (в том числе и меди) в подвижное состояние и обуславливает возможность их перемещения из глин и глинистых алевролитов в песчаники, где при благоприятных условиях может происходить их локальная концентрация.

При проведении геохимических поисков в районах распространения красноцветной формации следует учитывать возможность искажения аномалий металлов, зафиксированных в красноцветных породах. Если в район опробования попадает зона карбонатного глеевого выщелачивания, можно ожидать ослабления аномалий по Pb, Ni, Mo независимо от литологического состава опробуемых пород, ослабления аномалий по Cu при опробовании выщелоченных алевролитов и усиления при опробовании огневных песчаников. Если в район опробования попадает зона бескарбонатного глеевого выщелачивания, можно ожидать ослабления аномалий по Pb, Ni, Co, Mo, V, Cu независимо от литологического состава опробуемых пород.

Таблица 38

Перераспределение микроэлементов при бескарбонатном оглеении в верхнепермских красноцветах Приуралья

Порода	Cu · 10 ⁻³	Pb · 10 ⁻⁴	Ni · 10 ⁻³
Алевриты (12 пар проб)			
оглеенные	$\frac{1,5-7,5}{3,0}$	$\frac{1,0-7,0}{4,0}$	$\frac{1,5-8,0}{5,0}$
красно-бурые	$\frac{3,0-15}{7}$	$\frac{2,0-10}{7,8}$	$\frac{3,0-12}{8,5}$
Коэффициент оглеения, K ⁰	0,43	0,50	0,60
Песчаники (10 пар проб)			
оглеенные	$\frac{0,8-7,0}{4,0}$	$\frac{1,0-8,0}{4,0}$	$\frac{2,0-15}{7,0}$
красно-бурые	$\frac{2,0-8,0}{5,0}$	$\frac{5,0-15}{10}$	$\frac{3,0-15}{10}$
Коэффициент оглеения, K ⁰	0,80	0,40	0,70

Таблица 38 (окончание)

Порода	Co · 10 ⁻³	Mo · 10 ⁻⁵	V · 10 ⁻³
Алевриты (12 пар проб)			
оглеенные	$\frac{0,6-3,0}{1,0}$	$\frac{0,5-2,5}{1,0}$	$\frac{7-30}{18,0}$
красно-бурые	$\frac{0,7-5,0}{2,0}$	$\frac{0,5-5,5}{5,0}$	$\frac{8-50}{30,0}$
Коэффициент оглеения, K ⁰	0,50	0,33	0,60
Песчаники (10 пар проб)			
оглеенные	$\frac{0,5-3,0}{2,0}$	$\frac{0,2-1,8}{0,6}$	$\frac{7-40}{17,0}$
красно-бурые	$\frac{0,7-5,0}{3,0}$	$\frac{0,2-3,0}{1,0}$	$\frac{5-40}{20,0}$
Коэффициент оглеения, K ⁰	0,70	0,60	0,85

ГЕОХИМИЧЕСКИЕ БАРЬЕРЫ

Основные классы барьеров, встречающихся в зоне гипергенеза, были перечислены в табл. 36. Однако в местах смены одной обстановки водной миграции другой часто образуется не один, а одновременно несколько барьеров, относящихся к разным классам. Так, например, если глубинные восходящие глеевые воды, поднимаясь по разлому, встречаются с кислородом воздуха, в месте разгрузки их формируется кислородный барьер (А), на котором прежде всего происходит осаждение из глеевых вод гидроокислов железа и марганца. Но свежесаждающиеся гидроокислы железа являются коллоидными минералами и активными сорбентами для многих катионогенных элементов, т.е. в месте разгрузки глеевых вод одновременно с кислородным формируется и сорбционный барьер (G). Это совмещенный или комплексный сорбционно-кислородный барьер (G-A).

Если же восходящие глеевые воды встречают на своем пути горизонты кислородных подземных вод, то на контакте глеевых и кислородных вод формируются два барьера: с одной стороны окислительный (кислородный) (А) для элементов, мигрирующих в глеевых водах, а с другой – восстановительный глеевый (С) для элементов, мигрирующих в кислородных водах. Это двусторонний барьер (А-С).

Выше было показано, что при катагенезе в породах красноцветной формации зона оглеения в приконтактной области водоносных горизонтов по отношению к щелочным (содовым) подземным водам играла роль комплексного барьера, образованного совмещением слабовосстановительного глеевого (С), слабокислого (Е) и сорбционного (G) барьеров. Этот барьер назван сорбционно-глеевым (G-E-C). На границе оглеенных пород с неизменными формировался окислительно-сорбционный барьер (А-G).

КОМПЛЕКСНЫЙ СОРБЦИОННО-ГЛЕЕВЫЙ БАРЬЕР (G-E-C)

Слабовосстановительный глеевый барьер (С). Понижение E_h в зоне оглеения обуславливало возможность восстановления элементов с переменной валентностью. Это проводило к выносу из оглеенного горизонта элементов, образующих в результате восстановления растворимые формы (Fe, Mn), а также – к осаждению элементов, образующих в этих условиях нерастворимые соединения. Это касается прежде всего V, Cr, Ag, отчасти Mo и Cu, которые мигрируют в содовых водах в анионогенной форме и чутко реагируют на изменение окислительно-восстановительных условий. На слабовосстановительном барьере сложные анионы, в состав которых входили эти металлы, могли разрушаться, а металлы выпадать из раствора и накапливаться в оглеенном горизонте.

Слабокислый барьер (Е). При понижении pH в оглеенном горизонте уменьшалась интенсивность миграции элементов, образующих щелочно-карбонатные комплексные соединения (Sc, Zr, Y, Cu) и усиливалась миграция элементов в виде бикарбонатных соединений (Pb, Ni, Co).

Для Sc, Zr и Y, мигрировавших в содовых водах в анионогенной форме, изменение окислительно-восстановительного потенциала в оглеенном горизонте не имело значения, так как во всех природных соединениях они имеют постоянную валентность, равную трем для Sc и Y и четырем для Zr. Но щелочно-карбонатные комплексные соединения реагировали на изменение щелочно-кислотных условий в водоносном горизонте. Понижение pH в зоне оглеения обуславливало возможность разрушения этих комплексов и выпадение металлов из раствора без изменения валентности. Они могли осаждаться в зоне оглеения на "кислом" барьере, часто полностью располагавшемся в пределах щелочного "плеча" pH. В.В.Шербина [192-195] считает, что при понижении щелочности растворов происходит разрушение карбонатных комплексов типа $\text{Na}_3[\text{Sc}(\text{CO}_3)_3]$, металлы осаждаются, образуя гидроокиси и карбонаты.

Таким же образом на слабокислом барьере могла осаждаться и медь. Слабовосстановительная обстановка в зоне оглеения была недостаточной для восстановления $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^+$ и выпадения ее из раствора в виде нерастворимых соединений одновалентной меди. Но понижение щелочности (подкисление) среды способствовало разрушению комплексов меди типа $\text{NaH}[\text{Cu}(\text{CO}_3)_2]$ и осаждению ее из раствора, возможно, в виде карбонатов.

Сорбционный барьер (G). Увеличение дисперсности оглеенных пород приводило к увеличению количества отрицательно заряженных коллоидных глинистых частиц и тем самым повышало способность оглеенных пород сорбировать из растворов катионогенные элементы (Cu^{2+} , Fe^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+}). Известно, что коллоиды способны сорбировать из природных вод катионы при их концентрации, не достигающей произведения растворимости.

Карбонатность пород, по-видимому, не влияла на величину сорбции. Е.В.Рожкова с соавторами [140, 141] установила, что величина сорбции элементов из растворов, содержащих большое количество ионов Ca^{2+} , Na^+ , а также K^+ , Mg^{2+} , Cl^- не меняется по сравнению с сорбцией их из растворов, содержащих только ионы адсорбируемых металлов.

Осаждение элементов на сорбционном барьере усиливает эффект накопления элементов, осаждающихся в оглеенном горизонте.

Таким образом, на сорбционно-глеевом барьере может происходить разрушение щелочно-карбонатных комплексных соединений металлов и накопление Cr, V, Ag, Sc, Zr, Y, частично Cu, как в результате осаждения их из раствора в виде плохорастворимых соединений, так и в результате сорбции. Повышение сорбционной способности оглеенных пород усиливает эффект накопления осаждающихся элементов.

При ведении геохимических поисков следует учитывать возможность появления ложных (безрудных) аномалий Cr, V, Ag, Sc, Zr, Cu на сорбционно-глеевых барьерах.

ОКИСЛИТЕЛЬНО-СОРБЦИОННЫЙ БАРЬЕР (А-Г)

Этот барьер образуется на границе оглеенных и красно-бурых пород. На нем возможно окисление двухвалентных железа и марганца, мигрирующих из оглеенных пород, и осаждение их в виде гидроокислов. Окисление осуществляется либо за счет свободного кислорода, небольшие количества которого могут присутствовать в центральной части водоносного горизонта (щелочная окислительная среда), либо за счет перепада рН (щелочная переходная среда). В последнем случае окисление может протекать без кислорода, в результате смены более кислых рН зоны оглеения на более щелочные в центральной части водоносного горизонта. Известно, что в щелочной среде окисление осуществляется значительно легче, чем в кислой. Pb, Ni, Co, Cu, выщелачивающиеся из зоны оглеения, "проскакивают" окислительный барьер. Однако свежесажающиеся гидроокислы железа и марганца являются сильными сорбентами. В условиях щелочной среды они заряжены отрицательно и потому легко поглощают из раствора Cu, Ni, Co, Ag, Sc, Pb, Hg, Mo, Ga и другие элементы. Многие из них извлекаются на 70-90%. Энергично поглощаются многовалентные катионы, так как энергия поглощения $R^{3+} > R^{2+} > R^{+}$. В результате, содержание металлов на окислительном барьере повышается. То есть, окислительный барьер для железа и марганца является одновременно сорбционным для микроэлементов.

В табл. 39 приведены примеры концентрации микроэлементов гидроокислами железа и марганца на окислительном барьере в бывших водоносных горизонтах верхнепермских красноцветных отложений Приуралья и в бывших водоносных горизонтах меловых и палеогеновых отложений Средней Азии. Из таблицы видно, что концентрация металлов на этом барьере, благодаря сорбции их гидроокислами железа и марганца может увеличиться по сравнению с содержанием их в оглеенных породах в 1,5-16 раз.

По степени относительного обогащения пород на окислительном барьере, по сравнению с оглеенными породами, химические элементы образуют следующие ряды.

В верхнепермских отложениях Приуралья: Pb, Ni, Co в 10-16 раз; Mo, Ga в 5-10 раз; Cr, V, Sc, Zr в 2-5 раз; Cu в 1,5 раза.

В меловых и палеогеновых отложениях Средней Азии: Mo в 10 раз; Pb, Ni, Ag в 5-6 раз; Cu, Co, Sc в 3-4 раза; Cr, V, Zr, Ga в 1,5-2 раза.

Эти цифры свидетельствуют, что на окислительном барьере в породах красноцветной формации можно ожидать образования безрудных аномалий Pb, Ni, Co, Mo, Ag, а также Cu, V, Sc.

Таблица 39

Накопление микроэлементов в пленках гидроокислов железа и марганца

Содержание, %	Cu	Pb
В верхнепермских красноцветных отложениях Приуралья		
В оглеенных породах	$\frac{(4,0-6,0) \cdot 10^{-3}}{5,2 \cdot 10^{-3}}$	$\frac{(2-6) \cdot 10^{-4}}{5 \cdot 10^{-4}}$
В пленках гидроокислов Fe и Mn	$\frac{(5-30) \cdot 10^{-3}}{9 \cdot 10^{-3}}$	$\frac{(5-30) \cdot 10^{-3}}{8 \cdot 10^{-3}}$
Относительное накопление на барьере	1,5	16
В меловых и палеогеновых красноцветных отложениях Средней Азии		
В оглеенных породах	$\frac{(4-10) \cdot 10^{-3}}{6 \cdot 10^{-3}}$	$\frac{(4-10) \cdot 10^{-4}}{5 \cdot 10^{-4}}$
В пленках гидроокислов Fe и Mn	$\frac{(12-50) \cdot 10^{-3}}{25 \cdot 10^{-3}}$	$\frac{(10-80) \cdot 10^{-4}}{26 \cdot 10^{-4}}$
Относительное накопление на барьере	4,2	5,2

Таблица 39 (окончание)

Содержание, %	Mo	V
В верхнепермских красноцветных отложениях Приуралья		
В оглеенных породах	$\frac{(1,1-6,0) \cdot 10^{-5}}{4,2 \cdot 10^{-5}}$	$\frac{(0,6-4,41) \cdot 10^{-2}}{1,9 \cdot 10^{-2}}$
В пленках гидроокислов Fe и Mn	$\frac{(2-10) \cdot 10^{-4}}{3,5 \cdot 10^{-4}}$	$\frac{(5-30) \cdot 10^{-2}}{8,8 \cdot 10^{-2}}$
Относительное накопление на барьере	8,3	4,6
В меловых и палеогеновых красноцветных отложениях Средней Азии		
В оглеенных породах	$\frac{(6-25) \cdot 10^{-5}}{9 \cdot 10^{-5}}$	$\frac{(5-15) \cdot 10^{-3}}{7 \cdot 10^{-3}}$
В пленках гидроокислов Fe и Mn	$\frac{(50-300) \cdot 10^{-5}}{100 \cdot 10^{-5}}$	$\frac{(7-60) \cdot 10^{-3}}{14 \cdot 10^{-3}}$
Относительное накопление на барьере	11,1	2,0

на кислородном барьере

Cr	Ni	Co
В верхнепермских красноцветных отложениях Приуралья		
$\frac{(2-6) \cdot 10^{-2}}{3,5 \cdot 10^{-2}}$	$\frac{(5,1-15,0) \cdot 10^{-3}}{6,5 \cdot 10^{-3}}$	$\frac{(0,5-3,5) \cdot 10^{-3}}{1,8 \cdot 10^{-3}}$
$\frac{(3-80) \cdot 10^{-2}}{11 \cdot 10^{-2}}$	$\frac{(8-100) \cdot 10^{-3}}{8 \cdot 10^{-2}}$	$\frac{(5-100) \cdot 10^{-3}}{2,5 \cdot 10^{-2}}$
3,7	12,3	14
В меловых и палеогеновых красноцветных отложениях Средней Азии		
$\frac{(4-10) \cdot 10^{-4}}{7 \cdot 10^{-3}}$	$\frac{(3-8) \cdot 10^{-3}}{4,2 \cdot 10^{-3}}$	$\frac{(3-10) \cdot 10^{-4}}{9 \cdot 10^{-4}}$
$\frac{(6-25) \cdot 10^{-3}}{15 \cdot 10^{-3}}$	$\frac{(10-50) \cdot 10^{-3}}{25 \cdot 10^{-3}}$	$\frac{(9-55) \cdot 10^{-4}}{30 \cdot 10^{-4}}$
2,14	5,8	3,3

Zr	Ga	Sc	Ag
В верхнепермских красноцветных отложениях Приуралья			
$\frac{(3,3-8,0) \cdot 10^{-3}}{6 \cdot 10^{-3}}$	$\frac{(6-10) \cdot 10^{-4}}{7,4 \cdot 10^{-4}}$	$\frac{(0,5-3,0) \cdot 10^{-3}}{1,5 \cdot 10^{-3}}$	
$\frac{(8-50) \cdot 10^{-3}}{1,7 \cdot 10^{-2}}$	$\frac{(2-10) \cdot 10^{-3}}{6 \cdot 10^{-3}}$	-	
2,8	8,1	5,6	3,7
В меловых и палеогеновых красноцветных отложениях Средней Азии			
$\frac{(5-10) \cdot 10^{-3}}{7 \cdot 10^{-3}}$	$\frac{(5-12) \cdot 10^{-4}}{8 \cdot 10^{-4}}$	$\frac{(5-10) \cdot 10^{-4}}{7 \cdot 10^{-4}}$	$\frac{(0,8-10) \cdot 10^{-5}}{2,5 \cdot 10^{-5}}$
$\frac{(8-25) \cdot 10^{-3}}{15 \cdot 10^{-3}}$	$\frac{(6-25) \cdot 10^{-3}}{12 \cdot 10^{-3}}$	$\frac{(8-50) \cdot 10^{-4}}{20 \cdot 10^{-4}}$	$\frac{(2-200) \cdot 10^{-5}}{15 \cdot 10^{-5}}$
2,14	1,5	2,86	6,0

ПЕРЕРАСПРЕДЕЛЕНИЕ ОТДЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В КАРБОНАТНОМ ГЛЕЕВОМ КАТАГЕНЕЗЕ

На рис. 32 показаны диаграммы соотношения устойчивости ионов и гидроокислов некоторых металлов в зависимости от щелочно-кислотных и окислительно-восстановительных условий, рассчитанные К. Краускопфом [87] для разбавленных растворов, близких к природным с концентрацией металлов $\cdot 10^{-7}$ моль/л. Каждая линия диаграммы представляет равновесие между окисной формой (выше линии) и восстановительной формой (ниже линии). Концам линии соответствуют различные значения Eh, так как данное валентное состояние образует различные ионы в сильноокислых и сильнощелочных растворах. Часть линии, обозначенная пунктиром, показывает значение pH, при котором один тип ионов изменяется в другой, и, следовательно, равновесное состояние несколько неопределенно.

Эти диаграммы носят ориентировочный характер, так как рассчитаны для строго определенных условий, не всегда выдерживающихся в природе, но они помогают установить формы миграции, последовательность перехода в раствор и осаждения из него химических элементов, находящихся в одинаковых геохимических условиях. Рассмотрим поведение отдельных элементов в карбонатном глеевом катагенезе.

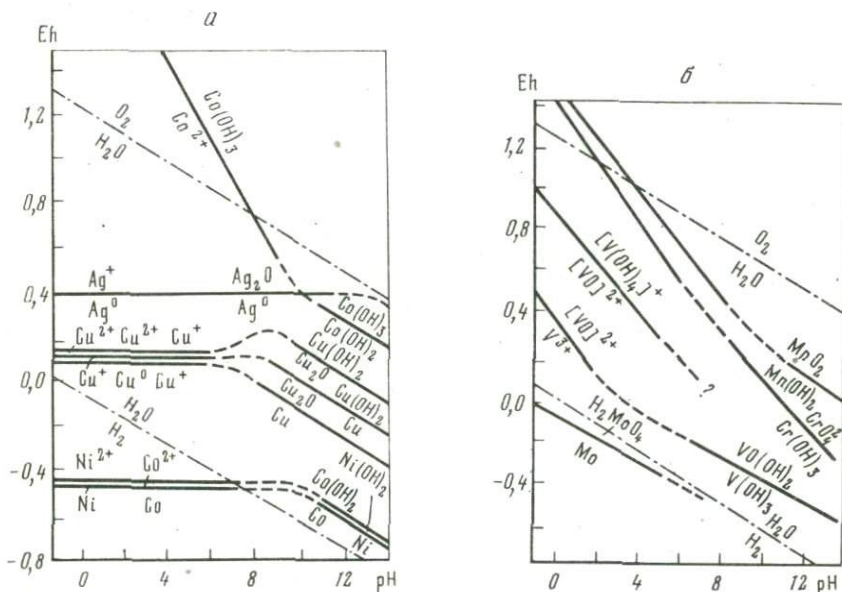


Рис. 32. Диаграммы соотношений устойчивости ионов и гидроокислов металлов при t 25°C, давлении 1 ат и концентрации ионов $\cdot 10^{-7}$ моль/л (по К. Краускопфу, 1958):

a - кобальт, никель, медь, серебро, *б* - марганец, ванадий, хром молибден

Поведение меди при оглеении красноцветов

Медь в природных соединениях одно- и двухвалентна. Соединения одновалентной меди нерастворимы или очень плохо растворимы в воде. В зоне гипергенеза мигрирует, главным образом, двухвалентная медь, образующая растворимые в воде соединения [16, 127]. Миграция ее в зависимости от окислительно-восстановительных и щелочно-кислотных условий осуществляется в анионной форме (в составе щелочно-карбонатных комплексов), в катионной форме (в составе бикарбонатов и в виде Cu^{2+}), в виде металлоорганических комплексов и недиссоциированных карбонатных молекул (CuCO_3) [64, 197].

Выше было показано, что в содовых водах, циркулировавших в красноцветных толщах, преобладали анионные формы меди, которые обычно легко разрушаются с понижением pH вод. В слабощелочных глеевых водах преобладали бикарбонатные формы меди.

В зоне приконтактного оглеения эти две формы подвижной меди вели себя по-разному. Медь, мигрировавшая в содовых водах в виде щелочно-карбонатных комплексов, могла осаждаться на "кислом" глеевом барьере. Медь, мигрировавшая в виде бикарбонатов, легко подвижных в слабощелочных условиях зоны оглеения, могла, подобно бикарбонатам железа, выноситься за пределы оглеенного горизонта. По-видимому, именно эта способность меди в одних случаях накапливаться в зоне оглеения, в других - выноситься из нее, обуславливает пеструю картину распределения меди при оглеении в породах разного литологического состава. Медь выносится при оглеении глинистых алевролитов и накапливается в оглеенных песчаниках.

Анализ диаграмм полей устойчивости Cu^{2+} , Cu^+ , Cu^0 для бессероводородной обстановки и малых концентраций ионов, составленных К.Краускопфом (см. рис. 32), показывает, что в окислительной обстановке (при $E_h > -200$ В) в кислой, нейтральной и щелочной среде ($\text{pH} \leq 8$) медь будет находиться в двухвалентной форме и может образовывать растворимые в воде соединения. При понижении E_h возможно осаждение меди. В кислой и щелочной среде осаждение меди будет происходить по-разному. В кислой среде ($\text{pH} < 6$) осаждение ее из раствора в результате восстановления до одновалентной и самородной осуществляется относительно легко (при $E_h \sim +0,150$ В). В щелочной - восстановительный барьер для меди изменяется в зависимости от изменения pH. Так, при pH 9-10 осаждение Cu из раствора в результате восстановления $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^+$ может происходить уже при высоком E_h (0,250 В), выше, чем в кислой среде. В сильнощелочных условиях с $\text{pH} > 12$ двухвалентная медь устойчива. Осаждение ее из раствора возможно только на сильно восстановительном барьере с $E_h < -0,100$ В.

В слабокислой и нейтральной среде ($\text{pH} < 7,5$) возможно осаждение меди в результате восстановления ее до самородного состояния.

Eh перехода $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^0$ в этих условиях составляет около +150 мВ. Образование нерастворимых соединений одновалентной меди здесь, по-видимому, не происходит. Расчетные данные указывают на неустойчивый характер равновесия ионов Cu^{2+} и Cu^+ в этой области.

Неустойчивый характер равновесия между соединениями двухвалентной-одновалентной меди, двухвалентной и самородной медью отмечается К.Краускопфом также и для условий слабощелочной и щелочной среды в интервале величин рН 7,5-9. При этих значениях рН изменение окислительно-восстановительного потенциала не всегда приводит к восстановлению подвижных форм меди и осаждению ее из раствора.

При некотором понижении Eh в этой области относительно легко может осуществляться только переход соединений одновалентной меди в самородное состояние. Переход $\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^0$ происходит здесь в интервале Eh +0,05 В - -0,05 В.

Таким образом, анализ диаграмм К.Краускопфа для вод с малым содержанием металлов и приложение его к зоне приконтактного оглеения позволяет сделать следующие выводы:

1. В зоне приконтактного оглеения в слабовосстановительной обстановке нейтральных слабощелочных и щелочных вод незначительное изменение окислительно-восстановительного потенциала не должно влиять на миграционную способность меди при малых ее содержаниях в водах.

2. Медь не должна осаждаться на слабовосстановительном глеевом барьере.

3. Изменение щелочно-кислотных условий в зоне приконтактного оглеения может привести к изменению миграционной способности меди. При понижении рН < 7,5 без изменения Eh может происходить образование самородной меди ($\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^0$), т.е. осаждение и накопление меди должно происходить на слабокислом глеевом барьере.

Способность меди легко восстанавливаться до самородного состояния в нейтральных и щелочных водах обусловила возможность образования микроскопических выделений самородной меди в оглеенных горизонтах меденосных толщ. Ю.М.Абрамович и Ю.А.Нечаев [1] отмечают в рудоносных и безрудных зеленовато-серых песчаниках и конгломератах верхней перми Приуралья повсеместное развитие эпигенетических выделений самородной меди размером от 0,01-0,1 до 1,0-1,5 мм.

Следует отметить, что осаждение меди из вод может происходить не только в результате смены окислительно-восстановительных условий, но и в результате многих других явлений (например, нарушение карбонатного равновесия).

На последней стадии оглеения активность микроорганизмов уменьшалась, они продуцировали меньше свободной углекислоты, благодаря чему карбонатное равновесие в водах нарушалось, реакция $\text{CaCO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + 2\text{HCO}_3^-$ сдвигалась влево и начиналось осаждение карбонатов кальция. Вместе с кальцием могла осаждаться медь в виде труднорастворимых карбонатов, таких как например,

малахит $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$. Одновременно медь сорбировалась тонкодисперсной фракцией оглеенных пород.

Определить относительное взаимоотношение железа и меди при изменении щелочно-кислотных и окислительно-восстановительных условий можно из диаграмм Р.М.Гаррелса и Ч.Л.Крайста [46]. По их данным в идентичных условиях переход $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^+$ в кислых и щелочных водах происходит при более низком окислительно-восстановительном потенциале, чем восстановление $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$.

В нейтральных и слабощелочных водах восстановление меди и железа осуществляется приблизительно при равных значениях Eh. В щелочных и сильнощелочных – восстановление меди происходит при более высоких значениях Eh чем восстановление железа. Поэтому, если оглеение протекает в кислых водах, медь и железо будут активно выноситься из оглеенных пород.

При оглеении в сильнощелочной среде медь не будет выноситься из оглеенных пород, она будет находиться здесь в неподвижной форме, когда начнется вынос железа.

При оглеении в слабокислых, нейтральных, слабощелочных и щелочных условиях медь в оглеенном горизонте будет находиться в неустойчивом состоянии, т.е. может присутствовать либо в неподвижной форме, либо будет переходить в двухвалентную форму и выноситься из оглеенного горизонта вместе с двухвалентным железом.

Перераспределение меди в зоне приконтактного оглеения карбонатизированных красноцветов (нейтральная или слабощелочная среда) происходит, по-видимому, на последней стадии глеевого процесса, либо одновременно с перераспределением железа, либо после него, когда породы уже приобрели голубовато- и зеленовато-серую окраску.

Таким образом, анализ изменения миграционной способности меди в различных щелочно-кислотных и окислительно-восстановительных условиях среды показывает, что глеевый процесс должен приводить к выщелачиванию меди из пород (особенно интенсивно при сильном глеевом выщелачивании и меньше – при нейтральном и слабощелочном выщелачивании). По-видимому, этим объясняются низкие коэффициенты оглеения меди в зоне приконтактного оглеения глинистых алевролитов ($K_{\text{Cu}}^0 < 1$), равные 0,50 для джекказганской свиты Центрального Казахстана, 0,83 – для нижнего мела Южной Ферганы и 0,80 – для верхней перми Приуралья, свидетельствующие о ее выщелачивании при оглеении красноцветных пород.

Накопление меди в зоне приконтактного оглеения песчаников ($K_{\text{Cu}}^0 < 1$) объясняется осаждением ее из содовых вод на "кислом" глеевом барьере в результате разрушения щелочно-карбонатных комплексов, в которых медь мигрировала в этих водах, а также осаждением меди, выщелоченной из оглеенных алевролитов. K_{Cu}^0

для песчаников верхней перми Приуралья равен 1,15, для песчаников нижнего мела Южной Ферганы – 1,50, для песчаников джекказганской свиты Центрального Казахстана – 1,86.

Формы нахождения меди в красноцветных и оглеенных породах

Наиболее распространенными минералого-геохимическими формами нахождения меди, рассеянной в осадочных породах, не несущих медного оруденения, являются: воднорастворимые соединения (преимущественно сульфаты и хлориды), обменно-сорбированный комплекс, карбонаты, медь в составе окислов и гидроокислов железа, медь в составе глинистых минералов, сульфиды [78, 79, 134, 135, 201].

Формы нахождения элементов в природных объектах обычно определяются с помощью серии вытяжек, каждая из которых селективно извлекает из пород определенную минералого-геохимическую форму меди [78, 79, 135, 144, 145]. Для решения вопроса о формах переноса и накопления меди при глеевом катагенезе нами были составлены методики фазового анализа, используемые ВИТРОм, МГУ им. Ломоносова, ИМГРЭ и Почвенным институтом им. В.В. Докучаева и выбрана следующая последовательная серия вытяжек, как наиболее удовлетворяющая поставленным задачам: 1) вытяжка, извлекающая воднорастворимые формы меди (водная), 2) вытяжка, извлекающая обменно-сорбированную медь (KCl), 3) вытяжка, извлекающая карбонатные формы меди (буферная уксусно-кислая), 4) вытяжка, извлекающая медь, связанную с гидроокислами железа и с некоторыми глинистыми минералами (соляно-кислая).

Предварительные минералого-геохимические исследования показали отсутствие сульфидов меди в красноцветах, подвергавшихся оглеению, поэтому эта форма вытяжками не изучалась.

Формы перераспределения меди при катагенетическом оглеении изучались на материале красноцветных отложений верхней перми Приуралья и нижнего мела Южной Ферганы. Эти породы не подвергались последующему метаморфизму и не испытали позднейшего внедрения рудообразующих растворов. Поэтому характер распределения меди в них сохранился таким, какой образовался в результате катагенетического оглеения.

Водная вытяжка производилась по методике, предложенной К.С. Бонч-Осмоловской и Н.С. Спиро [21] и Е.В. Аринушкиной [5], которые на основе обобщения литературного материала и собственных исследований пришли к выводу, что наименее искаженный состав легкорастворимых солей дают однократные водные вытяжки бидистиллятом при комнатной температуре, соотношении твердой и жидкой фаз (Т:Ж) 1:5, кратковременном (не больше 1 часа) контакте воды с породой, сопровождающемся встряхиванием на ротаторе. Полнота выхода воднорастворимых солей определялась отрицательной реакцией фильтрага на Cl^- .

Вытяжка, извлекающая обменно-сорбированные формы меди, производилась после удаления воднорастворимых солей по методике А.К. Козина [83], который в качестве вытесняющего реагента предлагает трехпроцентный раствор KCl. Преимуществом этого реагента является то, что он не растворяет карбонатов, что очень важно в

нашем случае, так как все изучавшиеся нами породы были в той или иной степени карбонатны. Соотношение Т:Ж равнялось 1:5, обработка производилась при комнатной температуре и сопровождалась семиминутным встряхиванием на ротаторе. Вытяжка многократная (до 6 раз). Число обработок определялось полнотой выхода в вытяжку поглощенного иона кальция и повторялось до отрицательной реакции фильтрата на Ca^{++} .

Для вытяжки, извлекающей карбонатные формы меди, за основу была взята буферная смесь, предложенная О.П.Мира и М.Л.Джексоном [104]. Известно, что буферная система обладает свойствами сохранять определенную концентрацию водородных ионов при добавлении кислот или оснований. Это важно для сохранения однотипного химического воздействия реагента на породу в течение всей вытяжки. М.Л.Джексон предлагает 1 н. раствор ацетата натрия забуферовать 1 н. раствором уксусной кислоты до pH 5,3. В лаборатории фазового анализа ИМГРЭ эту смесь забуферивают до pH 4,2 [144, 145], что соответствует двум объемам 1 н. уксусной кислоты и одному объему 1 н. уксусно-кислого натрия. Мы также брали буферную смесь с pH 4,2, считая ее оптимальной для карбонатсодержащих красноцветов. pH 4,2 является нижней наиболее реактивно-способной границей для карбонатной вытяжки, так как при более низком pH (3,8) наступает разрушение гидроокислов железа, а при более высоком – значительно возрастает число обработок, необходимых для полного разрушения карбонатов. Вытяжка повторялась до получения постоянного pH фильтрата, равного 4,2, что свидетельствовало об окончании растворения карбонатов. Соотношение Т:Ж равнялось 1:5.

Для вытяжки, извлекающей медь, связанную с окислами и гидроокислами железа, применяли самый распространенный растворитель окислов и гидроокислов железа – соляную кислоту [61, 135]. Для разрушения кристаллических окислов и гидроокислов железа наиболее эффективна 6 н. HCl. Она позволяет ограничиться однократной вытяжкой, так как интенсивное разрушение гидроокислов железа в ней происходит уже в первые минуты обработки. При соотношении Т:Ж равном 1:10 и нагревании на водяной бане в течение 20 минут она дает выход в вытяжку за одну обработку до 70% железа от его валового содержания в породе.

Вытяжки более слабой соляной кислоты (например 1 н. HCl) требуют многократных обработок и дают меньший процент выхода железа в раствор. Минералого-геохимическое изучение проб после солянокислой вытяжки показало, что пленки окислов и гидроокислов железа, обволакивавшие терригенные частицы красноцветных пород, почти полностью смываются.

Недостатком солянокислой вытяжки является то, что в ней помимо окислов и гидроокислов железа частично растворяются монтмориллонит и хлорит, а также переходит в раствор некоторое количество труднодесорбируемой меди, закрепленной в тонкодисперсной фракции и не извлекающейся вытяжкой HCl.

Но поскольку содержание монтмориллонита и хлорита в исследуемых породах невелико, то частичное растворение этих минералов не искажает информацию о перераспределении при оглеении меди, связанной с окислами и гидроокислами железа. А количество меди, десорбируемой из тонкодисперсной фракции, можно учесть, зная увеличение степени дисперсности пород при оглеении.

Содержание меди в вытяжках определялось в ЦХЛ ИГЕМ АН СССР И.Б.Никитиной диэтилдитиокарбаминатом свинца (ДДК) и полярографически с точностью $\pm 10\%$.

Всего вытяжками было обработано 35 проб, результаты определения в них меди приведены в табл. 40, где в числителе показаны пределы колебаний содержания меди данной фазы, в знаменателе — среднее содержание меди в ней. Процент содержания каждой формы меди относительно валового ее количества рассчитывался по среднему содержанию меди в данной вытяжке.

Из табл. 40 видно, что для пород красноцветной формации не характерны воднорастворимые формы меди (хлориды, сульфаты и др.). Содержание их как в оглеенных, так и в неоглеенных породах составляет сотые или первые десятые доли процента от валового количества. Мало характерны также обменно-сорбированные формы меди, на их долю приходится 0,2–1,7%.

Содержание первично накопленной карбонатной меди в красноцветных породах разного возраста невелико, в песчаниках оно колеблется в пределах 1,9–2,74% от общего ее содержания, в алевролитах — 2,24–3,78%. В процессе эпигенетического оглеения содержание карбонатной меди в породах возрастает в 2–3,5 раза.

Наибольшее количество меди из пород красноцветной формации извлекается соляно-кислой вытяжкой, в которую переходит главным образом медь, связанная с окислами и гидроокислами железа и в меньшей степени медь, десорбируемая из тонкодисперсной фракции этих пород.

Выше было показано, что в оглеенных породах красноцветной формации содержание железа значительно ниже, чем в неоглеенных красно-бурых. Следует ожидать, что при растворении окислов и гидроокислов железа медь, входящая в их состав, будет освобождаться и мигрировать в количествах эквивалентных разрушающимся гидроокислам железа. И действительно, из табл. 40 следует, что содержание меди, извлекаемой соляно-кислой вытяжкой из оглеенных песчаников, ниже, чем из красно-бурых, если в первых оно составляет 32,5–33%, то во вторых — 40,2–41,8%.

Однако в соляно-кислых вытяжках из алевролитов содержание меди, извлекаемой из оглеенных пород (48,5–55,8%) выше, чем из красно-бурых (41,6–43,1%). Вероятно, в этом случае в соляно-кислую вытяжку помимо меди, связанной с окислами и гидроокислами железа, переходит и некоторое количество труднодесорбируемой меди, закрепленной в тонкодисперсной фракции и не извлекающейся вытяжкой 0,001 мм, в алевролитах в 1,5–1,7 раза, а в глинистых алевролитах в 3,0–4,5 раза больше, чем в песчаниках.

Таблица 40

Формы нахождения меди в оглеенных и неизмененных породах красноцветной формации

Район распространения пород и их возраст	Порода	Число проб	Валовое содержание меди, ·10 ⁻³ %	Формы нахождения меди в породах			
				воднорастворимая		обменно-сорбированная	
				содержание Cu в водной вытяжке, ·10 ⁻⁶ %	% от валовой Cu	содержание Cu в вытяжке KCl, ·10 ⁻⁵ %	% от валовой Cu
Приуралье, P ₂	Оглеенные песчаники	6	$\frac{4,2-6,0}{5,20}$	$\frac{1,2-1,8}{1,5}$	0,029	$\frac{1,5-4,5}{2,5}$	0,48
	Красно-бурые песчаники	5	$\frac{3,0-5,1}{4,21}$	$\frac{0,7-1,2}{0,9}$	0,021	$\frac{4,5-7,5}{6,0}$	1,43
Южная Фергана, K ₁	Оглеенные песчаники	3	$\frac{4,3-5,2}{4,72}$	$\frac{3,4-4,5}{4,0}$	0,084	$\frac{5,5-6,5}{6,0}$	1,25
	Розовато-бурые песчаники	3	$\frac{2,7-4,5}{3,83}$	$\frac{4,5-5,3}{5,0}$	0,125	$\frac{5,5-6,3}{6,0}$	1,60
Приуралье, P ₂	Оглеенные алевриты	5	$\frac{3,0-6,4}{4,12}$	$\frac{1,0-1,7}{1,3}$	0,03	$\frac{0,6-1,3}{0,8}$	0,20
	Красно-бурые алевриты	5	$\frac{4,1-7,5}{5,56}$	$\frac{1,0-1,5}{1,2}$	0,02	$\frac{0,8-1,3}{1,0}$	0,20
Южная Фергана, K ₁	Оглеенные алевриты	4	$\frac{2,5-5,4}{3,53}$	$\frac{3,0-6,0}{5,0}$	0,12	$\frac{4,5-7,2}{6,0}$	1,70
	Красно-бурые алевриты	4	$\frac{3,0-5,8}{4,94}$	$\frac{2,0-6,0}{4,0}$	0,12	$\frac{3,8-5,7}{4,0}$	0,80

Таблица 40 (окончание)

Район распространения пород и их возраст	Порода	Число проб	Валовое содержание меди, $\cdot 10^{-3}\%$	Формы нахождения меди в породах					
				карбонатная		ферри-формы		Общее содержание подвижных форм меди	
				содержание Cu в искусно-кислой вытяжке, $\cdot 10^{-4}\%$	% от валовой Cu	содержание Cu в вытяжке HCl, $\cdot 10^{-3}\%$	% от валовой Cu	суммарное содержание меди во всех вытяжках, $\cdot 10^{-3}\%$	% от валовой Cu
Приуралье, P ₂	Оглеенные песчаники	6	$\frac{4,2-6,0}{5,20}$	$\frac{1,8-3,3}{2,5}$	4,80	$\frac{1,3-2,5}{1,7}$	32,5	2,00	38,20
	Красно-бурые песчаники	5	$\frac{3,0-5,1}{4,21}$	$\frac{0,6-1,2}{0,8}$	1,90	$\frac{1,6-2,0}{1,7}$	40,2	1,87	43,55
Южная Фергана, K ₁	Оглеенные песчаники	3	$\frac{4,3-5,2}{4,72}$	$\frac{1,5-3,1}{1,91}$	4,05	$\frac{1,2-2,3}{1,55}$	33,0	1,81	38,38
	Розовато-бурые песчаники	3	$\frac{2,7-4,5}{3,83}$	$\frac{1,0-1,1}{1,05}$	2,74	$\frac{1,5-1,8}{1,6}$	41,8	1,77	46,30
Приуралье, P ₂	Оглеенные алевриты	5	$\frac{3,0-6,4}{4,12}$	$\frac{2,8-4,1}{3,3}$	8,00	$\frac{1,9-4,0}{2,3}$	55,8	2,64	64,40
	Красно-бурые алевриты	5	$\frac{4,1-7,5}{5,56}$	$\frac{1,8-3,0}{2,1}$	3,78	$\frac{2,1-2,8}{2,4}$	43,10	2,62	47,10
Южная Фергана, K ₁	Оглеенные алевриты	4	$\frac{2,5-5,4}{3,53}$	$\frac{2,3-3,8}{2,96}$	7,92	$\frac{1,1-4,3}{1,73}$	48,5	2,10	59,40
	Красно-бурые алевриты	4	$\frac{3,0-5,8}{4,94}$	$\frac{0,8-3,4}{1,1}$	2,24	$\frac{1,8-3,3}{2,07}$	41,60	2,20	44,60

Медь, высвобождающаяся при разрушении гидроокислов железа в результате оглеения могла частично сорбироваться диспергированными минералами и задерживаться в оглеенных алевролитах. Поэтому, несмотря на то, что окисного железа в оглеенных алевролитах меньше, чем в неоглеенных, количество меди, извлекаемое из них соляно-кислой вытяжкой, выше, количества меди, извлекаемого из неоглеенных красно-бурых алевролитов.

Как уже отмечалось, процессы оглеения начинают проявляться в водоносных горизонтах при понижении окислительно-восстановительного потенциала до 400 мВ. При таком Eh происходило восстановление $Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$, окислы и гидроокислы железа разрушались, медь, входившая в их состав, освобождалась и вместе с закисным железом мигрировала скорее всего в двухвалентной форме, так как восстановление $Cu^{2+} \rightarrow Cu^+$ происходит при значительно более низком Eh, чем тот, который существовал в оглеенном горизонте. По данным Г.А.Голевой [50], в слабокислых и слабощелочных гидрокарбонатных водах с pH 6,3–8,5 медь находится преимущественно в виде двухвалентных катионов Cu^{2+} бикарбонатных и нейтральных карбонатных комплексов $Cu(HCO_3)_2$ $[CuCO_3]$. Поскольку при оглеении алевролитов образуется больше подвижной меди, чем при оглеении песчаников, то по законам диффузии она из области более высоких содержаний будет перемещаться в область более низких, т.е. из алевролитов в песчаники. В песчаниках, где щелочно-кислотные условия были иными, чем в алевролитах, она могла частично осадиться в виде карбонатов и тогда новые порции меди перемещались из алевролитов в песчаники. Это перемещение будет продолжаться до тех пор, пока содержание растворенной меди в алевролитах и песчаниках не станет равным. Из табл. 40 видно, что содержание карбонатной меди в оглеенных песчаниках приблизительно равно содержанию ее в красно-бурых алевролитах. Так, в оглеенных песчаниках верхней перми Приуралья содержание карбонатной меди равно $2,5 \cdot 10^{-4}$, а в красно-бурых алевролитах $2,1 \cdot 10^{-4}$, в оглеенных песчаниках нижнего мела Южной Ферганы $1,91 \cdot 10^{-4}$, а в розовато-бурых алевролитах $1,1 \cdot 10^{-4}$.

Таким образом, фазовый анализ показал, что в породах красноцветной формации медь связана в основном с окислами и гидроокислами железа, тонкодисперсными минералами и карбонатами. Хлоридные, сульфатные и другие воднорастворимые соединения меди, а также и легкосорбируемые формы ее не характерны для красноцветных пород.

ВАНАДИЙ

Согласно диаграммам К.Краускопфа, приведенным на рис. 32, восстановление $V^{5+} \rightarrow V^{4+}$ в слабощелочных и щелочных условиях осуществляется при значениях Eh близких нулевым. Так, при pH 8–9 окислительно-восстановительный потенциал перехода $V^{5+} \rightarrow V^{4+}$ лежит в пределах +0,05 – 0,05 В. В сильнощелочных условиях:

(при pH 10–11) для перехода $V^{5+} \rightarrow V^{4+}$ требуется присутствие сильных восстановителей, так как он осуществляется при довольно низком Eh, порядка $-0,22 - -0,33$ В. В нейтральных и слабнокислых водах восстановление пентавалентного ванадия может происходить в слабовосстановительных условиях при Eh порядка $+0,25 - +0,2$ В. В сильноокислых водах пентавалентный ванадий существовать не может, так как восстановление $V^{5+} \rightarrow V^{4+}$ в этих условиях осуществляется уже при высоких значениях Eh ($+1,0 - +0,6$ В).

Применяя эти данные к рассмотрению процессов глеевого катагенеза, можно видеть, что в зоне приконтактного оглеения в условиях слабнокислых, нейтральных или слабощелочных вод и существующей здесь слабовосстановительной обстановки пентавалентный ванадий неустойчив. При понижении Eh до Eh перехода $Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$ ($+0,2$ В при pH, равном 6,5) пентавалентный ванадий будет восстанавливаться до четырехвалентного и осаждаться, так как соединения последнего нерастворимы или плохо растворимы в воде. В условиях щелочной среды восстановление $V^{5+} \rightarrow V^{4+}$ и $Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$ осуществляется при близких значениях Eh. Осаждение ванадия в оглеенных породах происходило, вероятно, в момент их осветления. То есть в зоне приконтактного оглеения одновременно с выщелачиванием железа происходило накопление ванадия.

Способность подвижного ванадия восстанавливаться в щелочных и слабощелочных водах при окислительно-восстановительных условиях, близких к условиям восстановления окисного железа в закисное, обусловила возможность осаждения ванадия на слабовосстановительном глеевом барьере как в глинистых алевролитах, так и в песчаниках. Причем, накопление ванадия в зоне оглеения песчаников всегда выше, чем в зоне оглеения алевролитов (K_V^0 в песчаниках выше, чем в глинистых породах). Особенно высокие значения K_V^0 отмечались в песчаниках верхней перми Приуралья (2,99). В глинистых алевролитах этого же района $K_V^0 - 1,73$. K_V^0 в песчаниках нижнего мела Южной Ферганы (1,58) также выше, чем K_V^0 в глинистых алевролитах (1,20).

Восстановление $V^{5+} \rightarrow V^{4+}$ в зоне приконтактного оглеения может происходить только при значительном усилении восстановительной обстановки. Переход $V^{5+} \rightarrow V^{4+}$ в нейтральных и слабощелочных условиях осуществляется при Eh равном $-0,25, -0,30$ В.

Осаждение ванадия в присутствии сильных восстановителей могло происходить в виде окислов, об этом свидетельствуют находки порошковидных черных ванадиевых минералов ассоциирующих с углефицированной древесиной, заключенной в песчаниках. Они представляют собой смесь окислов четырех- и трехвалентного ванадия, и могли образоваться, в результате восстановления $V^{5+} \rightarrow V^{4+}$ [176, 178]. В.В.Щербина [192, 195] также не исключает возможности

осаждения металлов (в том числе и ванадия), мигрирующих в составе комплексных щелочно-карбонатных соединений в виде окислов при разрушении анионных комплексов этих металлов. Большую роль, по его мнению, играют также процессы сорбции освобожденных ионов тонкодисперсным веществом пород.

ХРОМ

В природных соединениях хром трех- и шестивалентен. Наиболее широкое распространение имеют плохо растворимые соединения трехвалентного хрома, поведение которого в зоне гипергенеза аналогично поведению трехвалентных железа и алюминия [133].

Большинство соединений шестивалентного хрома хорошо растворимы. Они образуются в резкоокислительной обстановке при высоких значениях рН. В этих условиях трехвалентный хром окисляется и дает анион $[\text{CrO}_4]^{2-}$, легко образующий подвижные комплексные соединения со щелочами и с металлами.

Миграция хрома в зоне гипергенеза осуществляется преимущественно в виде комплексных щелочно-карбонатных соединений шестивалентного хрома и хромат-иона $[\text{CrO}_4]^{2-}$. Поведение шестивалентного хрома сходно с поведением пентавалентного ванадия, который также мигрирует в водах в виде анионов $[\text{VO}_4]^{3-}$.

Возможна миграция хрома и в виде коллоидов, но преимущественным распространением пользуется все же ионная форма миграции. Так, по данным А.Р. Галстяна [45], в слабощелочных гидрокарбонатно-кальциевых водах с положительными значениями Eh (около +0,400 В) 70% мигрирующих форм хрома приходится на ионную форму, а 70% ионной формы — на ионы шестивалентного хрома.

В нейтральных и слабокислых водах миграция хрома осуществляется в виде комплексных соединений как шести-, так и трехвалентной формы.

В щелочных содовых водах при положительных значениях Eh хром мигрирует преимущественно в виде хромат-иона $[\text{CrO}_4]^{2-}$ [176-178, 192].

Из рассмотрения диаграммы К. Краускопфа (см. рис. 32) следует, что осаждение хрома из вод в результате восстановления $\text{Cr}^{6+} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$ происходит в кислой и щелочной среде, причем в условиях кислой среды хром восстанавливается особенно легко. При рН 6 переход $\text{Cr}^{6+} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$ начинается уже при больших положительных значениях Eh (+0,7 В и выше), т.е. в кислой среде хром фактически неподвижен. В сильнощелочной среде, наоборот, хром находится преимущественно в подвижной шестивалентной форме, так как в этих условиях осаждение его в результате восстановления $\text{Cr}^{6+} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$ может происходить только в присутствии сильных восстановителей (при отрицательных значениях Eh). С уменьшением щелочности Eh восстановления $\text{Cr}^{6+} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$ повышается, и, если при рН, равном ~13 он составляет -0,13 В, то при рН 10 он уже имеет

положительное значение и равен +0,13. В слабощелочных условиях переход $\text{Cr}^{6+} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$ осуществляется при Eh равном примерно 0,20 В.

Линия равновесия $\text{CrO}_4^{2-} \rightarrow \text{Cr}(\text{OH})_3$, соответствующая области слабокислых и нейтральных условий на диаграмме Краускопфа, обозначена пунктиром, что свидетельствует о неравновесном состоянии этих соединений в данной области.

Из сравнения линии равновесия $[\text{CrO}_4]^{2-} \rightarrow \text{Cr}(\text{OH})_3$ с линией равновесия $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ [46] видно, что при любых значениях pH восстановление и осаждение хрома осуществляется раньше восстановления и выноса железа, т.е. миграция хрома в щелочных водах осуществляется при неподвижном состоянии железа. При незначительном понижении Eh в приконтактной области водоносного горизонта со щелочными водами осаждение хрома может начаться до появления голубовато-зеленоватой окраски, обусловленной переходом $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ (концентрации типа E-4), т.е. восстановительный барьер для хрома лежит в окислительной области (по железу), следовательно, в оглеенном горизонте хром может накапливаться только при относительно резком перепаде Eh на глеевом барьере. При медленном перепаде Eh хром осадится ранее, и накопление его в оглеенном горизонте не произойдет.

В связи с этим интересно рассмотреть образование хромового минерала волконскоита в красноцветных отложениях верхней перми Приуралья.

Волконскоит – минерал монтмориллонитовой группы, по составу и структуре наиболее близкий к бейделлиту [181]. Структурная форма его $\text{Cr}_{1,5} \text{Mg}[\text{Al}_{0,5} \text{Si}_{3,5} \text{O}_{10}](\text{OH})_2 \cdot 4,8 \text{H}_2\text{O} + \text{X}_{0,33}$. В состав поглощенных оснований (X) входят Na, K и Ca [28].

Волконскоитоносные песчаники расположены в непосредственной близости от медистых песчаников Пермской и Казанско-Вятской областей их распространения. Основная масса месторождений и рудопроявлений волконскоита приурочена к юговской свите, представляющей собой толщу переслаивающихся карбонатных песчано-глинистых пород: бурые, красно-бурые, зеленовато-серый и пятнистые глины и глинистые алевролиты, ржаво-бурые, бурые, желто-серые, зеленовато-серые и серые косослоистые песчаники, гравелиты и мелкогалечные конгломераты с многочисленными органическими остатками (раковины пелиципод, обломки древесины и пр.). Резко преобладают глинистые разности пород. Скопления волконскоита приурочены к водопроницаемым породам – бывлым водоносным горизонтам (песчаники, гравелиты, конгломераты). Формы нахождения волконскоита не оставляют сомнения в его эпигенетическом происхождении по отношению к вмещающим породам. Он образует псевдоморфозы по растительным остаткам (гнезда) и заполняет прожилки, секущие косую слоистость в песчаниках и пр. (рис. 33, 34).

Отложения юговской свиты в районах распространения волконскоитовых месторождений обогащены хромом. Содержание его в пес-

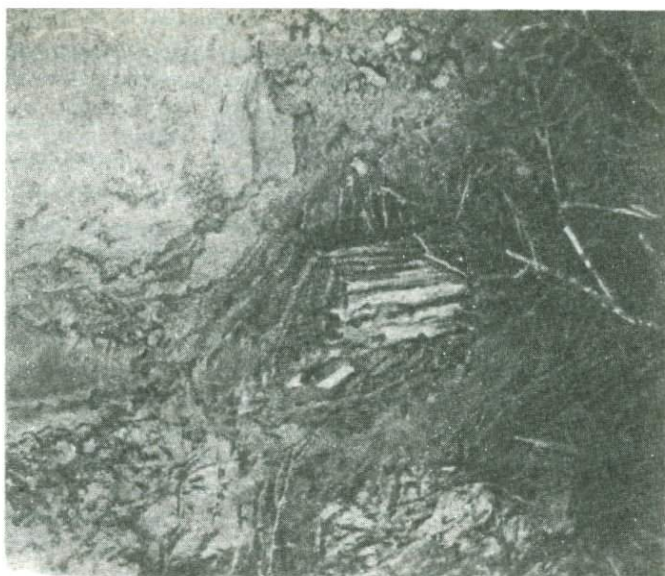


Рис. 33. Псевдоморфозы волконскоита по дереву (месторождение Ефимята, Пермская область)

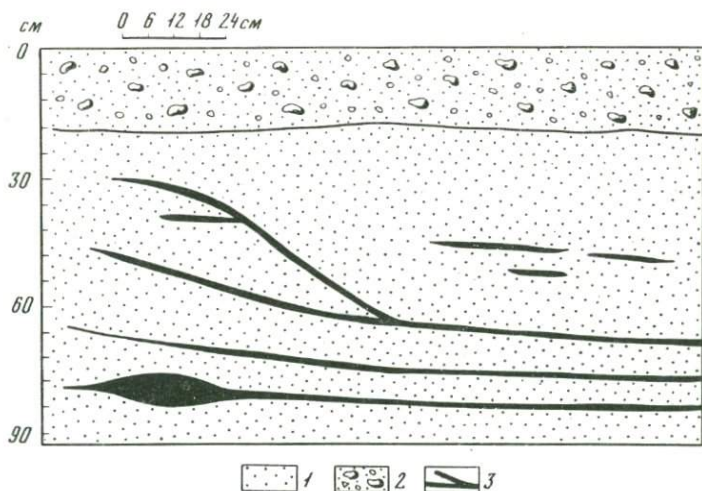


Рис. 34. Заполнение волконскоитом секущих трещин в толще песчаников (месторождение Пихтовка, Пермская область)

1 - желто-серый песчаник, 2 - желто-серый конгломерат,
3 - прожилки волконскоита

Таблица 41

Содержание хрома в волконскоитоносной толще пород Приуралья
(по данным количественного спектрального анализа)

Порода	Число проб	Содержание, %
Серые песчаники	14	$\frac{0,044-0,680}{0,311}$
Желто-серые песчаники	19	$\frac{0,030-0,710}{0,130}$
Косослоистые песчаники	13	$\frac{0,210-1,510}{0,700}$
Ожелезненные песчаники	16	$\frac{0,200-1,150}{0,720}$
Бурые глины и глинистые алевролиты	20	$\frac{0,025-0,360}{0,122}$
Темно-серые глины и глинистые алевролиты	15	$\frac{0,620-1,700}{0,87}$

Аналитик А.С.Дудыкина.

чаниках достигает 0,130-1,00%, в глинах и глинистых алевролитах - 0,122-0,870%, что в 1,5-120 раз и в 14,7-105 раз превышает его кларковые содержания (табл. 41).

Породы свиты заметно переработаны подземными водами в стадию катагенеза. На всех месторождениях волконскоита повсеместно наблюдались следы перераспределения кальция и железа.

Все породы рудовмещающей толщи карбонатны. В песчаниках широко распространены конкреционные карбонатные стяжения - каравашки. В.Н.Холодов [176-178], детально изучивший характер расположения и формы этих карбонатных конкреций, пришел к выводу, что каравашки возникли в уже сформировавшейся породе. Они, так же как и волконскоитовые тела, секут косую слоистость в песчаниках и лишь слабо меняют свое залегание вблизи от литологических границ. Перераспределение карбонатов в толще этих пород могло происходить в стадию катагенеза под воздействием подземных вод.

Наблюдается парагенетическая связь волконскоита с карбонатными конкрециями. В.Н.Холодов [176] считает, что они образовались стадийно близкими процессами - сначала каравашки, затем волконскоит.

Свидетелями перераспределения железа в рудовмещающей волконскоит толще под воздействием подземных вод являются "ржавцы"

или "ржавики" – песчаники, сцементированные переотложенными ржаво-бурыми гидроокислами железа. Ржавцы окружают все волконскоитовые рудные тела, псевдоморфозы волконскоита по органическим остаткам, а также безрудные карбонатизированные обломки древесины. Однако перераспределение железа в толще волконскоитовых пород носило локальный характер.

На изученных нами месторождениях волконскоита Пермской (Самосадки, Пихтовка, Божеки, Ефимята, Лапши) и Кировской (Ухтым) областей в толще волконскоитовых пород на границе былых водоносных горизонтов и былых водоупоров не отмечалось отчетливо выраженного приконтактного оглеения с яркими и хорошо прослеживаемыми голубоватыми и зеленоватыми горизонтами, обусловленными переходом $Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$. По-видимому, в древних водоносных горизонтах этих отложений не создавалось условий, благоприятных для развития приконтактного оглеения. Окислительно-восстановительный потенциал в них был, вероятно, выше Eh перехода $Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$.

Воды, циркулировавшие в этих отложениях, имели содовый состав.

Содовые воды могли выщелачивать хром из вмещающих пород, содержание его в таких водах могло быть повышенным. Помимо хрома в содовых водах легко выщелачиваются и мигрируют алюминий (в виде AlO_2^-) и кремнезем (в виде SiO_2).

Известно, что содовые воды устойчивы в грубообломочных отложениях (песчаники, конгломераты), бедных коллоидами и неустойчивы в глинистых породах, содержащих обменный кальций. По данным В.В.Егорова [66], присутствие Са в поглощающем комплексе глинистых пород (Г) может привести к исчезновению соды из вод, циркулирующих в этих породах, в результате реакции:



Мы полагаем, что в карбонатсодержащих красноцветных породах юговской свиты Na^+ содовых вод, циркулировавших в них, мог поглощаться глинистыми породами и становиться обменным катионом, а освободившийся Ca^{2+} , мигрируя в песчаники, где растворенного Са было меньше, и соединяясь с CO_3^{2-} , мог образовывать нерастворимый кальцит, выпадающий в осадок. Возможно, так образовались каравашки. В результате этих реакций воды становились менее содовыми (особенно на участках вблизи каравашков), менее щелочными, pH их несколько понижался. Это создавало условия для восстановления $Cr^{6+} \rightarrow Cr^{3+}$ и осаждения хрома из пластовых вод, а также для осаждения алюминия и кремнезема, чутко реагирующих на изменение щелочности среды и выпадающих из раствора при ее подкислении.

Миграция хрома в породах красноцветной формации, по-видимому, не была длительной, так как при уменьшении щелочности вод (на участках водоносных горизонтов, обогащенных $CaCO_3$, в результате реакции обмена $2Na^+$ на Ca^{2+} щелочность вод понижалась) возможно было осаждение хрома, совместно с алюминием и кремнеземом и образование волконскоита $(Cr, Fe, Al)_4(Si_4O_{10})(OH)_8 \cdot 2H_2O$. На повышенную способность волконскоита к катионному обмену ука-

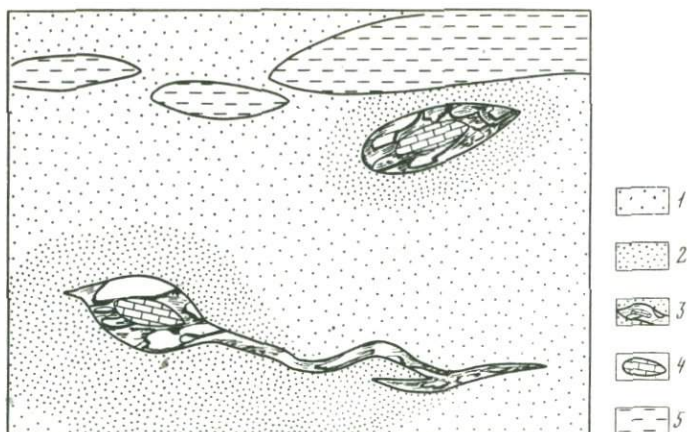


Рис. 35. Гнезда и прожилки волконскоита с карбонатами в центральной части (месторождение Самосадки, Пермская область)

1 - серовато-желтый песчаник, 2 - ржавик, 3 - волконскоит, 4 - карбонаты, 5 - красно-бурые глинистые алевролиты

звал И.И.Гинзбург [49]: при насыщении волконскоита ионами натрия происходит вытеснение кальция, минерал диспергирует и дает бледно-зеленый золь с отрицательными зарядами коллоидных частиц. Вероятно, при образовании волконскоита могло происходить и обратное явление, когда привнесенный золь осаждался при взаимодействии с CaCO_3 , метасоматически его замещая. Особенно благоприятными для образования волконскоита оказывались карбонатизированные обломки древесины, в которых от периферии к центру шло замещение карбонатов волконскоитовым веществом.

Процесс метасоматического замещения происходит, как правило, очень медленно и способствует сохранению реликтовых структур первичного вещества. В центральной части волконскоитовых гнезд и псевдоморфоз почти всегда наблюдаются карбонатные образования, ориентированные вдоль оси волконскоитового тела. Это свидетели не до конца прошедшего процесса замещения (рис. 35).

В щелочной среде при отсутствии сильных восстановителей железо оставалось неподвижным. Поэтому здесь нет явно выраженных оглеенных горизонтов - голубовато-зеленоватых полос. Восстановление $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ и миграция его были возможны только в местах скопления органики, где Eh мог значительно понижаться. Вокруг разлагавшихся растительных остатков развивался ореол оглеения (псевдоморфозы волконскоита и обломки кальцитизированной древесины часто оконтуриваются песчаниками голубовато- и зеленовато-серого цвета, заключенными в "ржавик").

Таким образом, мы предполагаем образование волконскоитов из содовых вод на участках уменьшения щелочности среды (слабокислый барьер E-4) при Eh выше Eh перехода $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$.

МОЛИБДЕН

Содержание молибдена в оглеенных горизонтах алевролитов и песчаников понижено, а в зоне перехода оглеенных пород в неизменные — красно-бурые — повышено. Причины выщелачивания молибдена из пород при оглеении и накопления его в пятнистой зоне не совсем ясны.

Известно, что в окислительной обстановке в содовых водах, Мо мог находиться в шестивалентной форме, в виде хорошо растворимых в этих условиях производных молибденовой кислоты H_2MoO_4 — молибдатов натрия и калия, таких как Na_2MoO_4 , NaHMoO_4 , KHMoo_4 , в которых молибден входит в состав аниона $[\text{MoO}_4]^{2-}$. Низкие содержания молибдена в красноцветных породах (значительно ниже кларковых) обусловили нахождение растворенных форм его в воде в состоянии сильного недосыщения. Существование молибдат-иона в сильно разбавленных растворах (при содержании $\text{MoO}_4^{2-} \cdot n \cdot 10^{-4}\%$) возможно при любых значениях pH [142], т.е. изменение щелочно-кислотных условий в водоносных горизонтах практически не влияло на изменение миграционной способности молибдена. Осаждение его из вод могло происходить либо в результате сорбции положительно заряженными сорбентами, либо в результате разрушения молибдат-иона. Последнее может быть обусловлено восстановлением $\text{Mo}^{6+} \rightarrow \text{Mo}^{5+}$. Восстановителем Mo^{6+} может служить двухвалентное железо, которое, кроме того, может осаждать молибдат-ион без восстановления, а в результате образования молибдата железа. В зоне оглеения в растворе появляются ионы Fe^{2+} , однако восстановление $\text{Mo}^{6+} \rightarrow \text{Mo}^{5+}$ здесь, по-видимому, не происходило. Состояние сильного недосыщения, в котором молибдат-ион находился в растворе, позволяло ему сосуществовать с двухвалентным железом и мигрировать за пределы оглеенного горизонта. Слабовосстановительная обстановка оглеенного горизонта была не благоприятна для образования молибдата железа.

На границе оглеенных пород с неизменными красно-бурыми восстановительные условия сменялись окислительными. Здесь закисное железо переходило в окисное и выпадало в виде коллоидного гидрата окиси. Коллоидная окись железа может активно сорбировать молибдат-ион MoO_4^{2-} из вод. Сорбционная емкость свежесоздающихся гидроокислов железа по отношению к анионам очень высока. В наших исследованиях максимальные содержания молибдена всегда отмечались в пятнистой зоне на границе оглеенных пород с красно-бурыми, особенно если в этой зоне присутствовали охристые желто-бурые выделения гидроокислов железа. В результате сорбции гидроокислами железа содержание растворенного молибдена в пятнистой зоне уменьшалось. Для выравнивания концентраций усиливается диффузионный отток растворенного молибдена из зоны оглеения и из центральной части водоносного горизонта к пятнистой зоне.

Отток растворенного молибдена из зоны оглеения, по-видимому, был сильнее, чем из центральной части водоносного горизонта.

В щелочной окислительной обстановке возможно образование молибдатов железа и, следовательно, уменьшение содержания молибдена в растворе, в результате чего валовое содержание молибдена в оглеенных породах становилось меньше содержания его в неоглеенных красно-бурых, а содержание молибдена в переходной пятнистой зоне становилось выше, чем в красно-бурых и оглеенных породах.

В случае увеличения концентрации растворенного молибдена в переходной зоне ($> 10^{-4}\%$) возможно восстановление его двухвалентным железом и осаждение в виде гидроокислов типа $\text{MoO}(\text{OH})_3$, образующих тонкую механическую смесь с гидроокислами железа. Возможность образования таких гидроокислов экспериментально доказана Л.И. Никоновой [111]. С.И. Сотникова [159] отмечала восстановление $\text{Mo}^{6+} \rightarrow \text{Mo}^{5+}$ двухвалентным железом в глеевых горизонтах луговых и болотных почв зоны сухих степей Южных Мугоджар при содержании молибдена в сухом остатке, равном $5 \cdot 10^{-3}\%$ и содержании железа $3 \cdot 10^{-2}\%$. Реакция предположительно может идти по схеме: $\text{Na}_2\text{MoO}_4 + \text{Fe}(\text{HCO}_3)_2 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MoO}(\text{OH})_3 + \text{Fe}(\text{OH})_3 + 2\text{NaHCO}_3$.

СЕРЕБРО

Серебро в природе встречается в виде самородного металла и в виде соединений одновалентной формы. В химических реакциях оно образует характерные одновалентные ионы типа купро с довольно сильной поляризацией [40]. Для Ag^+ характерна склонность к комплексообразованию и легкому восстановлению до металла.

Согласно диаграммам К. Краускопфа (см. рис. 32) при положительных значениях $E_h \geq 0,400$ В серебро присутствует в природных растворах в одновалентной форме при любых значениях pH.

В слабощелочных, нейтральных и слабокислых водах серебро образует устойчивые тиосульфатные комплексы типа $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$ и карбонаты типа AgHCO_3 , Ag_2CO_3 , в щелочных содовых водах — щелочно-карбонатные комплексы типа $\text{Na}_3[\text{Ag}(\text{CO}_3)_2]$. В природных растворах серебро мигрирует преимущественно в форме карбонатов [40]. Растворимость карбонатов серебра особенно возрастает в водах, насыщенных CO_2 .

Осаждение серебра происходит в результате восстановления $\text{Ag}^+ \rightarrow \text{Ag}^0$ при понижении окислительно-восстановительного потенциала ниже $+0,400$ В.

Способность серебра образовывать щелочно-карбонатные комплексы в содовых водах дает ему возможность мигрировать в этих водах в окислительной обстановке при $E_h \geq 0,400$ В. В зоне оглеения щелочно-карбонатные комплексы неустойчивы. Они могли разрушаться на кислом глеевом барьере. По данным И.И. Гинзбурга [49] серебро выпадает в осадок при pH около 7,5. Ионы серебра могли

частично сорбироваться тонкодисперсной фракцией оглеенных пород (сорбционный барьер), а частично, по-видимому — восстанавливаться и давать микроскопические выделения самородного металла. Восстановление $Ag^+ \rightarrow Ag^0$ может осуществляться на слабовосстановительном глеевом барьере при понижении Eh ниже +0,400 В.

Ю.М. Абрамович и Ю.А. Нечаев [1] отмечали находки единичных зерен самородного серебра в зеленовато-серых песчаниках верхней перми Приуралья.

В дельтовых отложениях с обильным растительным детритом серебро может осаждаться на углефицирующихся растительных остатках вместе с самородной медью в виде тончайших нитевидных и детритовидных образований.

Коэффициент оглеения серебра в песчаниках обычно выше, чем в глинистых алевролитах. K_{Ag}^0 , например, в нижнемеловых глинистых породах Южной Ферганы равен 1,35, а в песчаниках — 1,68. K_{Ag}^0 в глинистых породах джезказганской свиты Центрального Казахстана равен 1,16, а в песчаниках — 1,80.

ЖЕЛЕЗО

Зоны оглеения в карбонатизированных красноцветах повсеместно обеднены железом.

На рис. 36 графически изображено распределение железа в красноцветных и оглеенных породах верхней перми Приуралья, нижнего мела Южной Ферганы и джезказганской свиты пермо-карбона Центрального Казахстана. Хорошо видно, что железо в породах красноцветной формации распределено неравномерно. Наиболее высокие содержания окисного железа отмечены в верхнепермских красноцветных песчаниках Приуралья (от 3,75 до 7,75%), наиболее низкие (2,0–4,40%) — в нижнемеловых красноцветных песчаниках Южной Ферганы.

В голубовато-серых (оглеенных) разностях песчаников содержание железа, как правило, в 1,5–2,0 раза ниже, чем в красно-бурых, распределение его более равномерное, пределы колебаний меньше — 1,5–3,75% в верхнепермских породах Приуралья, 1,0–1,8% в нижнемеловых породах Южной Ферганы и 1,6–3,6% в породах джезказганской свиты Центрального Казахстана.

На графике рис. 36 линия $1/1$ разделяет поля красноцветных (выше линии) и оглеенных (ниже линии) пород. Если содержание элемента при оглеении не изменяется, точки на графике будут расположены на линии $1/1$.

На рис. 36 все точки, отражающие соотношение окисного железа в неизмененных красно-розовато-желтовато-бурых и оглеенных голубовато-серых породах расположены выше равновесной линии $1/1$ и группируются в поле красно-бурых пород в основном вблизи линии $1/2$, что свидетельствует о выносе из оглеенных пород значительной части (до 50% и больше) первоначально содержащегося в них окисного железа.

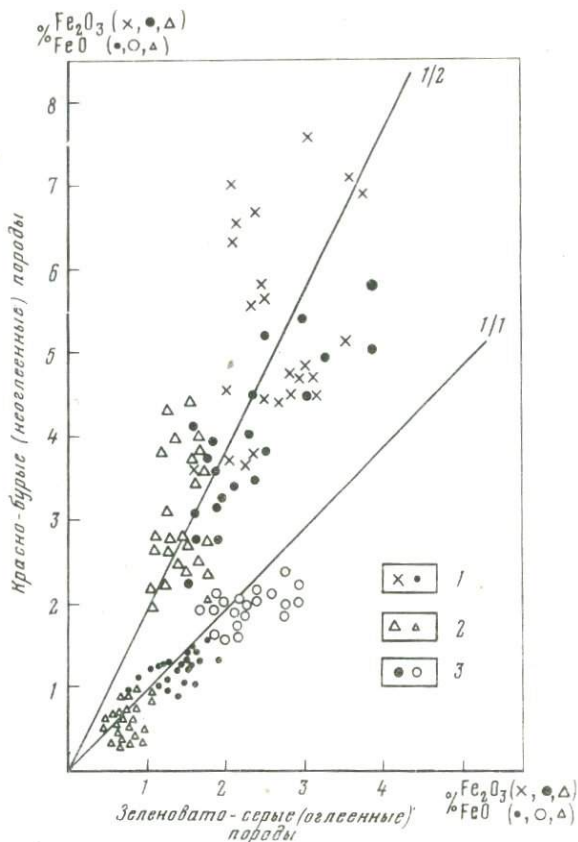


Рис. 36. Распределение окисного и закисного железа при оглеении глинистых алевролитов

1 - верхняя пермь Приуралья, 2 - нижний мел Южной Ферганы, 3 - пермо-карбон Центрального Казахстана

Содержание закисного железа изменяется мало. Распределение его в красно-бурых и голубовато-серых породах относительно равномерное. В верхнепермских красноцветных песчаниках Приуралья оно колеблется от 0,85% до 1,27% (при среднем содержании 1,05%), в оглеенных породах - от 0,64 до 1,88% (при среднем содержании 1,25%); в нижнемеловых красноцветных песчаниках Южной Ферганы - от 0,36% до 1,0% (при среднем содержании 0,57%), в оглеенных породах - от 0,43% до 0,82% (при среднем содержании 0,70%); в красноцветных породах джезказганской свиты - от 1,6% до 2,4%, в оглеенных породах от 1,6 до 2,8%.

На графике точки, отражающие соотношение закисного железа в красно-бурых и оглеенных породах, расположены либо на линии 1/1, либо группируются вблизи нее в поле оглеенных пород.

Известно, что железо присутствует в красноцветных породах в двух формах: а) в силикатной форме входит в состав обломочных и глинистых минералов и б) в виде свободных гидроокислов обволакивает или цементирует терригенные частицы, являясь красящим пигментом.

В красноцветах встречаются окислы и гидроокислы железа красного, желтого, бурого, охристого и других цветов. Различная окраска гидроокислов железа часто отвечает различному их генезису – сингенетичному или эпигенетичному [57–60, 113–116, 123]. Красные цвета обычно присущи маловодным гидратам и гематиту, образовавшимся в ходе субаэрального выветривания на суше в области сноса в условиях высоких температур и недостаточного увлажнения. Они характерны для неизменённых пород, окраска их сингенетична. Охристо-ржавая окраска присуща гидроокислам железа с большим содержанием воды, которые образовались в зоне катагенеза, высаживаясь из подземных вод. Это эпигенетические гидроокислы железа.

Работами Ф.В. Чухрова с сотрудниками [182–184] детально рассмотрены геохимия и механизм образования окислов и гидроокислов железа в современной зоне гипергенеза. Ими установлено, что образование гематита и гетита происходит постепенно через промежуточные вещества – ферригидрит и протолепидокрокит. Последние при старении осадка превращаются в гематит, гетит и лепидокрокит. В умереннокислой и умереннощелочной среде из растворов с невысоким содержанием $Fe(HCO_3)_2$ и незначительным количеством углекислоты образуется лепидокрокит. Из растворов с высоким содержанием $Fe(HCO_3)_2$ и значительным количеством углекислоты синтезируется гетит. При оглеении в красноцветных толщах с небольшим количеством органических веществ в водах силикатное железо остается неподвижным, а железо свободных гидроокислов переходит в подвижную форму. Вынос его из оглеенных пород верхней перми Приуралья составляет 40–60%, нижнего мела Южной Ферганы – 50%, пермо-карбона Центрального Казахстана – 33–55%.

Закисное железо присутствует в породах в основном в неподвижной или малоподвижной форме, входя в кристаллическую решетку терригенных минералов. При оглеении оно выносится значительно труднее, так как может перейти в подвижное состояние только при разрушении минералов.

Железо, вынесенное из оглеенного горизонта, по-видимому, равномерно рассеивается в песчаниках, так как в большинстве случаев вблизи оглеенной породы анализы не обнаруживают повышенных содержаний железа в красноцветах по отношению к среднему его содержанию в пласте. Однако при пятнистом оглеении в непосредственной близости от оглеенных участков иногда наблюдается повышенное содержание железа.

Растворенное железо частично может оставаться в оглеенном горизонте, входя в состав новообразованных минералов типа алюмо-

ферросиликатов, имеющих голубоватый и зеленоватый цвет [115]. При образовании этих минералов фиксируется часть растворенного железа. Некоторое увеличение содержания FeO в проанализированных нами образцах оглеенных пород свидетельствует о вероятности этого предположения. Выделить новообразованные железистые минералы нам не удалось, но в шлифах оглеенных песчаных алевролитов на светлом фоне песчано-глинистого цемента часто наблюдались более интенсивно окрашенные участки, имеющие зеленоватый цвет. В оглеенных породах, имеющих заметный зеленоватый или голубоватый оттенок, содержание закисного железа всегда несколько выше, чем в сопряженных с ними красно-бурых породах. В оглеенных породах, не имеющих голубовато-зеленоватого оттенка (белесых, желтовато-серых, сизых и др.) содержание закисного железа либо равно содержанию его в сопряженных красно-бурых породах, либо несколько ниже.

Известно, что железо не мигрирует в окислительной и переходной обстановке щелочных содовых вод. Однако, если в водоносном горизонте с такими водами присутствовали органические остатки (обломки древесины, коры и др.), то железо могло мигрировать, так как вокруг разлагающихся органических остатков образовывался ореол кислой глеевой среды, благоприятной для миграции железа. В местах больших скоплений органических веществ развивалось локальное или так называемое точечное оглеение, характеризующееся тем, что в пределах его воздействия происходит восстановление $Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$, даже если окружающая среда имеет положительный кислородный баланс [76].

Восстановленное железо мигрирует из зоны оглеения к зоне, обладающей большим окислительным потенциалом, где окисляется и выпадает в виде гидроокислов, цементируя песчаники и образуя оболочку ржаво-охристых железистых новообразований. В результате этого зона оглеения, развивающаяся вокруг захороненных органических остатков, осветляется, приобретает голубовато- или зеленовато-серый цвет, а по ее границе проходит полоса железистых новообразований, имеющая резкую внутреннюю и расплывчатую внешнюю границу. Так образуются ржавцы или ржавики — железистые оболочки, окружающие минерализованные и углефицированные растительные остатки, а также псевдоморфозы волконскоита и минералов меди, встречающиеся в песчано-конгломератовых прослоях красноцветных толщ.

Выводы. Железо перераспределяется в процессе карбонатного глеевого катагенеза. Зоны приконтактного оглеения в карбонатизированных красноцветах обеднены железом. Вынос железа из оглеенных зон колеблется от 30 до 60%.

Красноцветные породы одного и того же района неоднородны по содержанию железа. Оглеенные породы более однородны.

Образование ржавиков происходило в результате локального оглеения вокруг скоплений органики и осаждения железа на окислительном барьере.

НИКЕЛЬ, КОБАЛЬТ, СВИНЕЦ

В природных соединениях никель и свинец присутствуют в двухвалентной, а кобальт в двух- и трехвалентной форме. Соединения двухвалентных никеля, кобальта и свинца устойчивы к воздействию слабоминерализованных содовых вод. Эти металлы ведут себя здесь как катиногенные элементы, легко образуют комплексы с $[\text{CO}_3]^{2-}$. Миграция их в этих водах осуществлялась, вероятно, либо в виде двухвалентных катионов, либо, аналогично железу, в виде бикарбонатных комплексов типа $\text{Ni}(\text{HCO}_3)_2$, $\text{Co}(\text{HCO}_3)_2$, $\text{Pb}(\text{HCO}_3)_2$.

Никель и кобальт. Химические свойства двухвалентных никеля и кобальта очень близки, что обуславливает одинаковое поведение их в геохимических системах.

Миграционная способность никеля и кобальта в бикарбонатной форме в природных условиях высокая, выше, чем у кальция и других щелочноземельных металлов (кроме магния) и возрастает с увеличением содержания в водах свободной углекислоты [156, 31-35, 50].

Слабовосстановительные условия и небольшое понижение pH в оглеенном горизонте были недостаточны для разрушения этих комплексов и высаживания металлов из вод. Наоборот, увеличение содержания свободной углекислоты и растворенных карбонатов в этом горизонте способствовало, по-видимому, более интенсивному образованию бикарбонатных соединений никеля и кобальта и выщелачиванию их из оглеенного горизонта, в результате чего содержание их в оглеенном горизонте снижалось. Таковы оглеенные алевролиты и песчаники верхней перми Приуралья, оглеенные алевролиты нижнего мела Южной Ферганы.

Однако не всегда поведение никеля и кобальта в глеевом процессе одинаково. При оглеении нижнемеловых песчаников Южной Ферганы, песчаников и алевролитов джезказганской свиты на месторождении Джезказган происходит разделение никеля и кобальта, т.е. никель выносится из оглеенных горизонтов, а кобальт накапливается в них.

Пока нет достаточных данных для точного установления причин разделения никеля и кобальта в глеевом катагенезе.

Свинец. Распределение свинца между оглееными и красно-бурыми породами часто менее контрастно, чем распределение кобальта и никели. Это объясняется, по-видимому, его более инертным, по сравнению с никелем и кобальтом, отношением к воздействию свободной углекислоты. По данным А.А. Смурова [156], Г.А. Голевой [50], Ф.И. Вольфсона и Е.М. Некрасова [39], в природных условиях миграционная способность свинца в бикарбонатной форме выражена слабее, чем никеля и кобальта. Экспериментальные работы Н.Н. Барановой и В.Л. Барсукова [12] например показали, что с увеличением содержания CO_2 в водах растворимость карбонатов свинца не только не повышается, но даже несколько снижается. Увеличение содержания свободной углекислоты в оглеенном горизонте, по-видимому, не приводило к более интенсивному выщелачиванию свинца.

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ ВНУТРИ ОГЛЕЕННОГО ГОРИЗОНТА

Распределение изученных элементов внутри оглеенного горизонта неравномерное. Содержание как накапливающихся, так и выносящихся, элементов в краевых частях оглеенной зоны и ее центре неодинаково. На кривых распределения элементов по эпигенетическим профилям отмечаются максимумы и минимумы содержания их, приуроченные к различным частям оглеенной зоны. Кривые распределения накапливающихся элементов (например меди и ванадия) в оглеенной зоне песчаников характеризуются двумя максимумами: один — на границе перехода красноцветных песчаников в оглеенные, другой — на контакте оглеенных песчаников с оглеенными глинистыми алевролитами (или другими глинистыми породами) водупора.

Неравномерное распределение элементов в оглеенных горизонтах с двумя максимума при детальном опробовании выявляется повсеместно, независимо от ширины оглеенного горизонта. Оно характерно как для эпигенетических профилей с шириной зоны оглеения в горизонте песчаников до 0,5 м, так и для эпигенетических профилей с шириной зоны оглеения в горизонте песчаников, не превышающей 5–10 см. На рис. 37 приведены примеры распределения меди и ванадия по эпигенетическим профилям в палеогеновых красноцветах Средней Азии и верхнепермских красноцветах Приуралья с шириной оглеенной зоны 35 см и 10 см. Хорошо видно, что характер кривых идентичен.

Кривые распределения, по эпигенетическому профилю элементов, выносящихся при оглеении пород (например свинца и никеля) характеризуются чаще всего двумя минимумами, приуроченными к краевым частям зоны оглеения. На рис. 37 видно, что характер распределения элементов, выносящихся при оглеении (Pb), не зависит от ширины зоны оглеения. Кривые распределения свинца в зоне оглеения песчаников шириной 35 см и шириной 10 см подобны.

Такой характер распределения элементов внутри оглеенного горизонта возможен в случае, если распределение рассеянных элементов при оглеении происходит в результате и по законам диффузии.

Диффузия приводит к естественному равномерному распределению вещества между двумя соприкасающимися средами. Это относится как к истинным, так и коллоидным растворам.

При оглеении глин и глинистых алевролитов обычно образуется больше подвижных форм металлов, чем при оглеении песчаников. По законам диффузии они будут перемещаться из алевролитов в песчаники. Такое перемещение должно происходить до тех пор, пока содержание растворенных форм элемента в алевролитах и песчаниках не уравнивается.

Но так как глинистые алевролиты и песчаники представляют собой две разные геохимические системы, то элементы, диффундируя из алевролитов в песчаники либо частично осаждались и на-

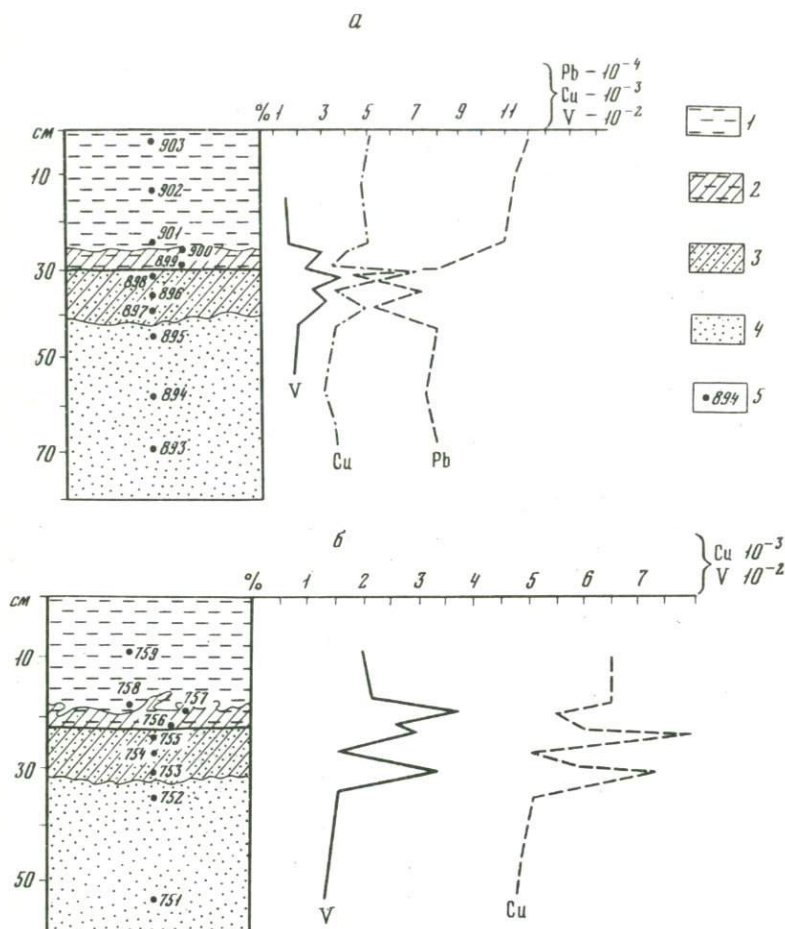


Рис. 37. Эпигенетическое оглеение и распределение элементов в красноцветных толщах

а - палеоген хр. Петра Первого (долина р. Обихингоу), б - верхняя пермь Северо-Западного Казахстана (бассейн р. Илек)

1 - красно-бурые глинистые алевролиты, 2 - зеленовато-серые (оглеенные) глинистые алевролиты, 3 - голубовато-серые (оглеенные) песчаники, 4 - красно-бурые песчаники, 5 - точки отбора проб и номера проб

капливались на границе двух сред (Cu, V), либо более энергично мигрировали дальше (Pb, Ni). На кривых распределения элементов по эпигенетическому профилю это нашло отражение в появлении максимума (V, Cu) или минимума (Pb, Ni).

Второй максимум (или минимум) на кривых распределения элементов по эпигенетическому профилю приурочен непосредственно к сорбционно-глеевому барьеру в горизонте песчаников.

Осаждение (или вынос) элементов на границе песчаников и алевролитов будет происходить, по-видимому, вплоть до выравнивания геохимических условий в двух соприкасающихся средах. Чем более контрастны геохимические обстановки песчаники — глинистые алевролиты, тем больше должно быть накопление (вынос) элементов на их границе, тем резче должны быть выражены максимумы (минимумы) на кривых распределения элементов по эпигенетическому профилю.

В случае, если оглеение происходит на контакте двух геохимически менее резко различающихся сред (например на границе глинистых алевролитов и мелкозернистых песчаников со значительной примесью глинистого материала), непосредственно на контакте элементы осаждаются не будут. На кривой распределения элементов по эпигенетическому профилю четко проявится один максимум, сдвинутый в сторону глеевого барьера.

Описанный характер диффузионного перераспределения химических элементов в зоне приконтактного оглеения красноцветных пород, по-видимому, исключал возможность дальнего перемещения элементов, перешедших в подвижное состояние в результате глеевого катагенеза.

На диффузионный характер обогащения микроэлементами — металлами угольных включений в осадочных породах указывал Я.Э.Юдович [199]. Этот исследователь считает, что наиболее реальными способами переноса элементов в подземных водах безнапорных систем является диффузионный и конвективно-диффузионный. Причем в большинстве случаев преобладает чистая диффузия, так как для протекания конвективной диффузии требуются относительно высокие скорости фильтрации, которые редко наблюдаются в безнапорных системах.

По мнению Я.Э. Юдовича [199], высокие концентрации элементов-примесей, наблюдаемые в угольных включениях, в 10–100 раз превышающие их кларки во вмещающих породах, могут вполне обеспечиваться диффузионным механизмом обогащения при кларковых содержаниях этих элементов в подземных водах. Процесс этот очень длительный и осуществляется в течение времени от немногих тысячелетий до первых десятков миллионов лет.

Вывод. Максимальные содержания накапливающихся элементов приурочены к границе оглеенного горизонта в песчаниках и к контакту оглеенных зон песчаников и глинистых алевролитов. Второй максимум проявляется тем резче, чем более контрастны геохимические обстановки (песчаники — глинистые алевролиты).

При формировании эпигенетического профиля в породах красноцветной формации перераспределение элементов происходит путем диффузии.

ГЛЕЕВЫЙ КАТАГЕНЕЗ И ЭПИГЕНЕТИЧЕСКОЕ
РУДООБРАЗОВАНИЕ

Глеевый катагенез способствует переходу рассеянных металлов (в том числе и меди) в подвижное состояние и обуславливает возможность их диффузионного перемещения в пределах толщи. Были произведены ориентировочные расчеты количеств металлов, которые выносятся при формировании эпигенетического профиля, т.е. при оглеении на контактах одного водоносного горизонта и примыкающих к нему частей водоупоров в верхнепермских красноцветах Приуралья и меловых красноцветах Средней Азии. За единицу площади принят 1 км^2 , средняя мощность приконтактного оглеения в глинистых алевролитах принята равной 0,2 м, в песчаниках — 0,25 м (табл. 42, 43). Расчеты показали, что в результате карбонатного глеевого выщелачивания при формировании одного эпигенетического профиля с одного квадратного километра площади из верхнепермских красноцветных пород Приуралья может быть вынесено 1,65 т Pb, 19,1 т Ni, 5,78 т Co и 0,22 т Mo. Из меловых и палеогеновых красноцветных пород Средней Азии — $\sim 5,12$ т Pb, $\sim 3,6$ т Ni и 0,56 т Mo. Эти металлы при активизации гидродинамики могут мигрировать с пластовыми водами.

Выше было сказано, что карбонатный глеевый катагенез обуславливает перемещение меди из глин и глинистых алевролитов в песчаники. Произведенные расчеты свидетельствуют, что медь, выщелоченная из оглеенных глинистых алевролитов (3,4 т и 3,0 т), вся осадилась в песчаниках. Кроме того, в оглеенных песчаниках на сорбционно-глеевом барьере осаждалась медь, чаходившаяся в растворенном состоянии в содовых водах в окислительной или переходной обстановке центральной части водоносного горизонта. В результате этого в зоне оглеения песчаников создан резерв подвижной меди в количестве 4,75 т и 10,0 т, которая при изменении геохимических условий может мигрировать и принять участие в формировании эпигенетических концентраций в данном горизонте песчаников.

Чтобы оценить значимость для рудообразования масштабов выноса элементов при оглеении красноцветных пород с кларковыми содержаниями металлов, мы рассчитали площадь зон карбонатного глеевого выщелачивания (S_b), которая может обеспечить количество металла, необходимое для образования месторождений и рудопроявлений (табл. 44). Запасы металла в месторождениях разного масштаба взяты по В.И. Красникову [86].

Таблица 42

Вынос (или накопление) элементов из зоны карбонатного глеевого выщелачивания отложений верхней перми Приуралья

Порода	Cu	Pb	Ni	Co	Mo
Содержание элементов (в породе), г/т					
Алевролиты красно-бурые	56	6,5	75	25	0,63
Алевролиты оглеенные	44	5,0	58	21	0,41
Песчаники красно-бурые	45	6,1	78	23	0,54
Песчаники оглеенные	52	5,0	65	18	0,42
Содержание элементов в зоне глеевого выщелачивания на площади 1 км ² , т					
Алевролиты красно-бурые	20,60	2,38	27,4	9,14	0,23
Алевролиты оглеенные	17,20	1,98	22,8	8,30	0,17
Песчаники красно-бурые	22,50	3,05	39,0	11,50	0,27
Песчаники оглеенные	27,25	2,62	34,1	9,45	0,22
Вынос (накопление) элементов, т					
С площади 1 км ² при оглеении алевролитов	-3,40	-0,40	-4,60	-0,84	-0,06
С площади 1 км ² при оглеении песчаников	+4,75	-0,42	-4,95	-2,05	-0,05
Из всей зоны глеевого выщелачивания,	-	-1,65	-19,1	-5,78	-0,22
Вынос из зоны выщелачивания, %	-	15,0	30	14	22

Полученные цифры следует рассматривать как ориентировочные. Они свидетельствуют о том, что количество металла, выносившееся из зон карбонатного выщелачивания, достаточно для образования непромышленных рудопоявлений меди, а также мелких и средних месторождений, представляющих промышленный интерес. Площади зон карбонатного оглеения (S_b) должны составлять при этом $n \cdot 10^2 - n \cdot 10^4$ км², что вполне допустимо, учитывая широкое распространение красноцветных пород в изученных регионах.

Для образования уникальных месторождений эта величина должна составлять $n \cdot 10^5 - n \cdot 10^6$ км². Допустить существование единой зоны выщелачивания на такой площади трудно, учитывая невыдержанность литологического состава пород красноцветной формации по простиранию. И, действительно, в верхнепермской красноцветной

Таблица 43

Вынос (или накопление) элементов из зоны карбонатного глеевого выщелачивания красноцветных отложений мела и палеогена Средней Азии

Порода	Cu	Pb	Ni	Co	Mo
Содержание элементов в породе, г/т					
Алевролиты красно-бурые	53,3	13,1	33,9	11,1	0,91
Алевролиты оглеенные	44,4	9,63	28,0	8,0	0,64
Песчаники красно-бурые	35,4	12,5	32	5,3	0,95
Песчаники оглеенные	53,0	9,05	30	9,0	0,53
Содержание элементов в зоне глеевого выщелачивания на площади 1 км ² , т					
Алевролиты красно-бурые	23,1	5,68	14,7	4,8	0,40
Алевролиты оглеенные	20,1	4,36	12,7	3,6	0,29
Песчаники красно-бурые	15,9	5,68	14,5	2,4	0,43
Песчаники оглеенные	25,9	4,44	14,7	4,4	0,26
Вынос (накопление) элементов, т					
С площади 1 км ² при приконтактном оглеении алевролитов	-3,0	-1,32	-2,0	-1,2	-0,11
С площади 1 км ² при приконтактном оглеении песчаников	+10,0	-1,24	+0,2	+2,0	-0,17
из всей зоны глеевого выщелачивания	+7,0	-5,12	-3,6	+0,8	-0,56
Вынос из зоны выщелачивания, %	-	22,5	6,14	-	33,7

толще Приуралья часто встречаются отдельные рудопроявления меди, мелкие и реже средние месторождения типа медистых песчаников. Небольшие концентрации и месторождения меди встречаются также в меловых и палеогеновых отложениях Средней Азии. Крупных, а тем более уникальных, месторождений медистых песчаников в красноцветных отложениях Приуралья и Средней Азии не отмечено.

Таким образом, в результате карбонатного глеевого выщелачивания медь накапливается в песчаниках. Здесь создается резерв подвижной меди. Тем самым в красноцветных толщах, претерпевших карбонатный глеевый катагенез, создаются предпосылки, благоприятствующие формированию месторождений и рудопроявлений типа медистых песчаников.

Таблица 44

Величина площади красноцветных пород, которые должны претерпеть карбонатное глеевое выщелачивание при формировании одного эпигенетического профиля, чтобы обеспечить количество металла необходимое для образования промышленных и не-промышленных концентраций*

Металл	не представляющих промышленной ценности	Площадь выщелачивания = S_b для месторождений			
		представляющих промышленную ценность			
		$n \cdot 10^3$ т	мелких $n \cdot 10^4$ т	средних $n \cdot 10^5$ т	крупных $n \cdot 10^6$ т
Cu	100 км^2	1000 км^2	10000 км^2	100000 км^2	1000000 км^2
	210 км^2	2100 км^2	21000 км^2	210000 км^2	2100000 км^2
Pb	195 км^2	1950 км^2	19500 км^2	195000 км^2	1950000 км^2
	606 км^2	6060 км^2	60600 км^2	606000 км^2	6060000 км^2
Ni	279 км^2	2790 км^2	27900 км^2	279000 км^2	2790000 км^2
	52 км^2	520 км^2	5200 км^2	52000 км^2	520000 км^2

* Числитель - месторождения Средней Азии, знаменатель - Приуралья.

Таблица 45

Вынос элементов из зоны бескарбонатного глеевого выщелачивания

Порода	Cu	Pb	Ni	Co	Mo
Содержание элементов в породе, г/т					
Алевриты красно-бурые	70	7,8	85	20	6
Алевриты оглеенные	30	4,0	50	10	1
Песчаники красно-бурые	50	10	100	30	1
Песчаники оглеенные	50	4	70	20	0,6
Содержание элементов в зоне глеевого выщелачивания на площади 1 км ² , г					
Алевриты красно-бурые	25,6	2,86	31	7,3	2,20
Алевриты оглеенные	11,8	1,56	19,6	3,92	0,39
Песчаники красно-бурые	25,0	5,0	50	15,0	0,50
Песчаники оглеенные	26,2	2,1	37	10,5	0,315
Вынос элементов, т					
С площади 1 км ² при приконтактном оглеении алевритов	-13,8	-1,3	-11,4	-3,38	-1,81
С площади 1 км ² при приконтактном оглеении песчаников	+1,2	-2,9	-13,0	-4,50	-0,185
Из всей зоны глеевого выщелачивания	-12,6	-4,2	-24,4	-7,88	-1,955
Вынос из зоны выщелачивания, %	50	54	30	70	70

Для сравнения были произведены ориентировочные расчеты количеств металлов, которые могут быть вынесены из красноцветных пород при формировании одного эпигенетического профиля под влиянием бескарбонатного оглеения (табл. 45). Они показали, что все изученные элементы (и медь в том числе) энергично выщелачиваются из оглеенных пород независимо от их литологического состава. Вынос Mo и Co достигает 70% среднего содержания их в красно-бурых породах, Cu и Pb — 50 и 54% соответственно, Ni — 30%. Медь энергично выщелачивается как из глинистых алевритов, так и из песчаников и выносится за пределы зоны оглеения. Только небольшая часть ее (~5%) может осадиться в оглеенных песчаниках. В зоне бескарбонатного глеевого выщелачивания не создается резерва подвижной меди.

Красноцветные толщи, претерпевшие бескарбонатное оглеение, обеднены медью и потому, по-видимому, не благоприятны для формирования месторождений типа медистых песчаников в песчаных горизонтах этих толщ.

Таким образом, красноцветные толщи, измененные карбонатным глеевым катагенезом, благоприятны для формирования эпигенетических месторождений типа медистых песчаников. Сам по себе процесс приконтактного оглеения в породах красноцветной формации не является рудообразующим. Слабовосстановительные условия оглеенных горизонтов не способствовали образованию в них значительных локальных концентраций меди. Для образования таких концентраций нужны более сильные восстановительные барьеры (например, сероводородный). Такие барьеры могут быть связаны либо с разлагающимися органическими остатками, либо с распространением в районе в период рудообразования битуминозных пород, нефтяных или газовых залежей [70, 110, 113-116]. Приконтактный глеевый катагенез подготавливает почву, благоприятную для образования экзогенных концентраций меди. Водоносные горизонты, претерпевшие карбонатное оглеение, содержали больше подвижной меди, способной принять участие в рудообразовании, а приконтактное оглеение, уменьшая водопроницаемость пород; способствовало локализации содержащих медь растворов в данном горизонте, препятствуя их фильтрации и растеканию за пределы оглеенных контактов. Образование рудных концентраций меди происходило, по-видимому, при проникновении сероводорода в претерпевшие оглеение красноцветные толщи.

Таким образом, в районах распространения меденосных карбонатизированных красноцветных толщ катагенетическое оглеение является региональным поисковым признаком на эпигенетические месторождения типа медистых песчаников. Оглеение свидетельствует о том, что в стадию катагенеза здесь существовала геохимическая обстановка, благоприятная для перераспределения меди внутри красноцветных толщ, диффузионного выщелачивания ее из глинистых пород и концентрирования в оглеенных песчаниках, что при соответствующих условиях могло привести к образованию эпигенетических медных концентраций. В красноцветных толщах, не измененных глеевым катагенезом, таких условий не было и поэтому в односторонне окрашенных красноцветных толщах месторождений медистых песчаников нет, даже если содержание меди в таких толщах повышено.

Кроме того, оглеение в породах красноцветной формации служит косвенным доказательством того, что источником металла при формировании месторождений медистых песчаников служила сама красноцветная толща, так как в случае экзотического источника металла месторождения меди могли бы встречаться и в красноцветах, не претерпевших оглеения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Изучение красноцветных отложений верхней перми Приуралья, пермо-карбона Центрального Казахстана, мела Южной Ферганы и других районов Средней Азии, показало, что геохимические особенности красноцветной формации находятся в тесной связи с областью сноса и отражают ее металлогенические особенности.

Красноцветная толща каждого региона имеет геохимическую специфику. Спектры распределения микроэлементов в красноцветных отложениях отдельных областей находятся в соответствии со спектрами распределения микроэлементов в преобладающих породах области сноса. Так, красноцветные отложения верхней перми Приуралья характеризуются повышенным содержанием Cr, Co, Ni, V, Sc — элементами, характерными для основных и ультраосновных пород, широко распространенных на Урале; красноцветные отложения нижнего мела Средней Азии — повышенным содержанием Pb, Mo, Y, Ag — элементами, характерными для кислых эффузивов, связанных с ними полиметаллических месторождений, а также для гранитоидов и их дериватов, распространенных на Тянь-Шане и Памиро-Алае; красноцветные отложения пермо-карбона Центрального Казахстана — повышенным содержанием Cu-элемента, характерного для медьсодержащих порфириров и древних осадочных пород палеоэпигеосинклинали Казахстана.

2. В породах красноцветной формации медь связана в основном с тонкодисперсной фракцией и концентрируется в окислах и гидроокислах железа, карбонатах и глинах. Хлоридные, сульфатные и другие воднорастворимые соединения меди, а также легкодесорбируемые формы ее не характерны для красноцветных пород.

3. Глеевый катагенез — характерная особенность пород красноцветной формации. Он имеет региональное распространение в областях развития красноцветных формаций любого возраста, генезиса и принадлежности к геотектоническим структурам. Помимо ранее установленных особенностей глеевого катагенеза, нашими исследованиями показано, что этот процесс сопровождается увеличением дисперсности пород, уменьшением их пористости и водопроницаемости.

4. В настоящей работе разработана морфологическая классификация глеевого катагенеза. Установлено единство морфологических, физико-механических и геохимических проявлений глеевого катагенеза во всех изученных красноцветных отложениях как безрудных,

так и включающих месторождения медистых песчаников. Выделяется сплошное и приконтактное оглеение былых водоносных горизонтов. Наибольшим распространением пользуется последнее. Оно способствует локализации растворов в данном водоносном горизонте, затрудняя их фильтрацию и растекание за пределы оглеенных контактов.

5. В процессе глеевого катагенеза изменялись окислительно-восстановительные и щелочно-кислотные условия в былых водоносных горизонтах красноцветных толщ, формировались зоны карбонатного глеевого выщелачивания и два комплексных геохимических барьера, из которых один образован совмещением слабовосстановительного, слабокислого и сорбционного барьеров и назван сорбционного-глеевым по преобладающему проявлению восстановительных свойств, второй — окислительно-сорбционный — образован совмещением окислительного и сорбционного барьеров.

6. Под влиянием оглеения в толще красноцветных пород происходило диффузионное перераспределение железа, марганца, меди, ванадия, хрома, никеля, кобальта, свинца и других элементов.

Fe, Pb, Mo, Ni выносились из оглеенных песчаников, глин и глинистых алевролитов. Зоны карбонатного глеевого выщелачивания повсеместно обеднены этими элементами. Вынос Fe достигает 30–60%. Красноцветные породы одного и того же района неоднородны по содержанию железа, оглеенные — более однородны.

Вынос Pb, Ni, Mo составляет 10–50%. Оглеенные породы неоднородны по содержанию этих элементов.

Cu выносятся из оглеенных зон глин и глинистых алевролитов и накапливается в оглеенных песчаниках. Вынос и накопление ее колеблется в широких пределах. Распределение Cu в красноцветных и оглеенных породах неравномерное. Она накапливается в оглеенных песчаниках в карбонатной форме с окислами железа и с глинистыми минералами. V и Ag накапливаются в оглеенных песчаниках, глинах и глинистых алевролитах в количестве от 20 до 200%. Установленное перераспределение микроэлементов в процессе глеевого катагенеза свидетельствует о том, что этот процесс является таким природным процессом, который способствует переходу рассеянных металлов в подвижное состояние и обуславливает возможность перемещения меди из глин и глинистых алевролитов в песчаники.

Осаждение Cu, V, Cr, Ag происходило на сорбционно-глеевом барьере. Для осаждения V и Ag имело значение проявление восстановительных свойств глеевого барьера. Накопление ванадия в оглеенном горизонте происходило в момент их осветления одновременно с выносом железа.

Для осаждения Cu, Cr имело значение проявление слабокислых свойств глеевого барьера. Осаждение Cu в оглеенных песчаниках могло происходить и одновременно с выносом железа и после него. Осаждение Cr могло начаться до выноса железа и продолжаться одновременно с выносом его до тех пор, пока "работал" кислый глеевый барьер. Повышение сорбционной емкости оглеенных пород

усиливало эффект накопления на глеевом барьере осаждающихся элементов.

На окислительном барьере происходило осаждение Fe (в результате окисления $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$), Mo и других микроэлементов в результате сорбции свежесаждающимися гидроокислами железа.

7. Миграция элементов, перешедших в подвижное состояние под влиянием карбонатного глеевого катагенеза, носила локальный характер. Существует корреляционная связь между содержанием элементов в оглеенных и неоглеенных красно-бурых породах. Элементы не выносились далеко за пределы водоносного горизонта. В оглеенных песчаниках создавался резерв подвижных форм Cu, V, Cr, которые при благоприятных условиях могли вновь вступать в миграцию и принимать участие в формировании эпигенетических концентраций.

Красноцветные толщи, претерпевшие карбонатный глеевый катагенез, благоприятны для формирования месторождений типа медистых песчаников.

8. Распределение накапливающихся и выносящихся элементов внутри оглеенного горизонта неравномерное. Максимальные содержания накапливающихся (и минимальные выносящихся) приурочены к границе оглеенного горизонта в песчаниках и к контакту оглеенных зон песчаников и глинистых алевролитов. Второй максимум (минимум) проявляется тем резче, чем более контрастны геохимические обстановки: песчаники — глинистые алевролиты.

9. Геохимические особенности приконтактного оглеения в безрудных и рудоносных разрезах красноцветных отложений джезказганской свиты месторождения Джезказган свидетельствуют, что оглеение и рудообразование на этом месторождении — процессы разновременные. Оглеение предшествовало рудообразованию.

В безрудных разрезах приконтактное оглеение на месторождении Джезказган по своей морфологии, распределению микроэлементов аналогично приконтактному оглеению в отложениях мела и палеогена Средней Азии и верхней перми Приуралья.

На рудных участках эффект оглеения, как более раннего процесса, подавляется последующим рудным привнесом меди в оглеенные контакты. В результате наложения рудного процесса на глеевый здесь наблюдаются обратные соотношения в распределении меди по эпигенетическому профилю.

10. Выщелачивание элементов в процессе карбонатного глеевого катагенеза искажает спектр первоначальных содержаний их в породах красноцветной формации. Это следует учитывать при проведении геохимических поисков. При опробовании оглеенных пород можно ожидать ослабления аномалий по Pb, Ni, Mo и усиления по Cu.

При проведении геохимических поисков следует учитывать возможность появления ложных (безрудных) аномалий Cr, V, Ag, Sc, Zr, Cu на глеевых барьерах и Pb, Ni, Co, Mo, Ag — на кислородных.

ЛИТЕРАТУРА

1. Абрамович Ю.М., Нечаев Ю.А. Самородная медь в верхнепермских отложениях Пермского Приуралья. Минералог. сб. Львовск. геол. о-ва при ун-те, 1962, № 16, с. 416-418.
2. Анатольева А.И. Домезозойские красноцветные формации. Новосибирск. М.: Наука, 1972, 348 с.
3. Анатольева А.И. О генетических типах континентальных красноцветных отложений аридных зон. - В кн.: Стратиграфия и седиментология. Геология докембрия. М.: Наука, 1976, с. 177-182.
4. Апродова А.А. Термонагрит в Приамье. - Докл. АН СССР, новая сер., 1975, 48, № 4, с. 293-294.
5. Аринушкина Е.В. Химический анализ почв и грунтов. Изд-во МГУ, 1971. 240 с.
6. Арустамов А.А., Есенов Ш.Е., Паршин Г.Б., Штифанов: В.И. Геохимия отложений джезказганской толщи. Алма-Ата: ОНТИ, Казах. ИМС, 1968, 49 с.
7. Астахова О.Х. Экспериментальное исследование и теоретическое обоснование искусственного оглеения грунтов как метода снижения их водопроницаемости. - Тр. Груз. научн.-исслед. ин-та гидротехники и мелиорации, 1957, вып. 18-19, с. 414-426.
8. Афанасьев Я.Н. Из области анаэробных и болотистых процессов. - В кн.: Почвоведение и агрохимия. Минск: 1977, с. 12-54.
9. Ахметов И.К., Кошевенко М.К. Микроорганизмы в рудовмещающих породах Джезказгана и характер их оруденения. - Тр. Ин-та геол. наук (АН КазахССР), 1963, т. 7, с. 311-317.
10. Баас Баеккинг Л.Г.М., Каплан И.Р., Мур Д. Пределы колебаний рН и окислительно-восстановительных потенциалов природных сред. - В кн.: Геохимия литогенеза. М.: Изд-во иностр. литер., 1963, с. 11-84.
11. Бабаев А.Г., Акрамходжаев А.М. Петрография верхнемеловых отложений Южной и Юго-Восточной Ферганы. - Тр. Ин-та геол. АН УзССР, 1954, вып. 10. 260 с.
12. Баранова Н.Н., Барсуков В.Л. О карбонатной форме переноса свинца гидротермальными растворами. - Геохимия, 1965, № 9, с. 1093-1100.
13. Басков Е.А. Палеогидрогеологический анализ при металлогенетических исследованиях. Л.: Недра, 1976, 199 с.
14. Батулин С.Г. Миграция железа при оглеении в породах нижнего мела Юго-Восточной Ферганы. - В кн.: Вопросы геохимии. М.: Наука, 1963, с. 136-139.
15. Батулин С.Г., Головин Е.А., Зеленова О.И. и др. Экзогенные эпигенетические месторождения урана. Условия образования. М.: Атомиздат, 1965, 324 с.
16. Белякова Е.Е. Некоторые закономерности водной миграции меди, свинца, цинка и их значение для интерпретации гидрохимических данных в поисковых целях. - Матер. годичной сессии ученого совета ВСЕГЕИ, Л.: 1970, с. 143-145.

17. Беспалов И.М. О происхождении нижнепермских меденосных "красноцветов" Донбасса. - В кн.: *Континентальные красноцветные отложения перми и триаса*. Саратов: 1975, с. 8-10.
18. Беспалов И.М., Гордон-Яновский Ф.А. О первичных источниках меди, свинца и цинка в нижнепермских отложениях Донецкого бассейна. - *Литол. и полезн. ископ.*, 1969, № 1, с. 120-122.
19. Богданов Ю.В., Кутырев Э.И. Геологические условия размещения медных и свинцово-цинковых стратиформных месторождений Советского Союза. - В кн.: *Геология рудных месторождений*. М.: Наука, 1971, с. 12-22.
20. Богданов Ю.В., Кочин Г.Г., Кутырев Э.И. *Площади с развитием медной минерализации осадочного генезиса*. - В кн.: *Методическое пособие по металлогении*. М.: Недра, 1976, с. 179-190.
21. Бонч-Осмоловская К.С., Спиро Н.С. Методика получения вытяжек из глинистых осадочных пород для изучения состава легкорастворимых пород и поглощенного комплекса катионов. - В кн.: *Методические исследования по геохимии терригенных осадочных пород*. М.: Госгеолтехиздат, 1956, т. 86, с. 133-160.
22. Борисенко Е.Н. Катагенез в верхнепермских красноцветах Приуралья. - Автореф. дис. работ сотрудников ИГЕМ за 1965 г. М.: 1966, с. 159-163.
23. Борисенко Е.Н. Глеевый катагенез в неогеновых красноцветных отложениях Дарваза. - Автореф. дис. работ сотрудников ИГЕМ, за 1969 г. М.: 1970, с. 95-97.
24. Борисенко Е.Н. О поведении химических элементов при катагенезе в верхнепермских красноцветах Приуралья. - *Геохимия*, 1971, № 6, с. 710-718.
25. Борисенко Е.Н. К геохимии аридных ландшафтов Казахстана, сформировавшихся на породах красноцветной формации. - В кн.: *Вопросы применения геохимии ландшафта при поисках рудных месторождений*. Алма-Ата: 1973, с. 59-63.
26. Борисенко Е.Н. О перераспределении химических элементов при древнем оглеении в верхнепермских континентальных красноцветах Приуралья. - В кн.: *Геохимия ландшафта и эпигенетических процессов зоны гипергенеза*. М.: Наука, 1973, с. 116-131.
27. Борисенко Е.Н. Процессы глеевого катагенеза в породах красноцветной формации. - В кн.: *Геохимия процессов миграции рудных элементов*. М.: Наука, 1977, с. 238-259.
28. Борисенко Е.Н., Борисенко Л.Ф. Волконскоит из красноцветов Прикамья. - *Тр. Минерал. музея*, 1962, вып. 13, с. 153-160.
29. Борисенко Е.Н., Борисенко Л.Ф. О некоторых особенностях распределения скандия в верхнепермских красноцветах Приуралья. - В кн.: *Очерки геохимии эндогенных и гипергенных процессов*. М.: Наука, 1966, с. 287-293.
30. Борисенко Е.Н.; Никитина И.Б. Миграция и концентрация меди при глеевом катагенезе в породах красноцветной формации. - В кн.: *Очерки геохимии отдельных элементов*. М.: Наука, 1973, с. 205-224.
31. Брусиловский С.А. О миграционных формах элементов в природных водах. - *Гидрохим. матер.*, т. 35. Новочеркасск: 1963, с. 3-16.
32. Бугельский Ю.Ю. Некоторые особенности миграции цинка, свинца и меди в грунтовых водах полиметаллических месторождений Центрального Казахстана. - *Геохимия*, 1975, № 1, с. 84-90.
33. Бугельский Ю.Ю. О возможности миграции никеля и комплексных соединений с низкомолекулярными органическими кислотами. - В кн.: *Кора выветривания*. М.: Наука, 1968, вып. 10, с. 216-224.
34. Бугельский Ю.Ю. Гидродинамические и гидрогеохимические условия формирования и разрушения кор выветривания тропических стран. -

- В кн.: Кора выветривания и гипергенное рудообразование. М.: Наука, 1977, с. 139-145.
35. Бугельский Ю.Ю., Цимлянская Л.С. О формах миграции никеля в природных водах. - В кн.: Миграция химических элементов при процессах выветривания. М.: Наука, 1966, с. 148-155.
 36. Бурков В.В. Кобы в выветривания как источник вещества для образования осадочных и осадочно-метаморфических месторождений. - В кн.: Проблемы осадочной геологии докембрия. М.: Наука, 1975, вып. 4, кн. 2, с. 250-253.
 37. Веригина К.В. К характеристике процессов оглеения почв. - Тр. Почвенного ин-та им. В.В. Докучаева, 1953, т. 41, с. 198-252.
 38. Веригина К.В. Цинк, медь, кобальт в почвах Московской области. - В кн.: Микроэлементы в некоторых почвах СССР. М.: Наука, 1964, с. 27-84.
 39. Вольфсон Ф.И., Некрасов Е.М. Свинец и цинк. Металлы в осадочных толщах. М.: Наука, 1965, с. 69-142.
 40. Вольфсон Ф.И., Некрасов Е.М. Серебро. Металлы в осадочных толщах. М.: Наука, 1966, с. 51-81.
 41. Высоцкий Г.В. Глей - Почвоведение, 1905, № 4, с. 291-327.
 42. Габлина И.Ф. Признаки эпигенеза руд Джеказганского месторождения. - Геол. рудн. месторожд., 1974, т. 16, № 5, с. 46-55.
 43. Габлина И.Ф. К вопросу об условиях формирования Джеказганского месторождения. - Вестн. МГУ, сер. 4, Геология, 1976, № 2, с. 121-123.
 44. Габрильян А.М. Палеогеография мезо-кайнозой Ферганской депрессии. - Тр. Ин-та геол. АН УзССР, 1948, вып. 1, с. 59-84.
 45. Галстян А.Р. Влияние анионного и катионного состава вод на переход хрома из руд в водный раствор. - Изв. АН АрмССР, 1964, т. 17, № 2, с. 63-67.
 46. Гаррелс Р.М., Крайст Ч.Л. Растворы, минералы, равновесия. М.: Мир, 1968, 368 с.
 47. Гейслер А.Н. К вопросу об окраске пестроцветных отложений (пестроцветная "толща медистых песчаников" Донбасса). - Зап. Всесоюз. минерал. о-ва. Сер. 2,4, 1949, т. 38, вып. 2, с. 115-123.
 48. Германов А.И., Пантелеев В.П. К геохимии гипергенной миграции меди в Джеказганском рудном поле. - Геохимия, 1970, № 3, с. 358-363.
 49. Гинзбург И.И., Яшина Р.С. Экспериментальные исследования в области выветривания. - Тр. ИГЕМ АН СССР, 1962, вып. 74. 87 с.
 50. Голева Г.А. Гидрогеохимические поиски скрытого оруденения. М.: Недра, 1968, 292 с.
 51. Голева Г.А. Гидрогеохимия рудных элементов. М.: Недра, 1977, с. 217.
 52. Данилин И.С. К вопросу о природе и геохимических условиях образования пестрой окраски триасовых и пермских отложений Западного Донбасса. - Литол. и полезн. ископ., 1968, № 5.
 53. Данчев В.И. Опыт литологического изучения нижней части отложений татарского яруса Казанского Поволжья. - Тр. Ин-та геол. наук АН СССР, 1947, вып. 87, сер. геол. № 25, 83 с.
 54. Дараган А.Ю. О микробиологии глеевого процесса. - Почвоведение, 1967, № 2.
 55. Джавахишвили Э.А. Изменение минералов дисперсной части суглинистых грунтов вследствие их искусственного оглеения. - В кн.: Вопросы минералогии осадочных образований. Львов: 1956, кн. 3 и 4, с. 575-588.
 56. Дзядевич Г.С. Глинистые минералы в оглеенных дерново-подзолистых почвах. - В кн.: Доклады к III Международному конгрессу почвоведов. М.: Изд. АН СССР, с. 350-357.

57. Добровольский В.В. Гипергенез четвертичного периода. М.: Недра, 1966, 238 с.
58. Добровольский В.В. Влияние оклюдированной окиси железа на поглощательную способность тропических красноцветов. — В кн.: Ландшафтно-геохимические исследования. М.: Недра, 1973, с. 48–51.
59. Добровольский В.В. Окраска красноцветных отложений плиоцено-нижнелейстоценового возраста. — Бюлл. Комис. по изучению четвертичного периода, 1974, № 41, с. 3–12.
60. Добровольский В.В. Генезис и спектрометрический эффект сорбированной окиси железа. — В кн.: Геохимия. Минералогия. Петрология. М.: Наука, 1976, с. 106–114.
61. Долежал Я., Поводра И., Шульцек З. Методы разложения горных пород и минералов. М.: Мир, 1968. 276 с.
62. Домарев В.С. О некоторых проблемах учения о рудных месторождениях. — Зап. Всес. Минерал. о-ва, 1964, ч. 93, вып. 2, с. 223–231.
63. Досманова О.П. Материалы к изучению процесса глееобразования. — Тр. Почвенного ин-та им. В.В. Докучаева, 1934, т. 9, с. 161–188.
64. Дроздова Т.В., Емельянова М.П. Внутриклеточные соединения меди с гуминовыми кислотами. — Докл. АН СССР, 1960, т. 3, № 3, с. 651–654.
65. Дружинин И.П. Литология карбонатных отложений Джезказганской впадины в генезисе пластовых сульфидных руд. М.: Наука, 1973, 188 с.
66. Егоров В.Е. Содовое засоление почв в Южном Сибиряне (к геохимии соды). — Почвоведение, 1961, № 5, с. 1–12.
67. Енцов Г.И., Игнатъева Н.А., Старков Н.П. К геолого-петрографической характеристике волконскоитовых месторождений Прикамья. — Зап. Всесоюз. Минерал. о-ва, 1952, ч. 81, вып. 3.
68. Есенов Ш.В., Сейфуллин С.Ш., Нуралин Н.Н. Геолого-структурные условия локализации месторождений медистых песчаников Терсаканского района. — Изв. АН КазССР. Сер. геол., 1968, № 4, с. 8–21.
69. Есенов Ш.Е., Сейфуллин С.Ш., Нуралин Н.Н. Сереброносность минеральных зон в залежах Джезказгана. — Изв. АН КазССР. Сер. геол., 1970, № 4, с. 1–9.
70. Завьялов В.М. О вертикальной миграции углеводородов в Днепровско-Донецкой впадине. — В кн.: Тектоника провинций горючих ископаемых. Киев: 1977, с. 52–57.
71. Зайдельман Ф.Р. Подзоло- и глееобразование. М.: Наука, 1974, 208 с.
72. Зеленова О.И. Эпигенетическое перераспределение железа в красноцветных породах гор Кульджуқтау. — В кн.: Вопросы геохимии. М.: Изд-во АН СССР, 1963, т. 5, вып. 99, с. 140–146.
73. Зеленова О.И., Кондратьева И.А., Лисицын А.К. Эпигенетические изменения красноцветных пород и урановое рудообразование над залежами углеводородов. — Изв. АН СССР. Сер. геол., 1969, № 2, с. 68–89.
74. Зеленова О.И., Виселкина М.А., Перельман А.И. Два класса восстановительных геохимических барьеров в экзогенных урановых месторождениях. М.: Атомиздат, 1970, т. 28, вып. 1, с. 3–9.
75. Каравайко Г.И., Ляликова Н.Н., Пивоварова Т.А. Микроорганизмы рудных месторождений, их физиология и геохимическая деятельность. — В кн.: Экология и геохимическая деятельность микроорганизмов. Пушино: 1976, с. 25–57.
76. Касаткин В.Г. Подвижность железа и кальция и реакция среды при анаэробных процессах в условиях лабораторного опыта. — В кн.: Сборник научных работ Ивановского сельскохозяйственного ин-та. Иваново: 1947, с. 9–13.

77. Кауричев И.С. Подзолообразование и поверхностное оглеение почв. - Изв. ТСХА, 1967, вып. 2, с. 119-127.
78. Каширцева М.Ф. Экспериментальные данные по сорбции меди различными минеральными и органическими сорбентами. - Сов. геология, 1959, № 5, с. 130-141.
79. Каширцева М.Ф. Методы изучения эпигенетических изменений в рыхлых осадочных породах (минералого-геохимические исследования на молибден-селен-урановых инфильтрационных месторождениях). М.: Недра, 1970, 153 с.
80. Каюпов А.К., Сейфулин С.Ш. Некоторые закономерности проявления оруденения на Джекказгане. - Изв. АН КазССР. Сер. геол., 1959, вып. 2 (25), с. 75-82.
81. Кизильштейн Л.Я. Роль состава органического вещества в процессах аутигенного минералообразования. - В кн.: Международный конгресс по органической геохимии. Тезисы докладов. т. II, М.: Наука, 1977, с. 90-91.
82. Кирюхин В.К., Швец В.М. О механизме накопления редких щелочных металлов в подземных водах. - Бюлл. МОИП. Отд-ние геол. 1976, т. 51, вып. 2, с. 129-134.
83. Козин А.К. Методы определения поглощенных оснований пород. - Бюлл. научн. техн. информации ОНТИ ВИМС. М.: Госгеолтехиздат, 1958, № 3.
84. Колотов Б.А., Эленбоген А.М. О специфике форм миграции микроэлементов в подземных водах. - Докл. АН СССР, 1974, т. 216, № 1, с. 187-190.
85. Крамаренко Л.Е. Микроорганизмы подземных вод и их геохимическое значение. - Тр. Всесоюз. научн.-исслед. геол. ин-та, 1975, т. 241, с. 156-165.
86. Красников В.И. Рациональные поиски рудных месторождений. М.: Недра, 1965.
87. Краускопф К. Факторы, контролирующие концентрацию тринадцати редких металлов в морской воде. - В кн.: Геохимия литогенеза. М.: Изд-во Инстр. лит., 1968, с. 294-338.
88. Кропачев А.М. Факторы миграции и осаждения малых (аксессуарных) элементов в зоне гипергенеза. Пермь: 1973, 154 с.
89. Кудерина Л.Д. Эпигенетические процессы в мезо-кайнозойских отложениях месторождений Атасуйского рудного района. - Изв. АН КазССР. Сер. геол., 1973, № 3, с. 17-33.
90. Кузнецов С.И., Иванов М.В., Ляликова Н.Н. Введение в геологическую микробиологию. М.: Изд-во АН СССР, 1962.
91. Кузнецов С.И., Каравайко Г.И. Роль микроорганизмов в выщелачивании металлов и руд. М.: Наука, 1972.
92. Лагимер В.М. Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах. М.: Изд-во Инстр. лит., 1954, 400 с.
93. Лисицын А.К. Гидрогеохимия рудообразования. М.: Недра, 1975, 248 с.
94. Лисицын А.К., Кузнецова Э.Г. О роли микроорганизмов в образовании восстановительных геохимических барьеров на выклинивании зон пластовой лимонитизации. - Изв. АН СССР. Сер. геол., 1976, № 1, с. 31-44.
95. Лисицын А.К., Кондратьева А.И., Комарова Г.В. О мерах генетической интерпретации эпигенетических изменений осадочных пород. - Литол. и полезн. ископ., 1969, №3, с. 5-19.
96. Литология, геохимия и полезные ископаемые осадочных образований Тянь-Шаня. Фрунзе: 1965, 151 с.
97. Лукашев К.И., Лукашев В.К. Геохимия зоны гипергенеза. Минск: 1975, с. 423.

98. Лукин А.Е. Эпигенез каменноугольных отложений северо-западной части Днепровско-Донецкой впадины. - Литол. и полезн. ископ., 1966, № 6, с. 128-131.
99. Лурье А.М. Изменение руд при эпигенезе и метаморфизме на месторождении меди красноцветных формаций. - Сов. геология, 1977, № 2, с. 46-58.
100. Лурье А.М., Габлина И.Ф. Об источниках меди при формировании месторождений масфельдского типа в Западном Приуралье. - Геохимия, 1972, № 1, с. 75-88.
101. Лурье А.М., Габлина И.Ф. Зональный ряд сульфидов на месторождениях меди красноцветных формаций. - Геохимия, 1976, № 1, с. 109-115.
102. Мархинин Е.К., Стратула Д.С. Гидротермы Курильских островов. М.: Наука, 1977, с. 212.
103. Матинян Н.Н. К вопросу о превращении высокодисперсных минералов при заболачивании. - Вестн. ЛГУ. Биология, 1968, № 9, с. 147-152.
104. Мира О.П., Джексон М.Л. Удаление окислов железа из почв и глин. - В кн.: Кора выветривания. М.: Наука, 1963, № 5, с. 389-397.
105. Миссинева М.А. Геологическая деятельность бактерий и ее влияние на геохимические процессы. - Тр. Ин-та микробиологии. М.: Изд-во АН СССР, 1961, вып. 9.
106. Младенцев Г.Д., Гурба В.В. К вопросу об источнике рудного материала на Джезказганском месторождении. - В кн.: Геология рудных месторождений. М.: Наука, 1978, т. 20, вып. 3, с. 74-89.
107. Наркелю Л.Ф. Геология и оруденение Джезказганского месторождения. - Тр. ИГЕМ АН СССР, 1962, вып. 87. 131 с.
108. Наркелю Л.Ф., Юргенсон Г.А. Об источниках рудного материала при образовании месторождений типа медистых песчаников. - Литол. и полезн. ископ., 1968, № 6, с. 114-124.
109. Непомилуев В.Ф., Козырев М.А. Глеевый процесс почвообразования и участие в нем микроорганизмов. - Почвоведение, 1970, № 10, с. 56-61.
110. Нечаев Ю.А., Козельский Л.В. Результаты изучения связи медистых песчаников с выклиниваниями бурогоугольных месторождений в красноцветных формациях. - Бюлл. научн.-техн. информ. ВИЭМС, 1965, № 2, (55), 24 с.
111. Никонова Л.И. К вопросу о формах нахождения молибдена в окисленных рудах. - Зап. Всесоюз. Минерал. о-ва, 1956, ч. 85, вып. 3, с. 420-423.
112. Парфенова Е.И., Ярилова Е.А. Минералогические исследования в почвоведении. М.: Изд-во АН СССР, 1962. 206 с.
113. Перельман А.И. Катагенез. - Изв. АН СССР. Сер. геол., 1959, № 8, с. 10-19.
114. Перельман А.И. Некоторые вопросы геохимии катагенеза в осадочных месторождениях типа медистых песчаников. - Тр. ИГЕМ АН СССР, 1959, вып. 28, с. 5-21.
115. Перельман А.И. Геохимия эпигенетических процессов. - Изв. высшей школы, 1961. 496 с.
116. Перельман А.И. Геохимия эпигенетических процессов (зона гипергенеза). М.: Недра, 1968, 332 с.
117. Перельман А.И. Геохимия элементов в зоне гипергенеза. М.: Недра, 1972, 288 с.
118. Перельман А.И. Кларки концентрации и их роль в геохимии на примере урана. - В кн.: Очерки геохимии отдельных элементов. М.: Наука, 1973, с. 106-129.

119. Перельман А.И. Геохимия ландшафта. М.: Высшая школа, 1975, 340 с.
120. Перельман А.И. Геохимические барьеры и геохимические аномалии. — В кн.: Вопросы прикладной геохимии и петрофизики. Киев: Вища школа, 1976, с. 3–13.
121. Перельман А.И. Биокосные системы земли. М.: Наука, 1977, 160 с.
122. Перельман А.И., Борисенко Е.Н. Очерки геохимии меди в зоне гипергенеза. — В кн.: Вопросы геохимии. М.: Изд-во АН СССР, 1962, с. 30–99.
123. Перельман А.И., Борисенко Е.Н. Пермские равнины Приуралья, как особая геохимическая и, возможно, палеобиохимическая провинция. — В кн.: Проблемы геохимии. М.: Наука, 1965, с. 614–619.
124. Поликарпочкин В.В. Вторичные ореолы и потоки рассеяния. Новосибирск: Наука, 1976, с. 407.
125. Попов В.И., Воробьев А.Л. О некоторых минералого-геохимических особенностях пустынно-континентальных формаций. — Зап. Узб. отд. Всесоюз. Минерал. о-ва, 1955, вып. 8, с. 231–239.
126. Попов В.И. Генетические особенности мезозойских и кайнозойских медистых песчаников Узбекистана и сопредельных территорий. — Узб. геол. журн., 1977, № 1, с. 3–12.
127. Попов В.М. Медь. — В кн.: Металлы в осадочных толщах. М.: Наука, 1965, т. 2, с. 3–68.
128. Попов В.М. Вопросы генезиса руд Джезказгана в свете новых фактов. — Геол. руд. месторожд., 1963, т. 5, № 6, с. 105–116.
129. Попов В.М. Пластовые месторождения цветных металлов и вопросы их генезиса. — В кн.: Проблемы генезиса руд. М.: Недра, 1964, с. 350–368.
130. Попов И.В. Основы инженерно-геологического грунтоведения. М., Л.: Геоиздат, 1941, 224 с.
131. Попов И.В. Инженерная геология СССР. Изд. МГУ, 1974, 430 с.
132. Пустовалов Л.В. Вторичные изменения осадочных горных пород и их геологическое значение. — В кн.: О вторичных изменениях осадочных пород. М.: Изд-во АН СССР, 1956, с. 3–52.
133. Пустовалов Л.В., Холодов В.Н. Хром. — В кн.: Металлы в осадочных толщах. М.: Наука, 1964, с. 171–196.
134. Пушкина З.В. Поровые воды глинистых пород и их изменения по разрезу. — Тр. Геол. ин-та АН СССР, 1965, вып. 115, с. 160–203.
135. Разенкова Н.И. Экспериментальные исследования форм нахождения редких элементов в зоне окисления. М.: Наука, 1967, 112 с.
136. Разумова В.Н. Природа красных и зеленых окрасок пород красноцветных аридных формаций мезокайнозоя Центрального и Южного Казахстана. — Изв. АН СССР. Сер. геол., 1960, № 5, с. 41–48.
137. Разумова В.Н. Древние коры выветривания и гидротермальный процесс. М.: Наука, 1977, 156 с.
138. Родионов Д.А. Применение математической статистики для обоснования некоторых петрографических и геохимических выводов. — Сов. геология, 1963, № 1, с. 140–144.
139. Родионов Д.А. К вопросу о статистическом сравнении составов пород. — Геохимия, 1964, № 4, с. 368–372.
140. Рожкова Е.В., Кузнецова Э.Г., Васильева З.Г. Влияние бактериального процесса на образование эпигенетических сульфидных и других минералов в осадочных породах. — Литол. и полезн. ископ., 1965, № 4, с. 6–17.
141. Рожкова Е.В., Серебрякова М.Б. Возможная роль сорбции в образовании ореолов рассеяния. — Сов. геология, 1958, № 4, с. 144–157.

142. Розбианская А.А., Рехарский В.И. Экспериментальные исследования условий миграции и концентрации пентавалентного молибдена. — В кн.: Очерки геохимии отдельных элементов. М.: Наука, 1973, с. 195–204.
143. Рухин Л.Б. Основы литологии. Л.: Недра, 1969. 704 с.
144. Сает Ю.Е., Несвижская Н.И. Геохимические ореолы в неозловивальных ландшафтах (Проблемы и методы изучения при поисках перекрытых месторождений). — В кн.: Геохимия ландшафтов. М.: Недра, 1975, с. 151–178.
145. Сает Ю.Е. Геохимические методы поисков сульфидных месторождений, перекрытых аллохтонными отложениями, по эпигенетическим ореолам рассеяния. — В кн.: Геохимия. Минералогия. Петрология. М.: Наука, 1976, с. 62–78.
146. Самбур Г.Н., Волошин П.В. Оглеение как метод борьбы с фильтрацией. — Тр. Киевского гидромелиорат. ин-та. Львов: 1956, вып. 5, с. 55–64.
147. Сапожников Д.Г. Медистые песчаники западной части Центрального Казахстана. — Тр. Ин-та геол. наук АН СССР, 1948, вып. 93, сер. геол., № 28.
148. Сапожников Д.Г. Основы прогноза осадочных рудных месторождений. М.: Недра, 1972. 207 с.
149. Сатпаев К.И. О некоторых специфических особенностях геологии медистых песчаников Атбасар-Терсакканского района. — Изв. АН КазССР. Сер. геол., 1954, вып. 18, с. 81–99.
150. Сатпаева Т.А. Минералогические особенности месторождений типа медистых песчаников. Изд-во АН КазССР, 1958. 243 с.
151. Сауков А.А. Геохимические очерки. М.: Наука, 1976. 556 с.
152. Сауков А.А., Перельман А.И., Шарков Ю.В., Борисенко Е.Н. Современные проблемы теории геохимических поисков полезных ископаемых. — В кн.: Очерки геохимии эндогенных и гипергенных процессов. М.: Наука, 1966, с. 190–210.
153. Сергеев Е.М. Общее грунтоведение. Изд-во МГУ, 1962. 384 с.
154. Сердобольский И.П. Окислительно-восстановительные и щелочно-кислотные условия глееобразования. — Тр. Почвенного ин-та им. В.В. Докучаева, 1950, т. 31, с. 73–81.
155. Скворцов А.Ф. Глееобразование и физические свойства почв. — Почвоведение, 1957, № 11, с. 97–104.
156. Смуров А.А. Вопросы миграции никеля. — Сов. геология, 1939, № 12.
157. Соколов Д.С. Основные условия развития карста. М.: Госгеолтехиздат, 1962, с. 68–73.
158. Соловьев С.П. Распределение магматических горных пород в СССР и некоторые вопросы петрологии. М.: Госгеолтехиздат, 1952. 216 с.
159. Сотникова С.И. Геохимия луговых и болотных ландшафтов зоны сухих степей (на примере Южных Мугоджар). Автореф. дис. . . . канд. геол.-минерал. наук. Изд-во МГУ, 1972. 26 с.
160. Сочава А.В. Красноцветы мела Средней Азии. Л.: Наука, 1968.
161. Стратиформные месторождения цветных металлов. — Матер. к семинару. Чита: Изд-во Забайкальского филиала географ. о-ва СССР, 1971. 96 с.
162. Стратифицированные месторождения меди СССР. Л.: Недра, 1973. 312 с.
163. Страхов Н.М. Диагенез осадков и его значение для осадочного рудообразования. — Изв. АН СССР. Сер. геол., 1953, № 5, с. 12–49.
164. Страхов Н.М. Основы теории литогенеза. Т. I–III. М.: Изд-во АН СССР, 1960–1963.

165. Страхов Н.М. Парагенезы аутигенных минералов в осадочных рудах и факторы их определяющие. — Литол. и полезн. ископ., 1964, № 4, с. 43–65.
166. Супронюк К.С. Изменение окраски и степени пиритизации пермских пород, как нефтепоисковый признак в Днепровско-Донецкой впадине. Науч.-техн. сборник № 2, (18), нефтяной и газовой промышленности, 1964.
167. Сушук Е.Г., Сахатский И.И. Минералого-геохимические особенности эпигенетических изменений пестроцветов Северо-Западного Донбасса. — Геол. журн., 1972, 32, вып. 4, с. 122–126.
168. Сюта Ян. Оглеение как показатель водно-воздушного режима почв. — Почвоведение, 1976, № 3, с. 84–93.
169. Тажибаева П.Т. Основные результаты минералогических исследований пестроцветных и красноцветных толщ Джезказганского района. — Изв. АН КазССР. Сер. геол., 1949, вып. 10, № 72, с. 65–73.
170. Тажибаева П.Т. Исследование сорбционных свойств и структуры глинистых минералов из каолиновых кор выветривания. — В кн.: Исследование и использование глин и глинистых минералов, Алма-Ата: 1970.
171. Тажибаева П.Т., Эйриш М.В., Сафаргалиев Г. О роли органического углерода в рудообразовании Джезказганского месторождения. — Изв. АН КазССР. Сер. геол., 1964, № 4, с. 91–95.
172. Урал и Приуралье. М.: Наука, 1968, 461 с.
173. Феоктистов В.П., Крамаренко Л.Е. О природе серой окраски пород Джезказганского месторождения. — Литол. и полезн. ископ., 1971, № 3.
174. Ферсман А.Е. Геохимия. Т. IV. Изд-во АН СССР, 1939, 355 с.
175. Холодов В.Н. Генетические типы осадочных месторождений редких элементов и климатическая зональность. — В кн.: Геохимия осадочных пород и руд. М.: Наука, 1968, с. 308–324.
176. Холодов В.Н. Ванадий. М.: Наука, 1968, 246 с.
177. Холодов В.Н. О типах концентраций редких элементов в осадочных породах и некоторых общих вопросах теории рудообразования. — В кн.: Труды VII Всесоюзного литологического совещания. М.: Наука, 1970, с. 130–141.
178. Холодов В.Н. Осадочный рудогенез и металлогения ванадия. М.: Наука, 1973. 279 с.
179. Холодов В.Н., Головин Е.А., Каледя Г.А. К дискуссии о так называемых стратиформных месторождениях. — Литол. и полезн. ископ. 1971, № 4, с. 139–144.
180. Чухров Ф.В. Рудные месторождения Джезказгано-Улутавского района в Казахстане. М., Л.: Изд-во АН СССР, 1940, 118 с.
181. Чухров Ф.В. Коллоиды в земной коре. М.: Изд-во АН СССР, 1955. 672 с.
182. Чухров Ф.В. Проблема образования железистого пигмента красноцветных пород. — В кн.: Гипергенные окислы железа в геологических процессах. М.: Наука, 1975, с. 126–133.
183. Чухров Ф.В., Берхин С.И., Молева В.А. О медистых глинистых минералах. — В кн.: Доклады к собранию международной комиссии по изучению глин. М.: Изд-во АН СССР, 1960, с. 29–44.
184. Чухров Ф.В., Горшков А.И., Звягин Б.Б. Трансформационное образование окислов железа из феррисоединений. — Изв. АН СССР. Сер. геол., 1976, № 2, с. 7–15.
185. Шварцев С.Л. Гидрогеохимия зоны гипергенеза. М.: Недра, 1978, с. 287.
186. Швеиц В.М. Содержание и распределение органических веществ в подземных водах. — Докл. АН СССР, 1971, т. 201, № 2, с. 453–456.

187. Шутов В.Д., Дружинин И.Л. О фациальном составе и некоторых вопросах эпигенетического преобразования пород Джезказгана. — В кн.: Дельтовые и мелководные отложения. М.: Изд-во АН СССР, 1963, с. 217–228.
188. Шербаков А.В. Геохимические критерии окислительно-восстановительных обстановок в подземной гидросфере. — Сов. геология, 1956, № 5, 6, с. 72–82.
189. Шербаков А.В. Геохимия термальных вод. М.: Наука, 1968, 234 с.
190. Шербаков А.В. Закономерности обогащения подземных вод редкими химическими компонентами. — Тр. Всесоюз. научн.-исслед. ин-та гидрогеологии и инж. геологии, 1974, т. 71, с. 69–75.
191. Шербаков А.В. Геохимические особенности газовой оболочки земной коры. — В кн.: Дегазация земли и геотектоника. М.: Наука, 1976, с. 34–35.
192. Шербина В.В. Комплексные соединения и перенос химических элементов в зоне гипергенеза. — Геохимия, 1956, № 5, с. 54–60.
193. Шербина В.В. Способы выяснения форм переноса химических элементов в геохимических процессах. — Геохимия, 1962, № 11, с. 945–952.
194. Шербина В.В. Поведение некоторых редких и рассеянных элементов в зоне гипергенеза. — Сов. геология, 1962, № 6, с. 94–103.
195. Шербина В.В. Теоретические основы гипергенной миграции элементов. — В кн.: Литохимические поиски рудных месторождений. Алма-Ата: 1972, с. 44–52.
196. Шербина В.В. Геохимические факторы минералообразования в осадочных комплексах. — В кн.: Минералогия осадочных образований. М.: Наука, 1974, вып. 1, с. 10–15.
197. Шербина В.В., Игнатова Л.И. Новые данные по геохимии меди в зоне гипергенеза. — Зап. Всесоюз. Минерал. о-ва, 1955, ч. 84, с. 353–364.
198. Экспериментальные исследования форм и процессов гипергенной миграции элементов. Минск: Наука и техника, 1977, с. 178.
199. Юдович Я.Э. Геохимия угольных включений в осадочных породах. Л.: Наука, 1972, 84 с.
200. Юсупова С.М. Коллоидные минералы и их роль в изучении палеогеографии неогена Южно-Таджикской депрессии. — Докл. АН ТаджССР, вып. 14, 1955.
201. Яковлева М.Н. Экспериментальные исследования к вопросу накопления меди в осадочных толщах. — Бюл. МОИП, 1952, т. 57, отд.-ие геол. вып. 6, с. 3–21.
202. Яночкина З.А. Статистические методы изучения пестроцветов. М.: Недра, 1966, 143 с.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
Глава I	
НЕКОТОРЫЕ ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ КРАСНОЦВЕТНОЙ ФОРМАЦИИ	10
Литолого-геохимические особенности	-
Сопряженность с областью сноса	13
Глава II	
ОГЛЕЕНИЕ	22
Современное оглеение в четвертичных отложениях и почвах	-
Катагенетическое оглеение в красноцветной формации	24
Методика исследований	28
Морфология катагенетического оглеения	32
Изменение физико-механических свойств пород при оглеении	40
Диагенетическое оглеение	44
О времени проявления катагенетического оглеения	46
Глава III	
ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ КАРБОНАТНОГО ГЛЕЕВОГО КА- ТАГЕНЕЗА	50
Оглеение в нижнемеловых красноцветных отложениях Южной Ферганы	-
Оглеение в верхнепермских красноцветных отложениях Приуралья	61
Оглеение в отложениях пермо-карбона Центрального Казахстана (мес- торождение Джезказган)	78
Глава IV	
ЗОНЫ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ И ГЕОХИМИЧЕСКИЕ БАРЬЕРЫ ПРИ КАТА- ГЕНЕЗЕ В КРАСНОЦВЕТНОЙ ФОРМАЦИИ	98
Зоны выщелачивания	105
Геохимические барьеры	113
Комплексный сорбционно-глеевый барьер (G-E-C)	-
Окислительно-сорбционный барьер (A-G)	115
Перераспределение отдельных элементов в карбонатном глеевом ката- генеze	118
Медь	119
Ванадий	127
Хром	129
Молибден	135
Серебро	136
Железо	137
Никель, кобальт, свинец	141
Распределение элементов внутри оглеенного горизонта	142
Глава V	
ГЛЕЕВЫЙ КАТАГЕНЕЗ И ЭПИГЕНЕТИЧЕСКОЕ РУДООБРАЗОВАНИЕ	145
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	151
ЛИТЕРАТУРА	154

1 р. 70 к.

3450