

Литология *и* ПОЛЕЗНЫЕ ИСКОПАЕМЫЕ

1973

ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»

2

ЛИТОЛОГИЯ и ПОЛЕЗНЫЕ ИСКОПАЕМЫЕ

ЖУРНАЛ ОСНОВАН В 1963 ГОДУ

ВЫХОДИТ 6 РАЗ В ГОД

МОСКВА

№ 2, 1973 г.

МАРТ — АПРЕЛЬ

СОДЕРЖАНИЕ

И. И. Волков. Основные закономерности распределения химических элементов в толще глубоководных осадков Черного моря	3
И. Ю. Лубченко, И. В. Белова. Миграция элементов в речных водах	23
А. А. Али-заде, Э. А. Даидбекова, П. А. Шойхет, Г.—М. А. Алиев. Особенности распределения органического вещества в известковых осадках Каспийского моря и карбонатных породах мезозоя юго-восточного Кавказа	30
М. Н. Альтгаузен, Э. Г. Кузнецова. О природе процесса выветривания пиритовых глинистых сланцев	41
Ю. Г. Цеховский, Б. П. Градусов, Н. П. Чижикова. Процессы минералообразования в кремнисто-известковых профилях почвообразования и выветривания палеосаванны Восточного Казахстана (верхний мел — палеоцен)	50
А. П. Феофилова, Л. Г. Рекшинская. Ископаемые почвы непродуктивных отложений намюрского и башкирского ярусов в западной части Донецкого угольного бассейна	67
М. В. Пастухова, Е. С. Базилевская, В. М. Чешко. О фотолитическом методе удаления свободных окислов железа из бокситов и других пород	86
П. В. Зарицкий. Химико-минеральный состав конкреций и вмещающих пород	100
Е. М. Шмариович. Содержание урана в неизмененных осадочных породах различных типов и зонах окисления	109
Н. Н. Верзилин, О. А. Мироненко, Р. А. Михайлович. Палыгорскит меловых отложений Ферганской впадины, его распространение, генезис и палеогеографическое значение.	122

Краткие сообщения

А. И. Германов, Л. А. Банникова, В. А. Успенский, Л. С. Солнцева. Прожилковые битумы и нерастворимое органическое вещество вмещающих пород ртутных месторождений северо-западного Кавказа	133
Е. И. Тараканова. Вещественный состав торфа и строение залежи в районе Волчанска на Урале	141
Г. Н. Бровков, А. Е. Могилев. Некоторые особенности образования конкреций в вулканогенно-осадочных толщах	147
С. С. Ясюнас. О перспективности поисков бокситов в докембрии, палеозое и мезозое Центрального Казахстана	155
Г. И. Носов, В. Р. Влодарская, Г. Н. Молодых. Глинистые минералы зоны катагенеза Прикумско-Тюленевского вала Предкавказья	158
О. И. Бент, П. И. Скорина. О возможной бокситоносности нижнего карбона северо-востока Центрального Казахстана	166

Критика и дискуссии

Б. М. Голубев. О статье А. И. Отрешко «Проблема внутрисоляных формаций Верхнекамского месторождения» (в порядке постановки вопроса)	171
---	-----

Хроника

Н. А. Азербайев. Второе Казахстанское литологическое совещание	174
--	-----

LITHOLOGY and MINERAL RESOURCE

№ 2, 1973
MARCH — APRIL

CONTENTS

I. I. Volkov. Fundamental regularities in the distribution of chemical elements in deep-sea strata of the Black Sea	3
I. Yu. Lubchenko, I. V. Belova. Element migration in river waters	23
A. A. Ali-zade, E. A. Daidbekova, P. A. Shoikhet, G.—M. A. Aliev. Specific features in the distribution of organic matter in calcareous deposits of the Caspian Sea and Mesozoic carbonate rocks of South-Eastern Caucasus	30
M. N. Altgauzen, E. G. Kuznetsova. On the nature of the weathering process in pyrite-bearing clay shales	41
Yu. G. Tsekhovskiy, B. P. Gradusov, N. P. Chizikova. Processes of mineral formation in flinty-calcareous profiles of soil formation and weathering in the paleosavannahs of Eastern Kazakhstan (Apper Cretaceous — Paleocene)	50
A. P. Feofilova, L. G. Rekshinskaya. Fossil soils in barren deposits of the Namurian and Bashkirian stages in the western part of Donetsk coal basin	67
M. V. Pastukhova, E. S. Bazilevskaya, V. M. Cheshko. On a photolytic method of removing free iron oxides from bauxites and other rocks	86
P. V. Zaritskiy. Chemico-mineralogical composition of concretions in the wall-rocks	100
E. M. Shmariovich. Uranium content in unaltered sedimentary rocks of various types and in oxidation zones	109
N. N. Verzilin, O. A. Mironenko, R. A. Mikhailovich. Palygorskite in Cretaceous deposits of Ferghana depression, its distribution, genesis and paleogeographical importance	122

Short Notes

A. I. Germanov, L. A. Bannikova, V. A. Uspenskiy, L. S. Solntseva. Partings of bitumen and the unsolvable organic matter in the wall rocks of mercury deposits in North-Western Caucasus	133
F. I. Tarakanova. Material composition of peat and the structure of a deposit near Volchansk in the Urals	141
G. N. Brovko, A. E. Mogilev. Some specific features in the formation of concretions in volcano-sedimentary strata	147
S. S. Yasunas. On the prospects in a search for bauxites in the Precambrian, Paleozoic and Mesozoic of Central Kazakhstan	155
G. I. Nosov, V. R. Vlodarskaya, G. N. Molodykh. Clay minerals of the catagenesis zone in Cuma — Tiulenevsk arch of Forecaucasus	158
O. I. Bent, P. I. Skorina. On a possible presence of bauxite in Lower Carboniferous deposits of the north-east of Central Kazakhstan	166

Critique and Discussions

B. M. Golubev. On an article by A. I. Otreshko «The problem of intrasaline formations of Verkhnekamsk deposit» (as a subject for a discussion)	171
--	-----

Chronicle

N. A. Azerbaev. Second Kazakhstan lithological conference	174
---	-----

УДК 550.4 : 551.352 (262.5)

ОСНОВНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В ТОЛЩЕ ГЛУБОКОВОДНЫХ ОСАДКОВ ЧЕРНОГО МОРЯ

И. И. ВОЛКОВ

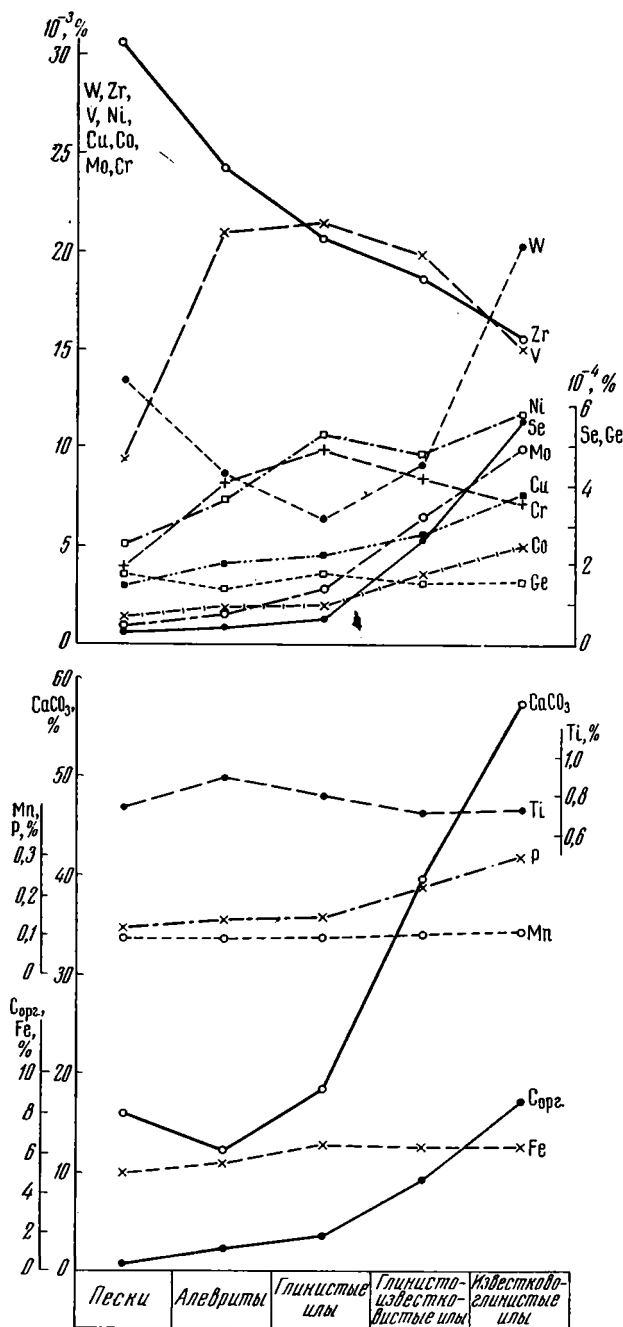
Изучено распределение по вертикали глубоководных отложений Fe, Mn, Ti, P, Cu, Ni, Co, V, Cr, Mo, W, Zr, Se и Ge, а также CaCO_3 и $\text{C}_{\text{орг}}$. Показана неоднородность распределения элементов в толще черноморских отложений, что связано с геохимической эволюцией бассейна в послеледниковое время и определяется несколькими факторами: основной из них — изменение (ослабление) гидродинамического режима бассейна и связанное с этим уменьшение скорости осадкообразования в посленововекианское время, дополнительные (начиная с древнечерноморского времени) — увеличение содержания органического вещества в осадках, появление и стабилизация сероводородного заражения в наддонной воде, появление нижнебосфорского течения, поставляющего в Черное море средиземноморскую воду.

Распределение химических элементов в поверхностном слое осадков Черного моря изучено достаточно полно в результате работ многих исследователей. В то же время сведения о распределении элементов по вертикали осадков Черного моря весьма схематичны и охватывают небольшой круг элементов: ванадий и фосфор (Архангельский, Копченова, 1930; Страхов, 1937; Остроумов, Волков, 1957), медь (Архангельский, Рожкова, 1932), сера (Остроумов, 1953; Волков, 1964), железо (Страхов, 1959), молибден (Пилипчук, Волков, 1968), уран (Батулин и др., 1967), редкие земли (Остроумов, 1953; Фомина, Волков, 1970), цирконий (Глаголева, 1971). Распределение химических элементов по вертикали осадков мелководной кислородной зоны моря было изучено нами ранее (Волков, Севастьянов, 1968). Глубоководные осадки сероводородной зоны представляют, с этой точки зрения, несомненный интерес для геохимии осадков Черного моря и для геохимии отдельных элементов. Этот вопрос особенно интересен потому, что бассейн претерпел довольно сложную геохимическую эволюцию в послеледниковое время (Страхов, 1971).

Настоящая работа посвящена изучению распределения в толще глубоководных отложений Fe, Mn, Ti, P, Cu, Ni, Co, Mo, W, V, Cr, Zr, Ge, Se. Кроме того, исследовалось распределение CaCO_3 и углерода органического вещества ($\text{C}_{\text{орг}}$).

На фиг. 1 представлено распределение указанных элементов в основных типах поверхностного слоя осадков Черного моря (в расчете на бескарбонатное вещество) по данным различных исследователей (Глаголева, 1961, 1971; Коченов и др., 1965; Пилипчук, Волков, 1966_{1,2}; Пилипчук, Севастьянов, 1968; Пилипчук, 1968; Соколов, Пилипчук, 1969; Соколова, Пилипчук, 1970).

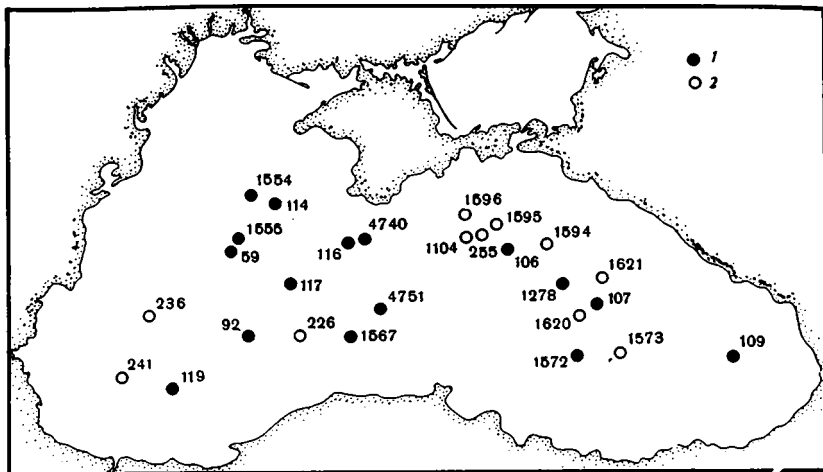
Сопоставление закономерностей распределения элементов в фациально-гранулометрическом профиле и по площади бассейна в поверхностном слое осадков с учетом данных по формам миграции в реках, питающих Черное море осадочным материалом, позволило Н. М. Стра-



Фиг. 1. Распределение CaCO_3 , Сорг и химических элементов (в расчете на бескарбонатное вещество) по типам осадков поверхностного слоя

хову с сотрудниками (1971) выделить три типа распределения элементов в седиментогенезе.

Первый тип охватывает элементы Zr, V, Cr, Ti, Ge; для них характерна миграция в речных водах главным образом в виде взвесей, максимальные содержания которых обнаруживаются в сравнительно грубой фракции осадков. В распределении по площади моря эти элементы образуют периферические максимумы.



Фиг. 2. Схема расположения станций в Черном море
1 — колонки осадков; 2 — дночерпательные пробы

Второй тип распределения охватывает элементы, геохимически более подвижные: Fe, Mn, P, W, As, Cu, Ni, Co, U, Mo, Se. Они при миграции в реках обладают значительной долей растворенных или коллоидных форм. В распределении по фациальному профилю концентрации их растут от песков к известково-глинистым илам, а в распределении по поверхности осадков они образуют пелагические максимумы, что слабее всего проявляется у Fe и наиболее ярко у Mo и Se.

Третий тип включает Pb и Zn, которые по характеру распределения в речной взвеси и в гранулометрическом спектре осадков ведут себя аналогично элементам второй группы, однако распределение их по площади водоема отличается большой пестротой и слабо упорядочено. В настоящей работе эти элементы не изучаются.

Для изучения распределения указанных элементов по вертикали черноморских отложений использованы материалы 16 колонок осадков и дночерпательные пробы (фиг. 2). Материал был собран в разное время при экспедиционных работах судов «Академик С. Васильев» и «Витязь». Все колонки (кроме станции 109) полностью проходят слои современных и древнечерноморских отложений и в разной степени захватывают новейшие осадки Черного моря. Для получения более представительного материала по сапропелевым илам древнечерноморских отложений использованы также образцы дночерпательных проб.

Изучение колонок показывает, что мощность современных и древнечерноморских осадков по площади дна меняется в довольно широких пределах. Общеизвестно, что мощности этих осадков уменьшается от периферии к центрам халистатических областей в западной и восточной половинах моря. Выявляется, однако, некоторое различие между осадками восточной и западной халистаз. В первую очередь это выражается в различной мощности современных отложений: в западной халистатической области — в среднем 19, в восточной — 28 см. Интересно, что в зоне раздела халистаз мощность современных осадков также равна 28 см. Мощности древнечерноморских осадков западной и восточной халистаз составляют соответственно 41 и 38 см, в то время как в зоне раздела халистаз мощность в среднем 156 см. Сапропелевые илы в осадках западной халистазы в среднем составляют 88,5% мощности древнечерноморских отложений (при колебании 84—100%), в восточной — только 44% (19—82%). В зоне раздела халистаз в центральной части моря сапропелевые прослои представлены еще слабее и составляют около 30% древнечерноморских осадков, изменяясь по колонкам от 24 до 35%. Для

глубоководных осадков моря в целом по изученным колонкам сапропелевые илы составляют около 55% мощности древнечерноморских осадков.

Различаются и новоевксинские осадки восточной и западной частей моря. В восточной части моря для новоевксина характерны прослои алевроита и даже песков среди серых глинистых и глинисто-алевритовых илов, чего не наблюдается в западной части. Для новоевксинских осадков западной части моря в свою очередь характерны прослои илов значительной мощности, менее восстановленных и окрашенных в светло-бежевые и палевые тона. Таких илов в восточной половине моря нет.

Определение элементов проводилось химическим путем с объемным, колориметрическим и флуориметрическим окончанием. В аналитической обработке помимо автора участвовали Л. С. Фомина, В. С. Соколов, Е. Г. Соколова и М. Ф. Пилипчук. Были использованы и ранее опубликованные данные различных авторов по распределению CaCO_3 , $\text{C}_{\text{орг}}$, P, V, U, Mo, Zr.

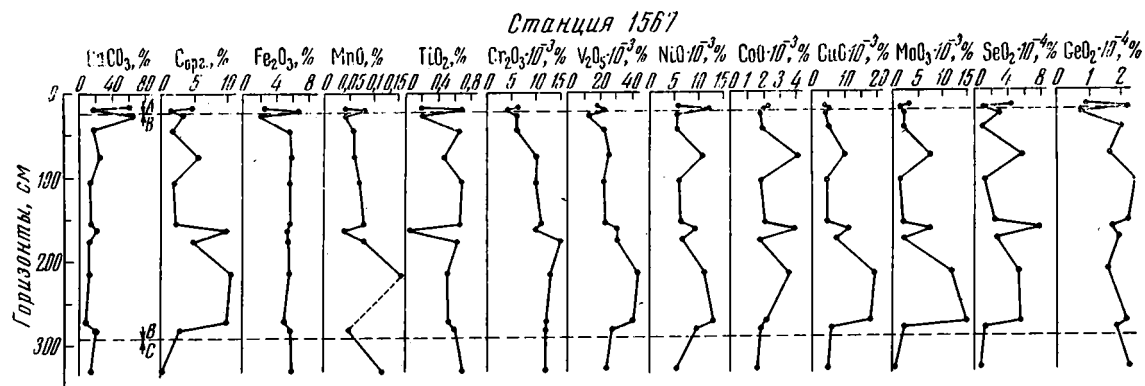
Не имея возможности привести в статье полученные первичные материалы, мы для иллюстрации характера распределения элементов по вертикали ограничимся двумя колонками (фиг. 3, 4), из которых видно, что распределение элементов в толще черноморских осадков очень неоднородно: наиболее резкое в древнечерноморских и современных осадках, а в новоевксинских — довольно монотонное.

Практически все элементы чутко отзываются на резкие изменения карбонатности осадков (верх станции 1567), содержание их уменьшается с возрастанием концентрации CaCO_3 . В сапропелевых прослоях древнечерноморских осадков элементы Ni, Co, Cu, V, Mo, Se, As достаточно хорошо коррелируют с органическим веществом. Наиболее ярко это проявляется у Mo и Se; другие элементы — Fe, Ti, Cr, Ge, Mn — не показывают какой-либо корреляции или ведут себя противоположно распределению органического вещества. Особенности распределения элементов в пересчете на бескарбонатное вещество еще более отчетливы.

Для выяснения общих закономерностей распределения элементов в толще черноморских отложений подсчитаны их средние концентрации отдельно в современных, древнечерноморских и новоевксинских осадках в натуральном веществе и за вычетом карбонатов. Для древнечерноморских осадков содержание элементов было подсчитано отдельно по сапропелевым и глинистым (глинисто-известковым) илам. Среднее содержание в древнечерноморских осадках подсчитано как средневзвешенное с учетом мощности сапропелевых илов по отдельным колонкам.

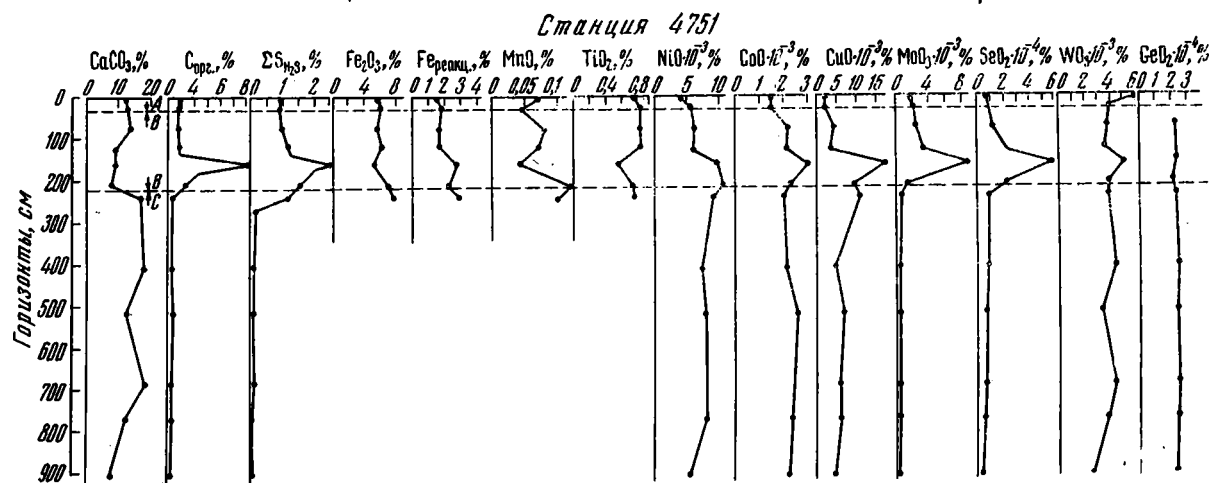
Данные по среднему содержанию элементов в разрезе глубоководных осадков Черного моря приведены в табл. 1, где видно, что среднее содержание CaCO_3 и $\text{C}_{\text{орг}}$, как и содержание основных и рассеянных элементов в вертикальном разрезе черноморских осадков, подвержено значительным колебаниям. Для одних элементов (Fe, Mn, Ti и др.) наибольшее содержание наблюдается в новоевксинских осадках, а в древнечерноморских и современных оно уменьшено. Для других ($\text{C}_{\text{орг}}$, Mo, Se и др.) наблюдается обратная картина. При этом изменения для разных элементов происходят с различной контрастностью. Если, например, для CaCO_3 , $\text{C}_{\text{орг}}$, Mo, Se это видно и в расчете на натуральное вещество, то для других становится явным только после пересчета на бескарбонатное вещество осадков. Поэтому для большего выявления этих изменений данные табл. 1 были пересчитаны на относительные концентрации элементов в бескарбонатном веществе. Для всех элементов за единицу было принято среднее содержание в новоевксинских осадках. Результаты этого пересчета приведены в табл. 2 и на фиг. 5.

Эти данные показывают, что по характеру поведения с переходом от новоевксинских осадков к древнечерноморским и современным все изучаемые элементы четко подразделяются на две группы.



Фиг. 3. Распределение CaCO₃, Corr и химических элементов по вертикали осадков станции 1567

Отложения: А — современные, В — древнеочерноморские, С — новейшие



Фиг. 4. Распределение CaCO₃, Corr и химических элементов по вертикали осадков станции 4751

Условные обозначения см. фиг. 3

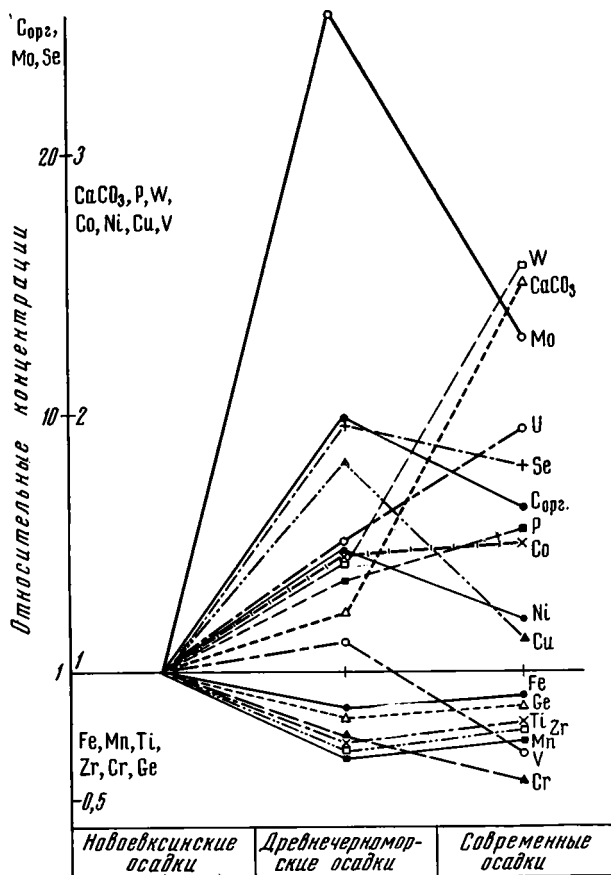
Среднее содержание элементов в глубоководных осадках Черного моря

* Средневзвешенное содержание.

Таблица 2

Относительные содержания элементов в толще глубоководных осадков Черного моря (в расчете на бескарбонатное вещество)

[illegible]

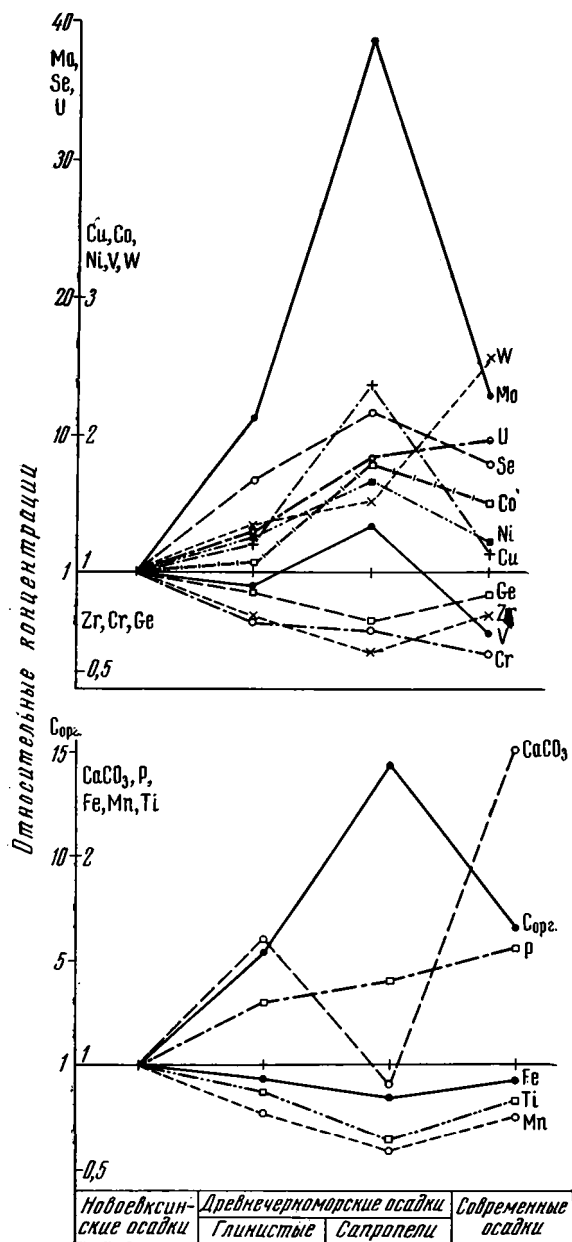


Фиг. 5. Относительные концентрации CaCO_3 , $\text{C}_{\text{орг}}$ и химических элементов (в расчете на бескарбонатное вещество) в вертикальном разрезе черноморских осадков (содержание в новоевксинских осадках принято за 1)

Первая группа (Fe, Ge, Ti, Zr, Mn, V, Cr) характеризуется максимальным содержанием в новоевксинских осадках, как правило, образует минимум в древнечерноморских и дает несколько большее содержание в современных осадках. В этой группе несколько выделяются Cr и V: с переходом от новоевксинских осадков к современным содержание Cr непрерывно уменьшается, V же в отличие от всех других элементов показывает максимальное содержание в древнечерноморских осадках, затем с переходом к современным его концентрация резко падает. Эти элементы, кроме Fe и Mn, относятся к первой группе и по классификации Н. М. Страхова. Они отличаются невысокой геохимической подвижностью, распределение их в седиментации определяется поведением обломочного материала.

Вторая группа элементов характеризуется минимальным содержанием в новоевксинских осадках и повышенным — в древнечерноморских и современных. Большинство элементов этой группы максимальное содержание имеет в древнечерноморских осадках, с переходом к современным концентрация их несколько уменьшается. Так ведут себя $\text{C}_{\text{орг}}$, Mo, Se, Cu, Ni. Другие элементы — U, W, P — вместе с CaCO_3 показывают непрерывный рост концентраций от новоевксинских осадков к современным.

Таким образом, в вертикальном разрезе черноморских осадков наблюдаются закономерные изменения содержания всех изучаемых эле-



Фиг. 6. Относительные концентрации CaCO_3 , $\text{C}_{\text{орг}}$ и химических элементов (в расчете на бескарбонатное вещество) в вертикальном разрезе черноморских осадков (содержание в новоевксинских осадках принято за 1)

ные детали геохимии осадков Черного моря и закономерностей вертикального распределения элементов. Повышение карбонатности древнечерноморских осадков в целом обеспечивается увеличением содержания CaCO_3 только в глинистых осадках, но сапропелевые илы карбонатами даже несколько обеднены по сравнению с новоевксинскими осадками. Еще более наглядным стало непрерывное возрастание содержания P и W (а также U) от новоевксинских к современным отложениям. Полностью оправдано отнесение V к первой группе элементов, так как уменьшение содержания его происходит и в глинистых древне-

ментов, которые в принципе сводятся к увеличению содержания в древнечерноморских и современных отложениях геохимически подвижных элементов, в то время как элементами инертными и малоподвижными указанные слои осадков обеднены. Причины такого поведения элементов необходимо искать в тех кардинальных изменениях геохимической обстановки черноморского бассейна, которые произошли в посленовоевксинское время.

Однако прежде имеет смысл несколько детализировать приведенную на фиг. 5 картину вертикального распределения элементов. Дело в том, что для древнечерноморских отложений здесь приведены средневзвешенные содержания элементов, подсчитанные с учетом мощности сапропелевых и глинистых (глинисто-известковых) илов, слагающих эти осадки. Нам представляется целесообразным дать также раздельную картину для древнечерноморских осадков, подсчитав отдельно средние концентрации элементов в сапропелевых и глинистых илах (табл. 1, 2; фиг. 6). Как видно из этих данных, проведенное выше разделение на группы не изменилось, но такое рассмотрение древнечерноморских отложений позволяет вскрыть весьма важ-

черноморских осадках, а не только в современных, как это было показано на фиг. 5. Самым же главным при таком разделении древнечерноморских осадков на глинистые и сапропелевые является то, что по содержанию $C_{орг}$ и большинству изучаемых элементов глинистые древнечерноморские отложения ($C_{орг} < 5\%$) практически не отличаются от современных (учитывая, естественно, разбавляющее действие карбонатности в обоих случаях). Хорошо видна также обособленность и исключительность сапропелевых илов древнечерноморских осадков ($C_{орг} > 5\%$), в которых (исключая W, U, P, Cг и отчасти V) общие закономерности изменения содержания элементов находят свое крайнее выражение и выявляются наиболее рельефно.

Таким образом, по данным табл. 2 и фиг. 6, все изучаемые элементы представляют два типа распределения в вертикальном разрезе осадков Черного моря.

Первый тип представлен следующей группой элементов: Fe, Mn, Ti, Zr, Ge, Cг и V. Поведение этой группы в толще осадков характеризуется максимальным содержанием в новоевксинских осадках (кроме V), уменьшенным — в древнечерноморских и современных. Минимальные концентрации большинство элементов этой группы имеет в сапропелевых илах древнечерноморского слоя осадков. Только Cг и V имеют минимальные концентрации в современных отложениях.

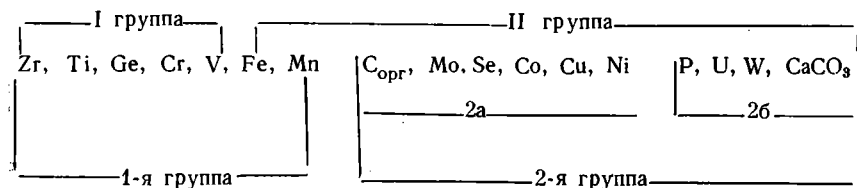
Второй тип охватывает большую группу элементов и включает $C_{орг}$, $CaCO_3$ (с отклонением в сапропелевых илах), Cu, Ni, Co, Mo, Se, W, U, P. Для этой группы в противоположность первой минимальные содержания наблюдаются в новоевксинских осадках, а в древнечерноморских и современных отложениях концентрации элементов возрастают. Элементы этой группы по характеру распределения в верхнем слое осадков Черного моря (древнечерноморские и современные отложения) довольно четко можно подразделить на две подгруппы.

Первая подгруппа (2а) — подгруппа органического вещества — включает $C_{орг}$, Mo, Se, Co, Ni, Cu и характеризуется увеличением их содержания в древнечерноморских и современных осадках по сравнению с новоевксинскими, с ярко выраженным максимумом в сапропелевых илах древнечерноморских отложений. Содержания этих элементов в глинистых илах древнечерноморских и современных отложений очень близки.

Вторая подгруппа (2б) — подгруппа фосфора — включает P, U, W и характеризуется непрерывным увеличением содержания от новоевксинских осадков к современным. В древнечерноморских осадках их содержание в сапропелевых илах выше, чем в глинистых. Распределение $CaCO_3$ очень близко по характеру к распределению элементов этой подгруппы, однако имеется существенное отклонение в сапропелевых илах, карбонатность которых резко понижена.

При сравнении групп элементов, образующих различные типы распределения в толще черноморских осадков, выделенных нами выше, с группами типов распределения в поверхностном слое отложений по Н. М. Страхову (1971) обнаруживается их поразительное сходство, что можно видеть из следующей схемы:

Распределение в поверхностном слое (Страхов и др., 1961)



Распределение по вертикали отложений (по нашим данным)

Таким образом, только Fe и Mn — элементы, начинающие вторую группу (геохимически подвижных элементов) при распределении по поверхности в современных осадках, в распределении по вертикали попадают в первую группу — элементов наименее геохимически подвижных. В остальном распределение элементов по группам совершенно идентично.

Показанная выше закономерность изменения геохимического облика осадков Черного моря с новоевксинского по современное время — результат совместного действия нескольких параллельно действующих и взаимосвязанных процессов.

В основе геохимической эволюции Черноморского бассейна в посленоевксинское время лежит проникновение и затем непрерывное поступление средиземноморских вод с нижебосфорским течением. Исследования последних лет позволяют воссоздать физико-химические условия, существовавшие в новоевксинском бассейне, в его воде и осадках. Работы С. В. Бруевича (1952) по иловым водам показывают, что новоевксинский бассейн был слабосоленоватым, соленость (по хлорности) его вод была примерно втрое меньшей, чем в современном море. Осадки содержали мало органического вещества (табл. 1). Восстановительные процессы в осадках вследствие этого были малоинтенсивными. Об этом свидетельствуют данные по формам железа (Страхов, 1959) и серы (Остроумов, 1953; Волков, 1964) и изучение окислительно-восстановительного потенциала (Шишкина, 1961) новоевксинских отложений.

Результаты этих работ убедительно показывают, что новоевксинский бассейн имел нормальный кислородный режим наддонной воды и не содержал свободного сероводорода даже в осадках. С поступлением в новоевксинский бассейн более плотных средиземноморских вод океанской солености началось постепенное осолонение воды Черного моря и иловых вод осадков. Поднятие глубинных черноморских вод, богатых биогенными элементами, в фотический слой повлекло за собой увеличение биологической продуктивности бассейна и содержания органического вещества в осадках (Страхов, 1971). В результате создавшегося градиента плотности и увеличения органического вещества в осадках в глубинных слоях воды возникли анаэробные условия, и резко усилилась деятельность сульфатредуцирующих бактерий, что привело к появлению свободного сероводорода сначала в осадках, а затем и в наддонной воде. Причем мощность сероводородного слоя воды постепенно нарастала, пока не достигла современного равновесного уровня.

Увеличение биологической продуктивности бассейна и замедление вертикального перемешивания глубинных вод создало условия очень высокого накопления в воде сероводородной зоны соединений P, N и других биогенных элементов (Бруевич, 1953; Любимова, 1959). С другой стороны, смена кислородного режима на сероводородный привела к изменению концентраций и характера распределения многих элементов в воде бассейна или изменила формы существования в воде и механизм их поступления в осадки (Добржанская, Пшенина, 1958; Мокиевская, 1961; Скопинцев, Попова, 1963; Пилипчук, Волков, 1968; Страхов, 1971). Роль средиземноморских вод в изменении геохимической обстановки в Черном море на этом не исчерпывается. Со средиземноморской водой в Черное море попали кокколитофориды, в результате чего в осадках сильно увеличилось содержание CaCO_3 (Бакри и др., 1970; Страхов, 1971).

Наконец, средиземноморские воды в посленоевксинское время являются дополнительным источником, поставляющим в Черное море химические элементы. Роль нижебосфорского течения в этом плане особенно велика для элементов, способных накапливаться в растворе в окислительных условиях океанских вод. В настоящее время с нижебосфорским течением в Черное море ежегодно поступает 176 км^3 сре-

Баланс Мо в Черном море (по водному балансу бассейна)

Приход				Расход			
источник	количество воды, км ³ /год	концентрация Мо, мкг/л	масса Мо т/год	источник	количество воды, км ³ /год	концентрация Мо, мкг/л	масса Мо, т/год
Речной сток	346	0,7	242	Верхнебосфорское те- чение	340	3,2	1088
Нижнебосфорское те- чение	176	9,5	1670				
Атмосферные осадки	119	?	?	Испарение	332	?	?
Керченский пролив	53	3,0	159	Керченский пролив	32	3,2	102
Итого	694		2061	Итого	704		1090

Превышение прихода над расходом составляет 976 т/год Мо.

диземноморской воды с соленостью 34,9‰, что составляет примерно 25% приходной статьи водного баланса бассейна (табл. 3) (Алекин, 1966; Богданова, 1969).

Значение нижнебосфорского течения как дополнительного источника элементов можно показать на примере Мо. Поскольку при миграции в речном стоке и в море Мо переносится главным образом в растворе, наибольший интерес представляет оценка баланса растворенного Мо в Черном море. На основе водного баланса водоема О. А. Алекина (1966), имея данные по концентрации Мо в речных водах черноморского бассейна (по данным И. Ю. Лубченко и И. В. Беловой), по содержанию Мо в воде Средиземного, Черного и Азовского морей (Пилипчук, Волков, 1969; Пилипчук, 1972) можно составить примерный баланс растворенного Мо в Черном море. Из табл. 3 видно, что по количеству вносимого в бассейн растворенного Мо нижнебосфорское течение стоит на первом месте, составляя более 50% его общей массы, поставляемой в море. Результаты этого расчета показывают, что ежегодно в осадках сероводородной зоны аккумулируется громадное количество Мо, составляющее 2760 т в расчете на МоО₃. Именно благодаря нижнебосфорскому течению в глубоководных осадках Черного моря концентрация Мо в современных и древнечерноморских осадках больше чем на порядок, а иногда и на два порядка превышает кларк его в осадочных породах.

Из табл. 3 видно, что даже для приблизительной оценки роли нижнебосфорского течения в качестве нового источника поступления элементов в Черное море, начавшего действовать в посленовоевксинское время, необходимо иметь данные по концентрации элементов в речных водах, питающих Черное море, а также в воде трех морей (или хотя бы двух, если пренебречь обменом с Азовским морем). Мы не имеем таких данных по другим химическим элементам.

Нам кажется, что для понимания происшедших изменений в распределении всех без исключения компонентов в осадках Черного моря очень важно, кроме того, изменение скорости осадкообразования, имевшее место в бассейне. Впервые это было отмечено А. Д. Архангельским и Н. М. Страховым (1938) и недавно установлено прямым определением абсолютного возраста и скорости осадконакопления (Дегенс, Хант, 1971). По геохимическим данным это было подтверждено при изучении распределения редких земель и Zr в толще черноморских осадков (Фомина, Волков, 1970; Глаголева, 1971).

Определения абсолютного возраста черноморских осадков радиоуглеродным методом показали, что скорости накопления осадков в новоевксинское время в 5—6 раз превышали современные (Ross et al., 1970; Дегенс, Хант, 1971), так как новоевксинские осадки формировались в конце ледникового и в послеледниковое время (Архангельский, Страхов, 1938; Страхов, 1948), когда величина речного стока в Черное море была много выше, чем в последующее древнечерноморское и современное время. Это сопровождалось и абсолютным увеличением твердого стока.

Следовательно, увеличенный водный сток поддерживал более высокие скорости круговых течений в море (направление их было тем же), увеличенный твердый сток обеспечивал более высокие скорости накопления осадков в бассейне. В итоге эти явления приводили к ослаблению сортировки и дифференциации осадочного материала, что подтверждается наличием прослоев алевроита и песка в центральных частях моря в новоевксинских осадках восточной части моря.

Если принимать в расчет указанный фактор, то становится понятным и увеличенное содержание в новоевксине элементов, наименее геохимически подвижных, распределение которых по площади водоема контролируется распределением взвешенного вещества, приносимого с берега, а максимальные концентрации приходится на алевроитовую и крупнопелитовую фракции взвеси. С другой стороны, ослабление дифференциации осадочного материала должно приводить к уменьшению в глубоководных осадках геохимически подвижных элементов за счет разбавления тонкопелитовых осадков центральных частей моря более грубым материалом.

Ключ к пониманию механизма этого процесса заложен в закономерностях распределения элементов в фациально-гранулометрическом профиле поверхностного слоя отложений (фиг. 1). Следует при этом иметь в виду, что мы разбираем распределение элементов в глубоководной части моря, где осадки представлены только сравнительно тонкой частью профиля — от глинистых до известково-глинистых илов — и где накопление песков и алевроитов в общем-то редкий и нетипичный случай даже для новоевксина. Рассматривая теперь переход от глинистых илов к известково-глинистым как аналогию утончения размерности осадков и улучшения сортировки осадочного материала, что происходило с уменьшением скорости осадкообразования при переходе от новоевксинских к древнечерноморским осадкам, мы получим именно ту направленность изменения содержания изучаемых элементов, которую наблюдали на фиг. 5 и 6.

Таким образом, гидродинамический фактор — уменьшение водного и твердого стока в море, приведшее к уменьшению скоростей осадкообразования и лучшей сортировке и дифференциации осадочного материала, обеспечивает наблюдаемый в толще осадков характер распределения мало геохимически подвижных элементов и геохимических подвижных.

Переходя к выяснению причин и факторов, определяющих распределение изученных элементов в вертикальном разрезе черноморских осадков от новоевксина до современного времени, следует признать, что за редким исключением мы в настоящее время не можем ответить однозначно на многие вопросы. Поэтому некоторые выводы неизбежно будут иметь характер умозаключений.

ПЕРВАЯ ГРУППА ЭЛЕМЕНТОВ — Fe, Mn, Zr, Ti, Ge, V, Cr

Все они имеют максимальные концентрации в новоевксинских осадках, древнечерноморские и современные отложения этими элементами обеднены; исключение — заметное накопление V в сапропелевых илах древнечерноморских отложений вследствие наблюдаемой взаимосвязи V с органическим веществом, которая прослеживается в случае только

очень высоких концентраций последнего. В сапропелях наблюдается отчетливая корреляция содержания V и $C_{орг}$, а кроме того, обнаружены органические формы V, связанные с гуминовым веществом сапропелей (Волков, Фомина, 1971).

За исключением Fe и Mn элементы этой группы относятся по характеру распределения в седиментогенезе Черного моря по классификации Н. М. Страхова к первой группе — геохимически наименее подвижных элементов. Fe и Mn — первые элементы второй группы, причем у Fe в характере распределения в поверхностном слое осадков еще сохраняются общие черты с элементами первой группы (Страхов и др., 1971). Можно считать $F_{вал}$ в этом случае элементом переходным. Mn в седиментогенезе геохимически подвижнее Fe, но геохимия Mn в Черном море очень своеобразна, к чему мы обратимся ниже.

Поскольку у всех этих элементов (кроме V) в распределении по вертикали полностью отсутствует корреляция не только с $CaCO_3$, но и с органическим веществом, то, учитывая и его разбавляющее действие, мы пересчитали данные табл. 2 на содержание элементов в бескарбонатном и безорганическом веществе осадков. Для пересчета содержания $C_{орг}$ на органическое вещество мы воспользовались коэффициентом 1,7. Эти данные приведены в табл. 4. Естественно, что относительные концентрации элементов в современных и особенно древнечерноморских осадках при этом несколько повысились, но общий ход распределения по вертикали остался таким же, как в табл. 2 и на фиг. 5 и 6. Результаты такого пересчета существенно отразились только на Fe, которое заняло нейтральное положение. По всей вертикали черноморских осадков относительные концентрации $Fe \approx 1$. Таким образом, в распределении элементов по вертикали площади современных осадков Fe занимает промежуточное положение между элементами, геохимически мало и высокоподвижными.

Таблица 4

Относительные содержания элементов в толще глубоководных осадков Черного моря (в расчете на бескарбонатное и безорганическое вещество)

Осадки	Fe	Mn	Ti	Cr	Zr	Ge
Современные в целом	0,98	0,78	0,87	0,63	0,84	0,94
Древнечерноморские в целом	1,00	0,74	0,85	0,83	0,77	0,95
Сапропелевые	1,02	0,70	0,77	0,86	0,73	0,93
Глинистые и глинисто-известковые	0,98	0,79	0,92	0,80	0,81	0,97
Новоэвксинские в целом	1	1	1	1	1	1

В свете геохимической эволюции Черного моря в посленовоявксинское время данные по распределению Mn в толще осадков представляют очень большой интерес. По геохимической подвижности при миграции в реках, в седиментогенезе и диагенезе морских осадков Mn стоит выше Fe. По данным же табл. 2 и 4 он ведет себя как элемент, геохимически инертный, даже менее подвижный, чем Ti и Zr. Объяснение этому мы находим в тех специфических условиях, которые создались в наддонной воде Черного моря в посленовоявксинское время: восстановительная среда и сероводородное заражение. Поведение Mn в воде современного бассейна было детально изучено Б. А. Скопинцевым (Скопинцев, Попова, 1963), а геохимическое значение этого показано Н. М. Страховым (Страхов и др., 1968; Страхов, 1971).

При миграции в реках черноморского бассейна основная масса Mn переносится в форме взвеси в виде гидратированной двуокиси и частично

в растворенной форме. При седиментации в соответствии с общим ходом дифференциации осадочного материала наиболее тонкая взвесь, обогащенная Mn, осаждается в пелагических частях бассейна, образуя максимумы содержания Mn. Такие пелагические максимумы наблюдаются и в современных осадках Черного моря, однако абсолютные концентрации Mn в глубоководных осадках сероводородной зоны много ниже, чем в новоевксинских осадках. Дело в том, что, попадая при седиментации в сероводородную зону моря, соединения четырехвалентного Mn — гидратированная двуокись — растворяются вследствие восстановления до Mn^{2+} . Растворимость соединений двухвалентного Mn высока, поэтому громадные количества Mn накапливаются в наддонной воде сероводородной зоны и поступление его на дно ослаблено. Судя по приведенным выше фактическим данным, до настоящего времени не произошло полного насыщения наддонной воды двухвалентным Mn.

Переходя к объяснению причин, приведших к обеднению посленовевксинских осадков Ti, Zr, V и Cr, следует отметить, что эти элементы практически лишены растворенных и реакционноспособных форм (может быть, кроме V). Поэтому гидрогенный фактор при их распределении в Черном море не имеет практического значения и на первый план выходит распределение их в гранулометрическом спектре речных взвесей, что показано Н. М. Страховым (Страхов и др., 1971). Изучение распределения Ti, Zr, Cr и V в речной взвеси различной размерности показало, что, как правило, максимальные концентрации Zr обнаруживаются в алевритовой ($>0,01$ мм) и крупнопелитовой фракции (0,01—0,001 мм), Ti — в крупнопелитовой, у Cr и V наряду с высокими концентрациями в крупнопелитовой фракции максимальные концентрации наблюдаются в тонкопелитовом материале ($<0,001$ мм). Эти закономерности в той или иной мере, по-видимому, справедливы и для Ge. В целом для этих элементов уменьшение скорости осадкообразования, связанное с ослаблением гидродинамики бассейна, и улучшение механической сортировки осадочного материала, направленное в сторону утончения его в глубоководных областях, происшедшее в посленовевксинское время, должно было привести к понижению содержания их в древнечерноморских и современных отложениях, что и наблюдается в действительности.

ВТОРАЯ ГРУППА ЭЛЕМЕНТОВ — $C_{орг}$, Mo, Se, Co, Cu, Ni, P, V, W, CaCO

Все элементы второй группы характеризуются минимальным содержанием в новоевксинских осадках и увеличением концентраций в древнечерноморских и современных отложениях. Эту группу составляют элементы, геохимически гораздо более подвижные по сравнению с таковыми первой группы, однако и внутри ее подвижность элементов далеко неодинакова, что объясняется различным соотношением растворенной и взвешенной формы при миграции в речных водах. Увеличение роли растворов в миграции элементов этой группы делает их более чувствительными к изменению физико-химических условий в наддонной воде и осадках и повышает значение химических процессов диагенеза в геохимии этих элементов. Как было показано выше, эта группа по характеру распределения в вертикальном разрезе черноморских осадков четко делится на две подгруппы, которые целесообразно рассмотреть в отдельности.

Подгруппа органического вещества (группа 2а) включает $C_{орг}$, Mo, Se, Co, Ni, Cu и отличается хорошо выраженной корреляцией всех входящих в нее элементов с углеродом органического вещества. Только Co в отдельных колонках обнаруживает отклонение и имеет максимум не в прослоях сапропелей, а в горизонтах, непосредственно к сапропелям прилегающим. В эту группу включена и S. В вертикальном разрезе глубоководных черноморских осадков содержание $S_{пир}$ и сумма производ-

ных сероводорода — ΣS_{H_2S} коррелирует с $C_{орг}$ точно так же, как и указанные выше элементы.

Причины и механизм накопления органического вещества в древнечерноморских осадках указаны Н. М. Страховым (1971) и изложены выше.

Корреляция элементов этой группы с органическим веществом прослеживается в разной степени в современных осадках при распределении по площади водоема. Слабее всего это выражено у Ni, очень ярко у Mo и Se, Co и Cu занимают промежуточное положение. Наиболее отчетливо взаимосвязь с органическим веществом выражена в сапропелевых илах древнечерноморских отложений. Пробы сапропелей, отобранные в разных частях глубоководной области моря и содержащие 5—22% $C_{орг}$, при специальном изучении показали (Волков, Фомина, 1971), что для Mo, Ni, Cu существует прямая и достаточно хорошо выраженная зависимость от содержания органического вещества. Специальными исследованиями было установлено, что часть указанных элементов, как и часть Co и V, находится в сапропелевых илах в виде органических производных, связанных главным образом с гуминовыми веществами осадков. Было также показано, что обогащение этими металлами сапропелей обязано не прижизненному накоплению в организмах планктона, а процессам извлечения из морской воды в ходе седиментации органического детрита за счет сорбции и химического взаимодействия.

Прямая зависимость концентрации Co, Se и $S_{тип}$ от содержания органического вещества в сапропелях отсутствует, но она наблюдается между Co (и Se?) и $S_{тип}$. Изучение отобранных образцов пирита и магнитных форм сульфидов железа (переходных от коллоидного гидротроилита к пириту) из глубоководных осадков Черного моря показало, что все элементы этой группы сильно сконцентрированы в сульфиде железа (Бутузова, 1969; Волков, Фомина, 1972). Содержание сульфидных форм элементов от их общей концентрации в осадках различно. Mo и Se в современных глубоководных осадках находятся главным образом в сульфидной форме, в некоторых пробах осадков практически полностью. Для Ni, Co и Cu содержание сульфидных форм несколько ниже и максимально для Ni — 80, Cu — 66, Co — 30%. Данные по сульфидам новоевксинских осадков показывают, что, во-первых, абсолютные концентрации элементов в этих сульфидах несколько ниже, а во-вторых, примерно на порядок ниже концентрация самих сульфидов железа в новоевксинских осадках (Остроумов, 1953; Волков, 1964). Вследствие этого роль сульфидных форм в балансе элементов в новоевксинских осадках также снижается по сравнению с таковой для древнечерноморских и современных осадков.

Разное содержание сульфидных форм в осадках у элементов этой группы в первую очередь определяется формами миграции элементов в речных водах и воде бассейна. Mo и Se практически нацело переносятся реками и существуют в морской воде в растворенном состоянии; поэтому, попадая в осадки, они находятся в реакционноспособной форме и готовы к диагенетическим превращениям при трансформации органического вещества или превращениях сульфидов железа. У Ni, Co и Cu при миграции в речных водах растворенная и взвешенная формы по количеству сопоставимы, поэтому часть этих элементов в осадках находится в диагенетически инертной форме, что и приводит в конечном итоге к снижению сульфидных форм в балансе элементов в осадках.

Наблюдаемые в настоящее время в осадках органические и сульфидные формы изучаемых элементов являются формами диагенетическими, образовавшимися при метаморфизации органического вещества и превращениях сульфидов. Однако накопление элементов, наблюдаемое в древнечерноморских и современных осадках по сравнению с таковым

в нововексинских, обязано, по-видимому, двойному механизму: процессам извлечения микроэлементов из морской воды соосаждением с органическим веществом (сорбционным и, возможно, химическим) и процессам осаждения (или вероятнее, соосаждения с сульфидами железа) микроэлементов в виде сульфидов под влиянием сероводорода наддонной воды.

Роль первого процесса в настоящее время не вызывает сомнения, так как известны и результаты модельных опытов (Краускопф, 1963), показывающие способность органического вещества к извлечению металлов из растворов, и примеры накопления металлов в осадках, обогащенных органическим веществом в бассейнах, не имевших сероводородного заражения, например в Средиземном море (Батурин и др., 1967; Пилипчук, 1972).

Значение второго фактора — сероводородного заражения — и его роли в осаждении элементов, образующих труднорастворимые сульфиды, и в ускорении переведения их в донные отложения также не требует специального обоснования, тем более что на примере Мо было показано решающее значение сероводородного заражения вод Черного моря в механизме обогащения современных и древнечерноморских осадков этим элементом (Пилипчук, Волков, 1968). Другие элементы этой подгруппы, как и Мо, способны соосаждаться с коллоидным сульфидом железа, частично образующимся еще в водной толще, и затем накапливаться в пирите глубоководных современных осадков.

Подгруппа фосфора (группа 26) включает P, U, W, CaCO_3 и характеризуется непрерывным увеличением содержания элементов от нововексинских осадков к современным.

Причины обогащения древнечерноморских и современных осадков карбонатами указаны выше (Бакри и др., 1970; Страхов, 1971). По-видимому, нельзя полностью отвергать возможность образования и хемогенного CaCO_3 в водной толще, пересыщенной карбонатами, и его осаждения на дно. Карбонат кальция в отличие от других элементов этой подгруппы в своем распределении по вертикали имеет отклонение в сапропелевых илах древнечерноморских отложений. Непонятно, по какой причине в момент образования сапропелевых прослоев садка на дно CaCO_3 была замедленной. Если даже содержание CaCO_3 пересчитать на безорганическое (минеральное) вещество сапропелей, то и в этом случае нормальный ход непрерывного накопления CaCO_3 от нововексинских к современным осадкам будет нарушен¹.

Очень интересно поведение P в вертикальном разрезе черноморских осадков и причины, его обуславливающие. P, как и другие элементы этой группы и группы 2а, вслед за органическим веществом накапливается в древнечерноморских осадках, причем в сапропелевых илах его содержание выше, чем в глинистых. Такое поведение P можно считать нормальным, учитывая биогенное значение этого элемента. Однако корреляция P и органического вещества по отдельным колонкам осадков прослеживается не всегда, что и подчеркивалось ранее (Остроумов, Волков, 1957). Это видно и из средних данных табл. 1 и 2 и фиг. 5. Нарушение корреляции P и $\text{C}_{\text{орг}}$ отмечено в современных осадках, где в отличие от $\text{C}_{\text{орг}}$ наблюдается максимальное содержание P.

Не отрицая роли тонкой терригенной взвеси, с которой P в основном поступает в бассейн с речным стоком (Глаголева, 1959), и органического вещества в приносе P в осадки, следует заметить, что, видимо, существует дополнительный процесс, накладывающийся на указанные и приводящий к максимальному обогащению P современных осадков. В дан-

¹ При обсуждении этой работы было высказано предположение, что уменьшение содержания CaCO_3 в сапропелевых прослоях связано с растворением карбоната кальция в избытке CO_2 , образующейся при разложении органического вещества, и миграцией $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ в выше- и нижележащие горизонты осадков.

ном случае это, наиболее вероятно, химическое осаждение Р в осадки из наддонной воды в виде апатита. Имеющиеся литературные данные позволяют, на наш взгляд, подтвердить этот вывод.

Глубинные воды сероводородной зоны Черного моря очень богаты минеральным и органическим Р. По данным Е. М. Любимовой, содержание фосфатов на глубинах 2000 м в среднем 0,46 мг/л в расчете на P_2O_5 , а максимальное — 0,6 мг/л P_2O_5 , что примерно в 3—6 раз превышает содержание фосфатов в глубинных водах Каспийского моря и связано с замедленной вертикальной циркуляцией черноморских вод. рН глубинных вод Черного моря 7,5—7,7 (Бруевич, 1953), а осадков — 7,5—8,4, в среднем 7,6—7,7.

Работы по выяснению растворимости апатитовых минералов и равновесных концентраций Р в растворах NaCl, проведенные А. И. Смирновым и др. (1962) в продолжение работ А. В. Казакова, показали, что в морской воде океанской солености при рН 8,1 равновесные насыщающие концентрации фосфатов составляют 0,25—0,35 мг/л P_2O_5 . По их же данным, равновесная концентрация P_2O_5 при рН 8,0—8,2 составляет 0,1—0,2 мг/л и при рН 7,6—7,8 — 0,3—0,7 мг/л. Следует заметить, что в пресных водах, по данным А. В. Казакова (1950), равновесная концентрация P_2O_5 с фторапатитом была еще ниже и при рН 7,6 составляла 0,2 мг/л. Сравнение данных этих исследований с наблюдаемой в глубинных водах Черного моря концентрацией фосфатов показывает возможность образования фторапатитов или фторкарбонатапатитов, учитывая пересыщенность глубинных черноморских вод карбонатами.

Подтверждение этому мы находим и в данных по иловым водам Черного моря. В отличие от восстановленных осадков нормально аэрируемых бассейнов, где фосфаты неизменно накапливаются в иловых водах, в иловых водах глубоководных осадков Черного моря концентрации фосфатов несравнимо меньше, чем в наддонной воде, и составляют, по данным Е. Д. Зайцевой (1959), 0,02—0,05 мг/л P_2O_5 . Аналогично фосфатам ведет себя и F в иловых водах Черного моря; его содержание здесь непрерывно убывает с углублением в толщу осадков до полного исчезновения (Шишкина и др., 1969)². Сопоставление данных по распределению Р в наддонной и иловой водах и результатов изучения содержания Р в вертикальном разрезе черноморских осадков дает основания для предположения, что некоторое обогащение осадков Р в посленовеексинское время связано с процессом хемогенного осаждения апатита из воды. Мы не располагаем данными, позволяющими судить, происходит ли этот процесс в толще воды или только в придонном слое на контакте с осадками, хотя последнее нам представляется более вероятным.

Изучение U в современных осадках и по вертикали отложений в Черном море показало его отчетливо выраженную корреляцию с органическим веществом (Коченов и др., 1965; Батурин и др., 1967). Данные Б. А. Скопинцева и Т. Н. Поповой (1967) по определению U в воде Черного моря, как и более ранние исследования, показывают отсутствие каких-либо различий в содержании U в кислородной и сероводородной зонах вод моря, хотя имеется значительный разброс значений даже в пределах одной станции. Содержание U в воде 1,3—5,1 мкг/л и в среднем 3,1 мкг/л. В воде кислородной и сероводородной зон U находится главным образом в растворенном состоянии — в виде комплекса трикарбонатуранила $UO_2(CO_3)_3^{-4}$. В условиях окислительно-восстановительного потенциала вод сероводородной зоны с минимальными значениями Eh —170 мв U остается в шестивалентном состоянии, однако

² По данным указанных авторов, распределение $F_{\text{вал}}$ по вертикали черноморских отложений, по-видимому, аналогично распределению Р и других элементов этой группы, т. е. максимальные концентрации в разрезе черноморских отложений также наблюдаются в современных осадках.

в современных осадках сероводородной зоны он, по-видимому, способен восстанавливаться до четырехвалентного состояния, так как окислительно-восстановительный потенциал осадков близок к $E_h = -300$ мв. Во всяком случае теоретическая возможность этого имеется (Коченов и др., 1965).

Как видно из фиг. 6 и табл. 2, корреляция U с органическим веществом, как и для P, нарушается с переходом от древнечерноморских к современным осадкам. Возможно, обогащение современных осадков U даже по сравнению с сапропелевыми илами древнечерноморских отложений связано с вхождением четырехвалентного U в состав хемогенного апатита, где он способен изоморфно замещать Ca (Бушинский, 1966, 1969). Факты взаимосвязи P и U были отмечены в осадках Черного моря (Коченов и др., 1965) на образцах хитинового детрита, содержавшего до нескольких процентов P и около 0,02% U. Следует заметить, что вхождение U в состав хемогенного апатита может происходить в поверхностном слое осадков, где обеспечиваются условия восстановления U^{6+} до U^{4+} и имеется контакт с наддонной водой, что поддерживает постоянную концентрацию U. По-видимому, аналогично можно объяснить и некоторое увеличение содержания редких земель в современных осадках Черного моря (Фомина, Волков, 1970).

По характеру распределения в толще отложений Черного моря в эту группу входит и W. В литературе практически отсутствуют данные по концентрации W в морских водах; А. П. Виноградов (1967) оценивает его содержание в 0,01 мкг/л. Как видно из фиг. 1, при распределении по основным типам осадков W ведет себя очень своеобразно: он образует два ярко выраженных максимума, первый из которых приурочен к пескам прибрежной зоны моря, а второй — к известково-глинистым илам пелагиали. В свое время мы предполагали (Пилипчук, Волков, 1966), что минеральные формы W прибрежного и пелагического максимумов различны. Сколько-нибудь заметной корреляции W с органическим веществом в распределении по отдельным колонкам осадков заметить не удалось.

Из фиг. 5 и 6 видно, что в глубоководных осадках Черного моря содержание W увеличивается непрерывно от новоевксинских к современным осадкам. Достаточно обоснованного объяснения этого факта мы не имеем. Ясно только, что этот процесс осуществляется за счет растворенных форм W либо коллоидных реакционноспособных форм, как это происходит для всех элементов первой и второй групп. Предположительно это может быть связано с образованием в водной толще вольфрамата кальция (шеелита?) и соосаждением его совместно с хемогенным $CaCO_3$.

Таким образом, общим процессом для элементов этой группы является, по-видимому, осаждение (или соосаждение) из морской воды, насыщенной относительно их трудно растворимых соединений. Для $CaCO_3$ механизм осаждения в основном биогенный, для P, U и W (а также F и TR), по-видимому, хемогенный. Однако следует отметить, что для P и U в первую очередь имеет значение их взаимосвязь с органическим веществом; именно за счет этого главным образом происходит обогащение указанными элементами древнечерноморских и современных отложений по сравнению с новоевксинскими. Химическое осаждение имеет второстепенное значение и лишь усиливает главный процесс.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Наблюдаемые в толще осадков Черного моря закономерности распределения химических элементов — следствие сложной и многосторонней геохимической эволюции бассейна с новоевксинского по современное время. Изменение концентраций элементов в древнечерноморских и современных осадках по сравнению с новоевксинскими, выразившееся

в обогащении первых CaCO_3 , органическим веществом и группой геохимически подвижных элементов и обеднении их Mn и малоподвижными элементами, объясняется целым рядом факторов. Основной из них — изменение (ослабление) гидродинамического режима, что в результате усиления механизма дифференциации и уменьшения скорости осадкообразования в глубоководных осадках привело к изменению концентрации всех элементов в наблюдаемом направлении. Дополнительные факторы, усиливающие действие основного в разной степени для разных элементов, начиная с древнечерноморского времени, — увеличение количества органического вещества в осадках и появление сероводородного заражения в воде Черного моря, с одной стороны, и приток средиземноморских вод через Босфор — с другой. При этом, если средиземноморская вода рассматривается как новый источник поступления некоторых микроэлементов в Черное море, то действие органического вещества и H_2S изменило механизм и условия перевода элементов в осадки.

ЛИТЕРАТУРА

- Алекин О. А. Химия океана. Л., Гидрометиздат, 1966.
- Архангельский А. Д., Копченова Е. В. Заметка об органическом веществе, фосфоре и ванадии в отложениях Черного моря. — Изв. АН СССР, VII, сер. ОФМ, 1930, № 3.
- Архангельский А. Д., Рожкова Е. В. Об условиях накопления меди в осадочных породах. — Бюл. МОИП. Отд. геол., 10(2), 1932.
- Архангельский А. Д., Страхов Н. М. Геологическое строение и история развития Черного моря. М. — Л., Госгеолиздат, 1938.
- Бакри Д., Клинг С. А., Мангейм Ф. Т., Хорн М. К. Геологическое значение кокколитов в тонкозернистых карбонатных слоях постгляциальных осадков Черного моря. — Литол. и полезн. ископ., 1970, № 6.
- Батурич Г. Н., Коченов А. В., Шимкус К. М. Уран и редкие металлы в колонках донных осадков Черного и Средиземного морей. — Геохимия, 1967, № 1.
- Богданова А. К. Гидрология Босфора и прибосфорского района Черного моря. — В сб.: Водобмен через Босфор и его влияние на гидрологию и биологию Черного моря. Киев, «Наукова думка», 1969.
- Бруевич С. В. Погребенные опресненные воды под современными осадками Черного моря. — Докл. АН СССР, 1952, т. 84, № 3.
- Бруевич С. В. Химия и биологическая продуктивность Черного моря. — Тр. Ин-та океанол. АН СССР, 1953, т. 7.
- Бутузова Г. Ю. К минералогии и геохимии сульфидов железа в осадках Черного моря. — Литол. и полезн. ископ., 1969, № 4.
- Бушинский Г. И. Древние фосфориты Азии и их генезис. — Тр. ГИН АН СССР, М., 1966, вып. 149.
- Бушинский Г. И. Формация фосфория. Тр. ГИН АН СССР, М., 1969, вып. 201.
- Виноградова А. П. Введение в геохимию океана. М., «Наука», 1967.
- Волков И. И. Закономерности образования и химический состав конкреций сульфидов железа в осадках Черного моря. — Тр. Ин-та океанол. АН СССР, М., 1964, т. 67.
- Волков И. И., Севастьянов В. Ф. Перераспределение химических элементов в диагенезе осадков Черного моря. — сб.: Геохимия осадочных пород и руд. М., «Наука», 1968.
- Волков И. И., Фомина Л. С. Рассеянные элементы в сапропелевых илах Черного моря и их взаимосвязь с органическим веществом. — Литол. и полезн. ископ., 1971, № 6.
- Волков И. И., Фомина Л. С. Роль сульфидов железа в накоплении микроэлементов в осадках Черного моря. — Литол. и полезн. ископ., 1972, № 2.
- Глаголева М. А. Формы миграции элементов в речных водах. — В сб.: К познанию диагенеза осадков. М., Изд-во АН СССР, 1959.
- Глаголева М. А. К геохимии Черного моря. — В сб.: Современные осадки океанов и морей. М., Изд-во АН СССР, 1961.
- Глаголева М. А. Цирконий в осадках Черного моря. — Литол. и полезн. ископ., 1971, № 3.
- Дегенс Э. Т., Хант Д. М. История черноморского бассейна за последние 25 000 лет. — Тез. докл. на Международном геохимическом конгрессе, СССР, М., 1971.
- Добжанская М. А., Пшенина Т. И. Некоторые данные о содержании и распределении железа в Черном море. — Докл. АН СССР, 1958, т. 123, № 5.
- Зайцева Е. Д. Щелочность и биогенные элементы в грунтовых растворах осадков северо-восточной части Черного моря. — В сб.: К познанию диагенеза осадков. М., Изд-во АН СССР, 1959.

- К а з а к о в А. В. Фторапатитовая система равновесий в условиях образования осадочных пород.— Тр. ИГН АН СССР, М., 1950, вып. 114.
- К оч е н о в А. В., Б а т у р и н Г. Н., К о в а л е в а С. А., Е м е л ь я н о в Е. М., Ш и м к у с К. М. Уран и органическое вещество в осадках Черного и Средиземного морей.— Геохимия, 1965, № 3.
- К р а у с к о п ф К. Б. Факторы, контролирующие концентрации тринадцати редких металлов в морской воде.— В сб.: Геохимия литогенеза. М., ИЛ, 1963.
- Л ю б и м о в а Е. М. Вертикальное распределение органического фосфора в воде Черного моря.— Тр. Морск. гидрофиз. ин-та АН СССР, М., 1959, т. 16.
- М о к н е в с к а я В. В. Марганец в воде Черного моря.— Докл. АН СССР, 1961, т. 137, № 6.
- О с т р о у м о в Э. А. О формах соединений серы в отложениях Черного моря.— Тр. Ин-та океанол. АН СССР, М., 1953, т. 7.
- О с т р о у м о в Э. А. Редкие земли в глубоководных отложениях Черного моря.— Докл. АН СССР, 1953, т. 91, № 5.
- О с т р о у м о в Э. А., В о л к о в И. И. К вопросу о взаимосвязи фосфора, ванадия и органического вещества в отложениях Черного моря.— Геохимия, 1957, № 6.
- П и л и п ч у к М. Ф. Распределение титана в осадках Черного моря.— Докл. АН СССР, 1968, т. 180, № 3.
- П и л и п ч у к М. Ф. Некоторые вопросы геохимии молибдена в Средиземном море.— Литол. и полезн. ископ., 1972, № 2.
- П и л и п ч у к М. Ф., В о л к о в И. И. Распределение вольфрама в осадках Черного моря.— Докл. АН СССР, 1966, т. 167, № 2.
- П и л и п ч у к М. Ф., В о л к о в И. И. Распределение молибдена в осадках Черного моря.— Докл. АН СССР, 1966, т. 167, № 5.
- П и л и п ч у к М. Ф., В о л к о в И. И. Геохимия молибдена в Черном море.— Литол. и полезн. ископ., 1968, № 4.
- П и л и п ч у к М. Ф., С е в а с т ь я н о в В. Ф. Мышьак в современных осадках Черного моря.— Докл. АН СССР, 1968, т. 179, № 3.
- С к о п и н ц е в Б. А., П о п о в а Т. Н. О накоплении марганца в водах сероводородных бассейнов на примере Черного моря.— Тр. ГИН АН СССР, М., 1963, вып. 97.
- С к о п и н ц е в Б. А., П о п о в а Т. Н. Некоторые вопросы баланса урана в водах Черного и Азовского морей.— Тр. Морск. гидрофиз. ин-та АН СССР, Севастополь, 1967, т. 38.
- С м и р н о в А. И., И в н и ц к а я Р. Б., З е л а в и н а Т. П. Экспериментальные данные о возможности химического осаждения фосфатов из морской воды.— В сб.: Геология месторождений фосфоритов. М., Госгортехиздат, 1962.
- С о к о л о в В. С., П и л и п ч у к М. Ф. Распределение германия в осадках Черного моря.— Докл. АН СССР, 1969, т. 185, № 3.
- С о к о л о в а Е. Г., П и л и п ч у к М. Ф. Селен в современных осадках Черного моря.— Докл. АН СССР, 1970, т. 193, № 3.
- С т р а х о в Н. М. К геохимии фосфора, ванадия и меди в морских битуминозных породах.— Тр. МГРИ, 1937, т. 7.
- С т р а х о в Н. М. Основы исторической геологии, ч. II, М.— Л., Гостгеолиздат, 1948.
- С т р а х о в Н. М. Формы железа в отложениях Черного моря и их значение для теории диагенеза.— В сб.: К познанию диагенеза осадков. М., Изд-во АН СССР, 1959.
- С т р а х о в Н. М. Геохимическая эволюция Черного моря в голоцене.— Литол. и полезн. ископ., 1971, № 3.
- С т р а х о в Н. М., Б е л о в а И. В., Г л а г о л е в а М. А., Л у б ч е н к о И. Ю. Распределение и формы нахождения элементов в поверхностном слое современных черноморских отложений.— Литол. и полезн. ископ., 1971, № 2.
- С т р а х о в Н. М., Ш т е р е н б е р г Л. Е., К а л и н е н к о В. В., Т и х о м и р о в а Е. С. Геохимия осадочного марганцеворудного процесса.— Тр. ГИН АН СССР, М., 1968, вып. 185.
- Ф о м и н а Л. С., В о л к о в И. И. Редкоземельные элементы в осадках Черного моря.— Литол. и полезн. ископ., 1970, № 2.
- Ш и ш к и н а О. В. Окислительно-восстановительный потенциал верхней десятиметровой толщи четвертичных отложений Черного моря.— Докл. АН СССР, 1961, т. 139, № 5.
- Ш и ш к и н а О. В., П а в л о в а Г. А., Б ы ж о в а В. С. Геология галогенов в морских и океанских осадках и иловых водах. М., «Наука», 1969.
- R o s s D. A., D e g e n s E. T., M a c L o a i n e J. Black Sea: Recent Sedimentary History. Science, v. 170, No. 3954, 1970.

УДК 550.4 : 551.482.21

МИГРАЦИЯ ЭЛЕМЕНТОВ В РЕЧНЫХ ВОДАХ

И. Ю. ЛУБЧЕНКО, И. В. БЕЛОВА

Изучалась миграция Ti, Fe, Mn, P, Zr, W, Cr, Ni, V, Co, Cu, Pb, Mo, Ga, Zn в речных водах Черноморского бассейна. Пробы делили на взвесь и раствор фильтрованием через бактериальные фильтры при помощи вакуумного насоса. В полученном фильтрате не наблюдалось и следов опалесценции, что свидетельствует о полном отделении взвешенных веществ, включая коллоиды. Анализ механического состава речных взвесей показал, что нет прямой зависимости между содержанием той или иной фракции и общей мутностью воды. Слабо отражается на гранулометрии взвеси рельеф водосбора. Наблюдается ясно выраженная тенденция у Ti, Zr, Cr, V накапливаться в более крупных, у Mn, Fe, Ni, Cu, Mo, W, Pb, Zn — в тонких фракциях. Концентрация элементов в растворе зависит от общей мутности воды. На миграцию элементов в растворенной форме оказывают влияние процессы сорбции. Значение сорбции показано на примере удаления из образцов аморфных окислов железа, марганца по методу О. П. Мира и М. Л. Джексона. Формы миграции элементов определяются не только тем, в растворенном или взвешенном виде мигрирует элемент, но и тем, в какой фракции взвеси он преобладает, а также сорбционной активностью элемента.

Специфика процессов осадкообразования в морских водоемах зависит от их питания осадочным материалом, что в свою очередь определяется в основном формами миграции веществ в реках. Изучению этих форм и посвящена настоящая статья.

ИСТОРИЯ ВОПРОСА И ЗАДАЧА РАБОТЫ

По формам миграции элементов в речных водах первой была работа С. В. Бруевича и Н. И. Аничковой (1941). В ней приведены данные по содержанию $S_{орг}$, N и P в растворенной форме и во взвеси Волги: концентрации элементов во взвеси значительно выше, чем в растворе.

Общая характеристика выноса растворенных и взвешенных веществ в речных водах дана в работах О. А. Алекина (1951), О. А. Алекина, Л. В. Бражниковой и Г. В. Лопатина (1950, 1952).

Н. М. Страхов (1948) количественно оценил различные формы железа в речных миграциях. Им установлено, что основная форма переноса железа реками, независимо от типа рек, — тонкая механическая муть, а не растворенное железо. Не существует никакой зависимости между концентрациями растворенного железа и общей минерализацией воды. Роль же взвешенного железа увеличивается с увеличением мутности реки. В составе речной мути всегда кроме Fe имеются Mn, P, карбонаты Ca, Mg, $S_{орг}$.

Н. М. Страхов (1954) дал общую схему миграций вещества на поверхности континентов. По данным твердого и жидкого стока было вычислено, что основная форма миграции Fe, Mn, P и некоторых малых элементов — не раствор, а взвешенное вещество, особенно его коллоидная и субколлоидная части. Н. М. Страхов дал характеристику минералогических форм переноса ряда элементов. По формам миграции он расположил элементы в ряд геохимической подвижности, который отражает индивиду-

альные физико-химические свойства элементов. Было отмечено влияние на миграционную способность элементов физико-географических условий (рельеф, петрографический состав пород водосбора).

М. А. Глаголева (1959) изучила распределение некоторых элементов между взвесями (грубыми и тонкими) и растворами (истинными+коллоидными) в речных водах Черноморского бассейна. Она впервые установила количественные соотношения между этими формами. Подтвердилось зависимость форм миграции элементов от общей мутности воды, а следовательно, от рельефа водосбора и климатических условий. Установлена также зависимость концентрации того или иного элемента от обогащенности им пород водосбора. Следует отметить, что разделение проб на взвесь и раствор, а взвеси на грубую и тонкую было проведено несколько условно и неточно; это отмечалось самим автором. Кроме того, определение некоторых элементов было полуколичественным.

Аналогичное изучение миграции микроэлементов сделано для р. Оби (Нестерова, 1960).

Работа Г. С. Коновалова, А. А. Ивановой, Т. Х. Колесникова (1968) посвящена изучению содержания микроэлементов в растворенной форме и во взвешенных веществах в воде около 30 крупнейших рек СССР. Была количественно охарактеризована миграция каждого микроэлемента, установлена величина выноса микроэлементов речными водами, уточнены ряды геохимической подвижности по отдельным морским бассейнам.

Изучение форм миграции большой группы химических элементов в реках Западной Сибири выполнено А. Е. Конторовичем (1968). На примере рек Западно-Сибирской низменности и Средне-Сибирского плоскогорья отчетливо прослеживается, что роль растворов и взвеси в миграции отдельных элементов меняется в зависимости от рельефа и состава пород водосборов; полученные ряды геохимической подвижности элементов для бассейна рек Оби и Енисея в деталях отличаются.

Таким образом, до настоящего времени изучение форм миграции элементов ограничивалось характеристикой распределения элементов во взвешенных веществах и в растворенной форме.

В данной работе поставлена задача изучить распределение ряда элементов в гранулометрическом спектре взвеси.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Для решения поставленной задачи были выбраны реки бассейна Черного моря, так как в донных осадках распределение многих малых элементов уже изучено на примере этого бассейна. Нами изучались воды рек Дуная, Днепра, Кубани, Риони и Чороха. Пробы воды были взяты в период паводка для равнинных рек весной, для горных — летом 1968 г. Отбор проб производился в нижнем течении рек на гидropунктах: на Дунае, Риони и Чорохе в одном пункте, на Днепре и Кубани — в двух.

Пробы отбирались на середине рек с глубины 1,5—2 м в полиэтиленовые канистры. Поскольку в задачу работы входил гранулометрический анализ взвеси с последующим определением во фракциях малых элементов, необходимо было отобрать достаточное количество исходного материала, вследствие чего в каждом пункте первоначально было взято по 500—550 л воды, затем на месте взятия пробы сгущали фильтрованием, получая пульпу (концентрат взвеси) и раствор. Объем пульпы составлял 35—40 л. Пульпу и раствор помещали в темные полиэтиленовые канистры емкостью 10 и 20 л, заливали 5—10 мл хлороформа и парафинировали, тем самым подавляя деятельность микроорганизмов.

Фильтрование производилось через бактериальные фильтры марки Ф-5 типа I-a с размером максимальных пор 1,5—1,8 мк при помощи вакуумного насоса модели ВН-461 м. В полевых условиях насос работал от бензинового двигателя «Ульяновец» УД-I. В полученном фильтрате не наблюдалось даже следов опалесценции, что свидетельствует о полном

отделении взвешенных веществ, включая коллоиды. Отфильтрованные растворы речных вод выпаривались досуха на водяной бане.

Пульпу каждой пробы помещали в большие стаканы (емкостью 10 л) и делили на фракции отмучиванием, исходя из зависимости между размером зерен и скоростью осаждения в воде. Никакой предварительной обработки проб не производили. Для предотвращения слипания частиц и разрушения агрегатов периодически взвесь на дне стаканов растирали резиновой пробкой. Величина осаждающихся частиц контролировалась под микроскопом.

В результате отмучивания получены три фракции: $>0,01$; $0,01-0,001$; $<0,001$ мм. Собранные фракции переносили в фарфоровые чашки и выпаривали на водяной бане, а затем высушивали на воздухе.

Фракцию $>0,01$ мм пропускали через набор сит и получали фракции: >1 ; $1-0,50$; $0,50-0,25$; $0,25-0,1$; $0,1-0,01$ мм.

Фракции $0,25-0,1$ и $0,1-0,01$ мм были разделены в бромформе с удельным весом 2,9 на тяжелую и легкую подфракции.

Фракции $<0,001$ и $0,01-0,001$ мм исследовались при помощи рентгеноструктурного анализа. Для получения рентгенограмм с четкими отражениями глинистых минералов из образцов предварительно извлечены рентгено-аморфные вещества — несиликатные соединения Fe, Mn и др. — по методу О. П. Мира и М. Л. Джексона с помощью дитионит-лимоннокислой системы ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 + \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{Na}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) с буферным раствором бикарбоната натрия.

Рентгено-дифрактометрические данные получены в Почвенном институте им. В. В. Докучаева Н. П. Чижиковой на приборе УРС-5ОИМ с $\text{CuK}_{\alpha 1,2} = 1,5405$ излучением, фильтрованным Ni. Отраженные кванты учитывались счетчиком Гейгера типа МСТР-4. Для исследования использованы препараты, ориентированные осаждением из водной суспензии. Условия съемки: 35 кВ, 12 мА.

Алевритовые фракции ($0,1-0,01$ мм) взвесей были исследованы микроскопически сотрудницей Геологического института АН СССР Г. Ю. Бутузовой.

При анализе фракций речных взвесей и растворов применялись разные методы. Элементы Ti, Fe, Mn, P, Zr, W, $\text{C}_{\text{орг}}$ определялись химическими методами; Cr, Ni, V, Co, Cu, Pb, Mo, Ga — методами количественного спектрального анализа, Zn — полярографическим методом.

РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ

Во взвешенных веществах всех рек преобладает крупнопелитовая фракция (44—58%), тонкопелитовой фракции 16—41%, алевритовой в среднем 13%. Фракция $>0,1$ мм присутствует в значительном количестве только во взвеси р. Чорох (21%) и представлена в основном известковыми раковинами и их обломками; в остальных реках этой фракции практически нет.

Анализ механического состава речных взвесей показал, что нет прямой зависимости между содержанием той или иной фракции и общей мутностью воды. Слабо отражается на гранулометрии взвесей, взятых в половодье, рельеф водосбора. Все же можно отметить, что у равнинного Днепра содержание фракции $<0,001$ мм повышено сравнительно с тем, что наблюдается у рек, дренирующих водосборы с более расчлененным рельефом (Риони, Чорох, Кубань). Главное влияние рельефа сказывается в общей массе сбрасываемой рекой мути, что резко варьирует в мутностях рек и особенно в годовом выносе взвесей.

При изучении минералогического состава взвесей бросается в глаза следующее: в то время как минералы фракции $<0,001$ мм во всех изученных реках довольно однообразны — гидрослюда, монтмориллонит, хлорит, каолинит, смешаннослоистые минералы, иногда с примесью цеолитов (Риони, Чорох), кварца и доломита, — состав алевритовой фракции

Содержание элементов во фракциях речных взвесей

Река	Ti, %			Zr, 10 ⁻⁴ %			Cr, 10 ⁻⁴ %			V, 10 ⁻⁴ %			Mn, %		
	I	II	III	I	II	III	I	II	III	I	II	III	I	II	III
Днепр	Н. о.	0,33	0,23	420	210	70	Не определялись			Н. о.	82	93	Н. о.	0,88	0,16
Дунай	0,29	0,41	0,30	310	280	90	93	120	101	69	100	86	0,05	0,13	0,08
Кубань	0,28	0,41	0,35	290	230	170	82	89	91	63	101	129	0,04	0,05	0,05
	0,28	0,41	0,31	120	190	200	93	88	93	88	100	121	0,05	0,11	0,08
Риони	0,28	0,35	0,31	190	120	160	60	62	56	103	133	159	0,66	2,08	1,37
Чорох	0,24	0,28	0,28	130	150	150	43	67	57	90	92	92	0,07	0,11	0,14
Среднее	0,27	0,37	0,31	208	194	154	74	85	90	83	105	118	0,17	0,50	0,34

Река	Co, 10 ⁻⁴ %			Fe, %			Ni, 10 ⁻⁴ %			Cu, 10 ⁻⁴ %			Mo, 10 ⁻⁴ %		
	I	II	III	I	II	III	I	II	III	I	II	III	I	II	III
Днепр	Н. о.	36	22	Н. о.	3,70	3,84	Н. о.	97	97	Н. о.	88	90	Н. о.	1,6	2,3
Дунай	18	18	14	2,81	4,58	6,72	51	62	77	57	61	111	0,5	0,8	1,1
Кубань	8	10	12	5,44	4,57	6,95	31	47	64	10	24	46	0,7	0,8	1,8
	15	14	13	3,00	5,21	6,95	48	51	61	37	32	61	0,7	0,8	1,3
Риони	14	20	20	4,05	5,32	6,83	46	85	86	32	51	78	1,3	1,7	1,8
Чорох	13	16	18	4,44	4,93	6,08	33	60	83	50	51	100	1,2	1,0	1,0
Среднее	14	16	16	3,95	4,92	6,71	42	61	74	37	44	79	0,88	1,0	1,4

Река	W, 10 ⁻⁴ %			Pb, 10 ⁻⁴ %			Zn, 10 ⁻⁴ %			P, %			Ga, 10 ⁻⁴ %		
	I	II	III	I	II	III	I	II	III	I	II	III	I	II	III
Днепр	Не определялись			100	231	225	Н. о.	370	Н. о.	Неопределялись			17	25	28
Дунай	Н. о.	66	Н. о.	84	138	254	176	349	630	0,06	0,06	0,11	16	24	37
Кубань	59	66	73	20	23	44	77	95	309	0,01	0,04	0,12	16	18	38
	Н. о.	59	79	32	42	53	128	165	299	Н. о.	0,06	0,11	17	20	36
Риони	59	66	79	20	30	62	175	225	534	0,06	0,07	0,13	16	15	28
Чорох	73	59	66	29	32	58	105	149	298	0,05	0,07	0,07	14	15	21
Среднее	64	62	74	37	54	94	132	197	414	0,04	0,06	0,11	16	20	31

I — фракция 0,1—0,01 мм; II — фракция 0,01—0,001 мм; III — фракция <0,001 мм.

заметно варьирует. Минералы этой фракции в реках Риони и Чорох свежие, в ней резко увеличивается содержание пирокластики и чистого вулканического стекла, присутствуют неизменные калиевые полевые шпаты; в дунайской взвеси нет обломков эффузивов и содержатся лишь обломки пород осадочных, притом выветрелых; взвесь р. Кубани занимает промежуточное положение. Эти особенности минерального состава взвесей следует отнести за счет особенностей петрографического состава водосборов.

Во фракциях речных взвесей (табл. 1) Ti, Zr, Cr, V имеют максимальные содержания, как правило, в крупнопелитовой, реже в алевритовой фракции. У Mn максимум приурочен к крупнопелитовой фракции, далее — тонкопелитовая фракция.

Для Co, Fe, Ni, Cu, Mo, W, Pb, Zn характерно явное тяготение к тонкопелитовой фракции, но в разной степени для различных элементов. Так как пробы отбирались в каждой реке однократно и только в паводок, полученные данные, безусловно, — ориентировочная оценка распределения элементов во фракциях речных взвесей. Но все же мы наблюдаем ясно выраженную тенденцию у одних элементов накапливаться в более крупных, у других — в тонких фракциях, что зависит от физико-химических свойств самих элементов и определяет их геохимическую подвижность:

[Ti, Zr, Cr, V]—Mn—Co—Fe—Ni—Mo—W—P—Pb—Cu—Zn
→Возрастание роли тонкопелитовой фракции.

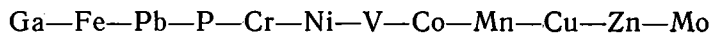
Содержание элементов в растворах речных вод, мкг/л

Река	Пункт отбора проб, город	Минерализация, мг/л	Cr	V	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Mo	Pb	Zn	р.
Днепр	Запорожье	260,6	0,52	2,10	1,0	Н. о.	0,16	0,65	0,47	0,29	0,36	5,2	2,0
	Новая Каховка	327,7	0,16	2,00	1,0	10,0	0,29	1,60	1,18	0,36	0,29	7,5	1,0
Дунай	Вилково	152,7	2,00	1,40	5,0	107,0	0,15	0,46	0,87	0,11	1,20	6,9	3,0
	Краснодар	80,8	0,07	0,64	4,0	13,0	0,12	0,24	0,24	0,10	0,06	3,1	1,0
Кубань	Темрюк	200,0	0,30	1,60	11,0	82,0	0,14	0,40	0,80	0,40	0,16	3,6	5,0
	Поти	113,9	0,23	1,1	690,0	52,0	0,19	0,46	0,46	0,48	0,10	4,2	3,0
Риони	Батуми	134,8	0,27	1,30	18,0	94,0	0,13	0,40	0,67	0,53	0,09	13,5	4,0

В растворенной форме определены Cr, V, Co, Ni, Cu, Mo, Pb, Zn, Fe, Mn, P (табл. 2). Zr, Ti, W в сухих остатках не определялись. Ga присутствовал во всех пробах в количествах ниже $5 \cdot 10^{-5}\%$.

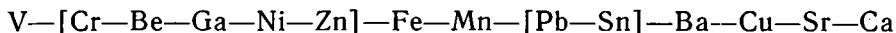
Как видно из табл. 3, участие растворов в миграции различных элементов далеко неодинаково. Наблюдается зависимость концентрации элементов в воде от ее общей мутности. Так, в Дунае с небольшой мутностью для всех элементов характерно увеличение роли растворов.

Наши данные подтверждают известный факт, что содержание элементов в растворах речных вод зависит от растворимости их минеральных форм, но не соответствует произведениям растворимости в дистиллированной воде. По возрастанию роли растворов в миграции веществ элементы располагаются в следующий ряд:



→Возрастание роли растворов.

Расхождение полученных нами данных с данными других исследователей следующие: ряд по М. А. Глаголевой (1959):



→Возрастание роли растворов;

ряд по Г. С. Коновалову и др. (1968):



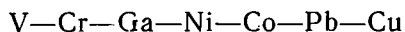
→Возрастание роли растворов.

Объясняется это расхождение дефектом метода разделения проб на взвесь и раствор, когда за счет коллоидных и субколлоидных частиц повышаются содержания в растворе Fe, Ni, Pb в др.; а также менее высокой чувствительностью методик определения V, Co, Pb.

На миграцию элементов в растворенной форме оказывают большое влияние и процессы сорбции. От них может зависеть устойчивость минеральных соединений элементов в растворах при размывании речными водами различных пород.

Чтобы проиллюстрировать значение сорбции, оценить ее величину и избирательный характер, мы провели определение Cr, V, Ni, Co, Cu, Pb, Mo, Ga в образцах после удаления из них аморфных окислов Fe и Mn по методу О. П. Мира и М. Л. Джексона (табл. 4).

По возрастанию сорбции элементов аморфными окислами Fe и Mn можно расположить элементы в следующий ряд:



→Увеличение степени сорбции.

Формы миграции элементов в речных водах;

Река	Пункт отбора проб, город	Мутность, мг/л	Fe		Mn		P		Cr		V	
			I	II	I	II	I	II	I	II	I	II
Дунай	Вилково	62	96,7	3,3	93,0	7,0	Н.о.	Н.о.	77,5	22,5	80,4	
	Краснодар	286	99,9	0,1	97,1	2,9	99,4	0,6	99,7	0,3	97,8	
	Темрюк	270	99,5	0,5	95,7	4,3	Н.о.	Н.о.	98,8	1,2	94,7	
Риони	Поти	328	99,7	0,3	88,8	11,2	98,9	1,1	98,8	1,2	97,6	
	Чорох	878	99,7	0,3	97,6	2,4	99,1	0,9	99,3	0,7	98,0	

I — взвесь (сумма фракций 0,1—0,01; 0,01—0,001; <0,001 мм); II — раствор.

Активное сорбционное поглощение Pb коллоидами и субколлоидами повышает его геохимическую подвижность, несмотря на незначительную роль растворов в его миграции. И, наоборот, ничтожная сорбция, характерная для V и Cr, уменьшает их геохимическую подвижность. Безусловно, величина сорбции зависит от сорбента, и ряд изменится, если взять другой сорбент. Наш опыт только подчеркивает роль сорбции в миграции элементов. В этой связи можно говорить и о сорбционной активности различных пород к Cr, V, Co, Cu, Pb и т. д. Поэтому петрографический со-

Таблица 4

Величина сорбции малых элементов аморфными Fe и Mn

Река	V			Cr		Ni		Ga		Co		Pb		Cu	
	*	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II
Фракция <0,001 мм															
Дунай	a	Не определено		101	1,1	77	32,5	24	8,4	14	35,8	254	65,6	46	67,4
	b			100		52		22		9		90		15	
Кубань	a	129	10,5	91	16,5	64	31,3	38	39,5	12	16,7	44	32,9	61	75,5
	b	144		76	44	23	10	30	15						
Риони	a	159	20,8	56	16,1	86	24,5	28	28,6	20	50,0	62	39,8	78	64,2
	b	126		47	65	20	10	38	28						
Чорох	a	Не определено		57	7,1	83	24,1	20	25,0	18	28,8	Не определено		100	80,0
	b			53		63		15		13				20	
Фракция 0,01—0,001 мм															
Дунай	a	100	16,0	120	31,7	62	32,3	24	25,0	18	44,5	138	72,5	61	80,4
	b	84		82	42	18	10	38	12						
Кубань	a	100	18,0	88	20,5	51	29,5	20	30,0	14	43,0	42	43,0	32	56,3
	b	82		70	36	14	8	24	14						
Риони	a	133	23,4	62	29,1	85	50,6	15	13,4	20	60,0	30	46,7	51	45,1
	b	102		44	42	13	8	16	16						
Чорох	a	92	1,1	67	15,0	60	16,7	13	7,7	16	8,8	32	65,6	Не опр.	
	b	91		57	50	12	13		11						

* I — содержание элемента во фракции, 10⁻⁴ вес. %; a — общее содержание во фракции; b — содержание во фракции после удаления аморфных окислов Fe и Mn; II — содержание элемента, связанного с аморфными окислами, от общего содержания во фракции, %.

относительные % от общего содержания

	Ni		Co		Cu		Pb		Zn		Mo	
	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II
19,6	89,9	10,1	87,3	12,7	84,7	15,3	89,9	10,1	74,4	25,6	33,1	66,9
2,2	98,3	1,7	96,0	4,0	97,0	3,0	99,3	0,7	93,6	6,4	75,0	25,0
5,3	97,3	2,7	96,3	3,7	93,5	6,5	98,7	1,3	93,9	6,1	39,2	60,8
2,4	98,2	1,8	97,0	3,0	97,5	2,5	99,2	0,8	95,9	4,1	52,9	47,1
2,0	99,0	1,0	98,8	1,2	98,4	1,6	95,6	0,4	89,7	10,3	57,6	42,4

став размываемых пород на концентрацию элементов в растворах может влиять двояко: как источник растворимых минеральных соединений и как активный сорбент.

Полученные данные позволяют сделать вывод о том, что формы миграции элементов определяются не только тем, в растворенной или взвешенной форме мигрирует элемент, но и тем, в какой фракции взвеси он преобладает, а также сорбируемостью элемента.

Поскольку элементы различаются по степени обогащения ими той или иной фракции речной взвеси, тонкопелитовая фракция выступает как активная форма миграции и, как и растворенная форма, определяет миграционную способность элементов. Поэтому ряд геохимической подвижности должен отражать роль этих двух активных форм в миграции элементов.

В заключение следует отметить, что в настоящее время изучение миграции элементов в реках затруднено зарегулированием и загрязнением рек. При перекрытии рек искусственные отстойники изменяют характер миграции веществ. Возможно, именно промышленными сбросами объясняются чрезвычайно высокие содержания Pb, Zn, Cu, Cr в пробах Дуная. Но загрязнение рек, хотя и приводит к изменениям абсолютных количеств элементов, на соотношение форм их переноса не влияет.

ЛИТЕРАТУРА

- Алекин О. А. К познанию стока растворенных веществ с территории СССР. Метерология и гидрология, 1951, № 3.
- Алекин О. А., Бражникова Л. В. Вынос растворенных веществ с земной поверхности.— В кн.: Современные осадки морей и океанов. М., Изд-во АН СССР, 1961.
- Бруевич С. В., Аничкова Н. И. Химия речного стока в Каспийское море. Тр. комиссии по комплексному изучению Каспийского моря, 1941, вып. 14.
- Глаголева М. А. Формы миграции элементов в речных водах.— В сб.: К познанию диагенеза осадков, М., Изд-во АН СССР, 1959.
- Коновалов Г. С., Иванова А. А., Колесникова Т. Х. Рассеянные и редкие элементы, растворенные в воде и содержащиеся во взвешенных веществах крупнейших рек СССР.— В сб.: Геохимия осадочных пород и руд. М., «Наука», 1968.
- Конторович А. Э. Формы миграции элементов в реках гумидной зоны (по материалам Западной Сибири и других районов). В сб.: Геохимия осадочных пород и руд, М., «Наука», 1968.
- Лопатин Г. В. Эрозия и сток наносов.— Природа, 1950, № 7.
- Лопатин Г. В. Наносы рек СССР. М., Географиздат, 1952.
- Нестерова И. Л. Формы миграции элементов в реке Оби.— Геохимия, 1960, № 3.
- Страхов Н. М. Распределение железа в морских и озерных водоемах и факторы, его контролирующие.— Изв. АН СССР. Сер. геол., 1948, № 4.
- Страхов Н. М. Основные черты питания современных внутриконтинентальных водоемов осадочным материалом. В сб.: Образование осадков в современных водоемах. М., Изд-во АН СССР, 1954.

УДК 550.4:552.578 (262.8+470.6)

**ОСОБЕННОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКОГО
ВЕЩЕСТВА В ИЗВЕСТКОВЫХ ОСАДКАХ КАСПИЙСКОГО МОРЯ
И КАРБОНАТНЫХ ПОРОДАХ МЕЗОЗОЯ ЮГО-ВОСТОЧНОГО
КАВКАЗА**

А. А. АЛИ-ЗАДЕ, Э. А. ДАИДБЕКОВА, П. А. ШОЙХЕТ, Г.—М. А. АЛИЕВ

Рассматриваются закономерности распределения органического вещества в современных осадках Каспийского моря и в мезозойских отложениях юго-восточного Кавказа.

Доказывается, что в илах Каспийского моря имеет место новообразование битумов и углеводородов; литолого-геохимические условия, благоприятные для нефтеобразования, авторы пытаются проследить в мезозойских отложениях юго-восточного Кавказа.

Современный уровень науки об осадках позволяет решать ряд задач нефтяной геологии, в том числе вопрос о распределении и преобразовании органического вещества в аспекте генезиса нефти.

По этой проблеме в АзНИПИнефти проводятся комплексные исследования с целью проследить за преобразованием органического вещества во взаимосвязи с литификацией осадков на протяжении всей их истории — от современных донных до древних мезозойских.

В настоящей статье излагаются некоторые результаты исследования органического вещества в карбонатных осадках с точки зрения возможного новообразования в них нефтяных углеводородов и первичной их миграции. Приведенные материалы базируются на данных химического и физико-химического исследования органического вещества современных донных осадков Каспийского моря и литолого-битуминологического изучения меловых отложений юго-восточного окончания Большого Кавказа.

Колонки современных осадков, общая длина которых составляла в большинстве случаев около 150 см (отбор производился 1,5-метровой грунтовой трубкой ГОИН), исследовались по интервалам в 20—25 см. На участках преимущественного развития песка и ракушки (на мелководье) длина колонок осадков была меньше (50—100, изредка 20—30 см); соответственно этому, анализу подвергались образцы из более узких интервалов разреза — по 10—15 см.

Своеобразные особенности физико-географических, геоморфологических и гидрохимических условий Каспийского моря определили развитие обширной области карбонатного осадконакопления (преимущественно аутигенного) на восточном склоне современного седиментационного бассейна. Повышенное содержание карбонатного материала (40—95%) отмечается по всей изученной части разреза современных отложений заливов, открытого шельфа и материкового склона восточной части Южного и Среднего Каспия. В области наибольших глубин Южно-Каспийской впадины накопление карбонатов в относительно повышенных концентрациях — до 40—43% — наблюдается на отдельных интервалах нижних горизонтов разреза (ниже 50—75 см). В верхних интервалах осадков котло-

вины (0—25 и 25—50 см) карбонатность составляет не более 35 % (25—34 %).

Эти данные согласуются с результатами исследований С. В. Бруевича, высказавшего предположение, что обеднение верхних горизонтов осадков наиболее глубоководной части Каспийского моря карбонатами объясняется изменением климата бассейна за последние тысячелетия. Усиление атмосферной циркуляции и изменение характера течений вызвало увеличение стока терригенного материала от западного берега к центральной части Южного Каспия (Бруевич, 1948; Бруевич, Виноградова, 1949).

Большая часть исследованных образцов мелководных фаций восточного шельфа (включая фацию сублиторали) представлена карбонатными кластическими осадками разной дисперсности — от грубозернистого ракушечно-оолитового песка до карбонатного ила с преобладанием мелкоалевритовой фракции (номенклатура осадков по М. В. Кленовой, 1948). В области внешнего шельфа встречаются более тонкие пелитоморфные карбонатные илы, содержащие 60—85 % пелитовой фракции. На материковом склоне осадки представлены еще лучше отсортированным тонкотмученным материалом, состоящим на 90—95 % из фракции $<0,01$ мм.

Аналогичная картина распределения осадков по механическому составу наблюдается в области преимущественно терригенного осадконакопления. В глубоководной центральной зоне бассейна, в котловине и нижней части западного материкового склона, развиты глинистые илы с высоким содержанием пелита (80—95 %). В верхней части материкового склона содержание глинистой фракции в осадках уменьшается, наряду с глинистым илом на отдельных интервалах разреза встречается ил. В более пологой части западного склона — на внешнем шельфе и в зоне сублиторали — распространены песчаные илы и илистые пески, равномерно замещающиеся песком с ракушей в прибрежной части бассейна.

Окислительно-восстановительные условия среды осадков оценивались по величинам Eh, pH, Fe^{2+} , Fe^{3+} и формам серы. В зоне преимущественного осадения карбонатного материала в осадках господствует умеренно- или глубоко восстановительная обстановка, характерная почти для всего бассейна Каспийского моря. Показательно, что такие условия создаются в осадках разного литологического состава — тонко- и грубодисперсных (Али-Заде и др., 1967; Али-Заде и др., 1970). В мелководных зонах восточного шельфа восстановительному режиму особенно благоприятствует наличие корки современной цементации на поверхности кластических карбонатных осадков и относительно спокойные гидродинамические условия, а в более глубоководных областях — пониженная аэрация дна и высокая дисперсность пелитоморфных илов.

Изучение органических остатков под микроскопом в сочетании с данными о повышенном содержании азота свидетельствует о том, что основным исходным материалом для органического вещества, захороненного в карбонатных осадках Каспийского моря, является планктон, особенно диатомовый, широко распространенный по всей изученной акватории. Меньшее значение имеют бентические формы растительности, развивающиеся на участках, обогащенных кислородом, и моллюски.

Приведенные ниже геохимические характеристики органического вещества современных отложений Каспийского моря основаны на изучении общего содержания органического углерода и азота, группового состава органического вещества в целом (содержания в нем битуминозных и гуминовых компонентов, нерастворимого органического остатка, легкогидролизуемых веществ), компонентного и элементарного состава битумов, общего содержания и группового состава выделенных из битумов углеводородов.

Битуминозные компоненты представлены суммой свободного и связанного битумов, извлеченных бензолом (бензольный битум А+С) из пред-

варительно выделенных из осадков спирто-бензольных экстрактов. Смесь спирта с бензолом для экстрагирования взята в отношении 1 : 2. Дальнейшему разделению подвергнуты выборочно бензольные битумы образцов, типичных для каждой фации.

Углеводороды выделены из неомыляемых продуктов масляной фракции указанных битумов методом адсорбционной хроматографии на силикагеле (Вебер и др., 1956; Псаломщикова, 1961; Руководство..., 1966).

В мелководной зоне шельфа максимальные содержания органического углерода (более 3%) и бензольного битума (0,28—0,56%) определены в пелитоморфных и кластических карбонатных осадках полузамкнутого залива с застойным режимом. В сторону открытого моря концентрация органики после резкого понижения в осадках сублиторали (до 0,5—1% $S_{орг}$ и 0,05% битума) снова возрастает с глубиной — к внешнему шельфу и материковому склону, приобретая в относительно глубоководных областях почти такие же высокие значения, как в заливах, — до 2—3% $S_{орг}$ (в Среднем Каспии — до 4%) и 0,23—0,50% битума (табл. 1). В пелитоморфном иле среднее содержание $S_{орг}$ — 1,57, битума — 0,16%, в иле — соответственно 0,68 и 0,059%, в песке — 0,46 и 0,038%. Ракушниковые пески отличаются повышенной концентрацией органики (0,81% $S_{орг}$ и 0,088% битума) по сравнению с другими крупнозернистыми осадками.

Содержание углеводородов в битумах разных фаций современных отложений восточного склона 3—17%, что в пересчете на сухой вес осадка составляет 0,001—0,039% (табл. 2). Распределение углеводородов по площади сходно в основном с распределением $S_{орг}$ и битума.

Ранее нами было установлено (Али-Заде и др., 1967, 1968), что вертикальное распределение углеводородов от верхних к нижним горизонтам осадков выражено повышением их концентрации в расчете на битум, валовое органическое вещество и осадок. Следовательно, в процессе захоронения и диагенеза осадков происходит образование новых углеводородов (помимо первичных, присутствовавших в клетках исходных организмов) из неуглеводородных компонентов органического вещества.

Органическое вещество карбонатных осадков обладает рядом специфических особенностей, отличающих его от органического вещества аналогичных морских фаций терригенных отложений Среднего и Южного Каспия. На фиг. 1 показано изменение ряда геохимических характеристик органического вещества при переходе от областей терригенного к областям преимущественно карбонатного осадконакопления. Эта фигура построена по среднемедианным значениям параметров для всех изученных образцов каждой фации. Из нее видно, что в составе органического вещества карбонатных фаций содержатся относительно повышенные количества азота (C : N понижено) и легкогидролизуемых компонентов. Соответственно уменьшается доля нерастворимого органического остатка. Сохранению способных к гидролизу азотистых соединений (по-видимому, белковых веществ, составляющих около 50% органической массы планктона) на стадиях раннего диагенеза благоприятствует присутствие карбонатного материала. Впоследствии эти продукты подвергаются разложению значительно легче липидов, поставляющих большую часть углеводородов, чем, возможно, и объясняется известный факт обогащения углеводородами органического вещества древних известняков по сравнению с глинами. Последние, обладая высокой энергией адсорбции, удерживают на поверхности весь сложный комплекс неуглеводородных компонентов органического вещества, в том числе смолы и большие количества нерастворимого органического остатка.

Битумы карбонатных осадков отличаются от битумов терригенных осадков более маслянистой полужидкой консистенцией. По показателям элементарного состава они характеризуются также повышенной степенью восстановленности: меньшим содержанием гетероатомов и большей насы-

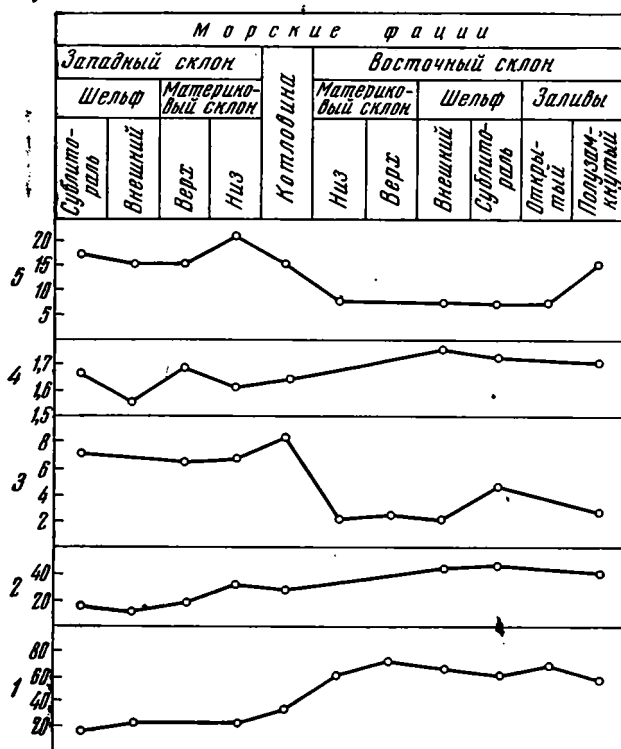
Таблица 1

Среднее содержание $C_{орг}$ и битума в осадках разных морских фаций

Фация	Глубина моря, м	Длина колонок, см	Число образцов	Осадок	% в осадке*		Битумный коэффици- ент **
					Сорг	бензольный битум А+С	
Осадки восточного склона (карбонатные)							
Залив полузамкнутый	4—6	80	5	Ил пелитоморфный и песчанистый	3,10	0,421	10,3
Залив открытого типа	7—10	35	5	Песок илистый и ил песчанистый	0,86	0,062	6,5
Прибрежное мелководье у входа в залив	5—8	20	5	Ил песчанистый	0,91	0,107	9,3
Сублитораль	14—38	50	20	Ил песчанистый, песок илистый и ракушечно-оолитовый	0,55	0,049	7,2
Внешний шельф	50—90	120	26	Ил пелитоморфный, изредка ил песчанистый и ракуша	1,55	0,158	7,1
Переходная область от шельфа к материковому склону	100—130	140	35	Ил пелитоморфный	1,49	0,133	6,3
Материковый склон (нижняя часть)	350—590	150	38	То же	2,09	0,251	10,0
Осадки западного склона и котловины (терригенные)							
Заливы полузамкнутые	1—2	30	5	Ил	1,76	0,285	9,0
Авандельта р. Куры	7	50	3	Ил песчанистый и ил	0,68	0,055	6,9
Сублитораль	15—40	100	38	То же	0,72	0,050	5,8
Внешний шельф	70—78	140	8	Ил глинистый, реже ил	0,97	0,084	6,6
Материковый склон (верхняя часть)	130—240	150	25	Ил глинистый, изредка ил	1,67	0,192	8,5
Материковый склон (нижняя часть)	380—580	150	18	Ил глинистый	2,34	0,275	8,1
Котловина	750—965	150	39	То же	2,38	0,211	9,1

* Средние значения вычислены для образцов из всех интервалов разреза, в связи с чем указана общая длина отобранных колонок осадков.

** Битумный коэффициент выражен в процентах углерода бензольного битума (по данным элементарного анализа) к общему органическому углероду.



Фиг. 1. Сравнительная характеристика компонентов органического вещества карбонатных и терригенных фаций современных отложений Южного Каспия (по средним данным)

1 — карбонатность осадков, %; 2 — легкогидролизуемые компоненты, % в органическом веществе; 3 — C:N в осадке; 4 — N:C в битуме; 5 — ароматические углеводороды; % от суммы углеводов

щенностью водородом, о чем позволяет судить увеличение атомарного отношения водорода к углероду (фиг. 1). Углеводороды представлены главным образом нафтенно-метановой фракцией (на 92—93%). На фиг. 1 видно, что по направлению с запада на восток, от области терригенного к области карбонатного осадконакопления, в составе углеводородов заметно уменьшается содержание ароматической фракции.

В то же время нафтенно-метановые углеводороды карбонатных осадков характеризуются пониженным средним молекулярным весом по сравнению с таковым для аналогичной фракции углеводородов терригенных отложений (табл. 3). Эмпирические формулы нафтенно-метановых углеводородов карбонатных осадков свидетельствуют об их более простой структуре (возможно, о меньшем количестве полициклических нафенов и преобладании неконденсированных колец).

Из факторов, определяющих характер распределения битумов в древних карбонатных породах, немаловажную роль должны играть их слабая адсорбционная способность по сравнению с глинами и особенности состава самого битума, унаследовавшего, по-видимому, некоторые основные черты битумов исходного органического материала. Последнее представляется тем более вероятным, что вряд ли следует ожидать прочной связи битумов и других компонентов органического вещества с малоактивной поверхностью частиц карбонатов. Процессы же образования и заполнения свободных пространств — пор, капилляров, микротрещин и т. п. — углеводородами и остальными подвижными компонентами происходили со стадии диагенеза. Надо полагать, что битумы нефтепроизводящих карбонатных пород древних бассейнов могут отличаться от битумов глинистых терригенных пород более легким маслянистым типом вследствие обогащения углеводородами, первичными и вновь образующимися на разных стадиях литогенеза (Gehman, 1962).

Действительно, исследования под люминесцентным и поляризационным микроскопами показали в составе битумов карбонатных пород явное преобладание маслянистых компонентов, в то время как в терриген-

**Содержание углеводов, выделенных из бензольных битумов, в осадках
разных морских фаций**

Фация	Интервал колонки, см	Число об- разцов	Углеводы, % в осадке от—до среднее
Карбонатные осадки			
Залив полузамкнутый	0—25 и 25—45	2	0,0285—0,0388 0,0337
Залив открытого типа	Весь разрез	4	0,0032—0,0111 0,0072
Прибрежное мелководье	0—20	2	0,0056—0,0129 0,0093
Сублитораль	Весь разрез	13	0,0010—0,0130 0,0045
Переходная область от шельфа к материковому склону	То же	15	0,0020—0,0090 0,0063
Материковый склон (нижняя часть)	»	10	0,0051—0,0240 0,0109
Терригенные осадки			
Сублитораль	0—50	8	0,0041—0,0170 0,0093
Внешний шельф	Весь разрез до 90 см	3	0,0063—0,0068 0,0068
Материковый склон (верхняя часть)	Весь разрез	19	0,0068—0,0680 0,0131
Материковый склон (нижняя часть)	То же	5	0,0064—0,0144 0,0109
Котловина	»	23	0,0057—0,0142 0,0094

Примечание. Для фаций длина колонок (весь разрез), глубина моря и литологический тип осадков приведены в табл. 1.

ных породах, в особенности глинистых их разностях, состав битумов более разнообразен, преимущественно смолисто-асфальтеновый и асфальтеновый.

Карбонатные породы широко развиты в разрезе меловых отложений юго-восточного Кавказа. Мощность их, по данным бурения, достигает местами (Ялама-Худатская зона Прикаспийско-Кубинской области), нескольких сотен метров. Представлены они преимущественно мергелями и известняками. Породы эти крепкие, внизу (C_{r1}) темные, вверху (C_{r2}) обычно светлые. Среди известняков встречаются все их генетические типы: обломочные, органогенные и хемогенные. Особенно широко развиты глинисто-карбонатные и терригенно-карбонатные породы.

Подобное разнообразие состава этих образований — одна из характерных черт мезозойских отложений юго-восточного Кавказа и связана с непостоянством условий бассейна, в котором они формировались. Приведем краткую характеристику некоторых разновидностей этих известняков, которые в первом приближении могут рассматриваться как возможные генетические аналоги определенных фаций современных осадков Каспийского моря.

Биоморфно-детритусовые известняки — светлые, с серым, бурым и желтоватым оттенками. Крупнодетритовые их разности состоят из целых раковин и неокатанных, реже слабоокатанных их обломков. Раковины заполнены средне-мелкозернистым кальцитом, реже пиритом, глауконитом.

Средние значения молекулярного веса нафтенно-метановых фракций углеводородов бензолных битумов (для типичных образцов осадков разных морских фаций)

Фация	Число образцов	Интервалы колонок, см	Карбонатность осадков, %	Свойства нафтенно-метановых углеводородов	
				молекулярный вес	эмпирические формулы
Терригенные осадки					
Сублитораль	8	0—20; 20—50	10—15	357	от $C_n H_{2n-4}$
Материковый склон (верхняя часть)	9	0—20; 20—45; 60—90; 90—130	22	345	
Материковый склон (нижняя часть)	5	0—25; 25—50; 50—75; 125—150	23	278	
Котловина	12	Весь разрез от 0 до 150 (по 25)	34	235	до $C_n H_{2n-3,2}$
Карбонатные осадки					
Материковый склон (нижняя часть)	7	0—25; 25—50; 75—100; 100—125; 125—150	58	191	от $C_n H_{2n-2,5}$
Переходная область от шельфа к материковому склону	6	Весь разрез до 140 (по 20—25)	72	166	до $C_n H_{2n-1}$

Примечание. Для соответствующих фаций глубина моря и литологический тип осадков приведены в табл. 1.

Встречается терригенный материал в виде угловатых зерен кварца, полевых шпатов, а также хлорита, магнетита и других минералов. Цемент — в основном средне-мелкозернистый кальцит. Формирование этих известняков связано со скоплением (и последующей сортировкой) детрита в условиях повышенной гидродинамической активности.

Обломочные известняки — серые и бурые породы, состоящие преимущественно из окатанных и полуокатанных обломков карбонатных пород. Встречаются обломки глинистых пород и фауны, оолиты, зерна кварца, полевых шпатов, глауконита, пирита и других минералов. Структура обломочная, реже органогенно-обломочная, псаммитовая. Цемент — средне-мелкозернистый кальцит. Эти известняки образовались в прибрежной части бассейна в результате размыва и переотложения известняков, существовавших ранее.

Песчаные, алевритовые, глинистые известняки и мергели — представители смешанных терригенно-карбонатных и глинисто-карбонатных пород. Они составляют значительную часть разрезов.

Песчаные и алевритовые известняки светло-серые и зеленовато-серые с буроватым и желтоватым оттенками. Сложены тонкозернистой карбонатной массой (25—50%) и терригенным (псаммитовым в песчаных и алевритовых в алевритовых известняках) материалом. Последний состоит из угловатых, реже полуокатанных зерен кварца, полевых шпатов, а также обломков карбонатных, глинистых и кремнистых пород. Встречается мусковит, хлорит, глауконит, пирит, обломки фауны фораминифер, оолиты. Тип цементации базальный, реже контактный и заполнения пор. Структура неравномернозернистая, псаммитовая, алевритовая и алевропсаммитовая. Песчаные и алевритовые известняки, в целом очень сходные между собой по внешним признакам, отличаются размером слагающих их минеральных зерен. Образование этих пород связано с приносом в бассейн седиментации обломочного материала. Распределяясь по законам механической дифференциации, песчаный материал этих пород обыч-

но отлагался там же, где органогенный детрит, а алевроитовый — на участках, где оседают мелкий детрит и шлам, т. е. обычно ниже «иловой линии» (Хворова, 1958).

Глинистые известняки — одни из самых распространенных разновидностей смешанных (глинисто-карбонатных) пород в мезозойских отложениях юго-восточного Кавказа. В верхнем мелу это обычно серые и светло-серые с буроватым и зеленоватым оттенками или шоколадно-бурые плитчатые и пятнисто-полосчатые породы. В нижнем мелу преобладают толстослоистые разности зеленовато-серого цвета. Глинистые известняки сложены микрозернистым ($<0,01$ мм) кальцитом ($>70\%$) и глинистым материалом (5—30%) с примесью, иногда значительной, остатков фауны фораминифер, радиолярий, кальцисфер и др. Встречается обломочный материал — алевроитовые зерна кварца, полевых шпатов, реже мусковита, хлорита и других минералов. Структура пелитоморфная.

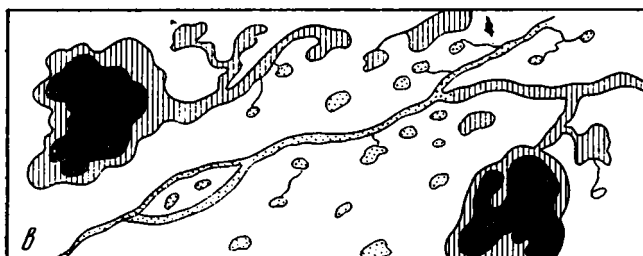
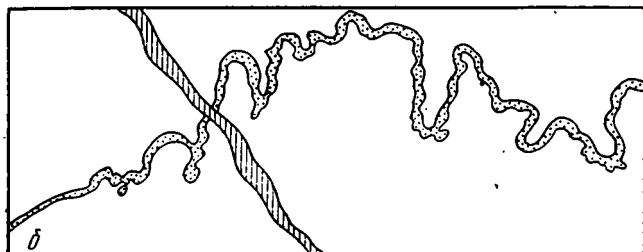
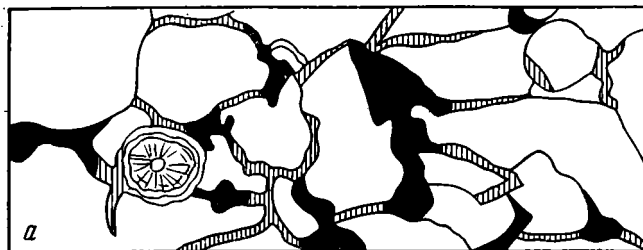
Обычно глинистые известняки чередуются с мергелями (CaCO_3 —50—75%; глинистый материал—25—50%) и в ряде разрезов верхнего мела Прикаспийско-Кубинской области слагают толщу мощностью в несколько сотен метров. Образование этих пород происходило, по-видимому, за счет совместного осаждения принесенного глинистого материала и микрозернистого кальцита как в отмелях — сравнительно тихих участках периферических частей бассейна, так и во внутренней его части. Не исключено, что в эту группу могут попасть представители трудно отличимых от них известняков хемогенного или скрытобиогенного происхождения: микрозернистые, скрытокристаллические. Последние, как правило, лишены фауны и характеризуются прожилками и крупными кристаллами кальцита.

Содержание органического вещества и битуминозных компонентов в известняках определяется их типом. Наиболее обогащены органикой глинистые известняки ($C_{орг}$ —0,95, хлороформенный битум А—0,004%); далее идут биоморфно-детритусовые (0,34 и 0,002%), песчано-алевритовые (0,25 и 0,002%) и, наконец, обломочные (0,06 и 0,001%).

Форма залегания битума в карбонатных породах весьма разнообразна: он встречается в равномерно рассеянном виде, в виде заполнителя трещин, стилолитов, пор, каверн, линз и прожилок, каемок вокруг обломочных зерен, в межзерновых пространствах, текстурных швах и т. д.

Цвет битума коричневый, светло-коричневый и желтый. Темный битум дает в шлифовках под ультрафиолетовыми лучами желтые, а светлый — голубовато-белые цвета люминесценции. Преимущественно встречается равномерно-рассеянный битум, который под люминесцентным микроскопом образует голубовато-серое свечение шлифа. На таком голубовато-сером фоне зачастую наблюдаются диффузно-рассеянные точки: голубые — легкого маслянистого, желтые — маслянистого и желтовато-коричневые — смолистого битумов. Часты случаи, когда битумом желтого цвета прокрашивается в виде пятен почти вся исследуемая порода. Особенно характерен желтый битум для тонкозернистых известняков, причем интенсивность окраски шлифа сильнее в более дисперсных его участках. В некоторых случаях легкий битум заполняет пространство между зернами пирита и органическими остатками.

В трещиноватых известняках и известняках со стилолитами, порами и кавернами распределение и состав битума имеет некоторые особенности. Состав битума в трещинах и стилолитах чаще всего легкий и маслянистый, реже смолистый и асфальтовый. Легкий битум обычно заполняет трещины, а более тяжелый окаймляет их. В стилолитах также встречается легкий битум в виде точечных включений. Заполнение битумом трещин обычно находится в зависимости от их ширины и чаще всего наблюдается в микротрещинах. При этом в самых тонких трещинах битум обычно светлее, чем в более раскрытых (фиг. 2, а). Часто наблюдается совместное заполнение трещин битумом, кальцитом и пиритом, причем



Фиг. 2. Характер и распределение битума в карбонатных меловых отложениях юго-восточного Кавказа (зарисовки шлифов)

a — изменение характера битума в известняке в зависимости от ширины (раскрытости) трещин; *b* — изменение характера битума в стилолите и пересекающей его трещине в мергеле; *v* — распределение битума различного состава в микротрещинах и других пустотах в известняке; битум: 1 — смолисто-асфальтеновый; 2 — маслянистый; 3 — легкий маслянистый

располагается он по краям трещины, либо заполняет среднюю ее часть, уже залеченную каким-либо другим материалом.

Наблюдаются случаи, когда трещины заполнены алевритовым материалом, состоящим из зерен кварца, полевых шпатов и обломков пород, сцементированных глинисто-известковым веществом. Характерно заполнение канальцев между этими зернами смолистым битумом, что свидетельствует о перераспределении битума внутри породы и его первичной миграции.

Наибольшая сохранность битума в стилолитах (как и в трещинах) отмечается в самых тонких (сутурных) швах, а наименьшая — в более раскрытых. Иногда битумом заполнены также расположенные поблизости от стилолитов и связанные с ними линзообразные поры. Битум в них светлее, чем в стилолитах. Не исключена возможность, что легкий битум поступал в эти поры из стилолита.

В порах и кавернах битум встречается сравнительно редко. Пустоты эти почти всегда изолированы друг от друга и, по-видимому, не могут рассматриваться как пути миграции нефти и газа. Вместе с тем наличие битума в таких пустотах представляет интерес, указывая на аутигенное его образование. Иногда в пределах одной и той же породы (шлифа) развиты и сутурные швы и трещины, причем первые заполнены желтым битумом, а окраска битума в трещинах значительно темнее. Это говорит, вероятно, о том, что битум в трещине более ранний, менее легкий, чем в стилолите. Возможно, стилолитовый битум вторичный по отношению к трещинному (фиг. 2, б). Значительно реже присутствует битум в пустотах некоторых текстур, характерных для глинисто-карбонатных пород,

например текстуры «конус в конус», в которой битум располагается обычно в контактах между кальцитово- и глинисто-известковой массами отдельных конусов.

В ряде случаев наблюдаются легкие компоненты битума в микропустотах при отсутствии более тяжелых его разновидностей. Однако и при наличии всей гаммы оттенков свечения битума от коричневого до голубового в микропустоты проникают наиболее легкие его компоненты (фиг. 2, в)

Таким образом, фактический материал, основанный на микроскопическом изучении шлифов и пришлифовок, позволяет в ряде случаев с очевидностью наблюдать проникновение наиболее мобильной части битума в различные микропустоты породы.

Проведенные исследования карбонатных отложений современного Каспия и мезозоя юго-восточного Кавказа дают возможность выявить сходные черты некоторых особенностей их формирования и распределения в них органического вещества. Допуская, что осадки Каспийского моря являются в какой-то степени современными аналогами древних нефтепроизводящих фаций, сравним их битуминологические характеристики.

Содержание компонентов органического вещества в современных осадках и древних карбонатных породах изменяется в определенной последовательности. Максимальная концентрация органического углерода и битума отмечается в современных пелитоморфных илах и их древних аналогах — глинистых известняках, образование которых связано с отнесительно глубоководными частями бассейна и спокойными участками мелководья (заливы, лагуны и др.).

Несколько ниже содержание органики в иле и песчаном иле и соответственно в алевритовых и песчаных известняках, формирующихся в менее глубоководных частях бассейна с более активным гидродинамическим режимом.

Наименьшей концентрацией органического углерода и битума характеризуются карбонатные пески, а в древних отложениях — обломочные известняки, генетически связанные с прибрежными мелководными зонами открытого моря. При этом в древних отложениях особо выделяется группа биоморфно-детритусовых известняков, которая, как ракуша с песком в современном Каспии, содержит относительно повышенное количество органического вещества.

Выводы. 1. В карбонатных осадках замкнутых седиментационных бассейнов типа Каспийского моря имеет место новообразование битумов и углеводородов. Этот процесс охватывает как мелководные, так и глубоководные фации области современного карбонатного осадконакопления. По аналогии представляется вероятным, что образование нефтепроизводящих карбонатных отложений в древних бассейнах не ограничивалось мелководными участками, а происходило (до известного предела) и в более глубоководных их частях.

2. В соответствии с особенностями формирования карбонатных отложений концентрация содержащегося в них органического вещества и битуминозных компонентов уменьшается в ряду: пелитоморфный ил (глинистые известняки) → ракуша с песком (биоморфно-детритусовые известняки) → ил и песчаный ил (алевритовые и песчаные известняки) → карбонатные пески (обломочные известняки).

3. Особенность органического вещества современных карбонатных осадков — более подвижный, легкий характер битумов и углеводородов по сравнению с таковыми из терригенных отложений. Те же черты различий наблюдаются в карбонатных и терригенных породах мезозойских отложений юго-восточного Кавказа.

4. Установлено проникновение наиболее мобильной части битума в некоторые разновидности пустот, что свидетельствует о первичной миграции битумов по микротрещинам и стилолитам.

5. Отмеченные черты сходства в характере количественного распре-

ления и качественного состава битумов молодых и древних карбонатных отложений позволяют предположить, что процесс первичной миграции подвижных компонентов органического вещества с заполнением различного рода пустот начинается на ранних стадиях литогенеза.

ЛИТЕРАТУРА

- Али-Заде А. А., Алиханов Э. Н., Шойхет П. А. Исследование условий преобразования органического вещества в современных осадках Южного Каспия (в аспекте происхождения нефти). М., «Недра», 1967.
- Али-Заде А. А., Шойхет П. А. Битумообразование и генерация углеводородов в современных осадках южной части Каспийского моря.— МГК, XXIII сессия. Доклады советских геологов, «Генезис и классификация осадочных пород». М., «Наука», 1968.
- Али-Заде А. А., Вебер В. В., Шойхет П. А. Сравнительная геохимическая характеристика органического вещества современных осадков западного и восточного склона Южно-Каспийской впадины.— В сб.: Химические ресурсы морей и океанов. Тр. океаногр. комиссии АН СССР. М., «Наука», 1970.
- Бруевич С. В. Изменение климата и уровня Каспийского моря за последние тысячелетия по химическим данным.— Тр. Гос. океаногр. ин-та, вып. 4 (16). Гидрометеопиздат. М.— Л., 1948.
- Бруевич С. В., Виноградова Е. Г. Осадконакопление в Каспийском море.— Тр. Ин-та океанол., М., т. III, 1949.
- Вебер В. В., Гинзбург-Карагичева Т. Л., Глебовская Е. А., Горская А. И., Захаров А. А., Манучарова Е. А., Мехтиева В. Л., Ромм И. И., Савич В. Г., Тандыкина Н. Н., Фокина Н. И., Юркевич И. А. Накопление и преобразование органического вещества в современных морских осадках. М. Гостехиздат, 1956.
- Кленова М. В. Геология моря. М., Учпедгиз, 1948.
- Псаломщикова К. И. Схема определения группового состава масляной фракции битумов методом адсорбционной хроматографии.— Тр. ВНИГРИ, М., вып. 174. Геохим. сб., № 7, 1961.
- Руководство по анализу битумов и рассеянного органического вещества горных пород.— Тр. ВНИГНИ. Л., 1966.
- Хворова И. В. Атлас карбонатных пород среднего и верхнего карбона Русской платформы. М., Изд-во АН СССР, 1958.
- Gehtan H. M. Geoch. et Cosmoch. Acta, vol. 26, pp. 885—897, 1962.

Дата поступления
2.X.1970

УДК 551.311.23:552.578.3

О ПРИРОДЕ ПРОЦЕССА ВЫВЕТРИВАНИЯ ПИРИТОНОСНЫХ ГЛИНИСТЫХ СЛАНЦЕВ

М. Н. АЛЬТГАУЗЕН, Э. Г. КУЗНЕЦОВА

Показано, что в зонах выветривания пиритоносные сланцы подвергаются окислительным процессам, которые являются в основном процессами микробиологического окисления. В результате этих процессов из сланца выносятся различные элементы.

Определены показатели выноса железа, серы, фосфора, урана, молибдена, ванадия. Высказаны соображения о важной роли микроорганизмов в процессах выноса различных элементов из пиритоносных глинистых сланцев и создании предпосылок для образования различных экзогенных месторождений. Предлагается использование результатов исследования для разработки бактериальных методов выщелачивания.

Пиритоносные глинистые сланцы с повышенным содержанием органического вещества наиболее развиты в отложениях нижнего палеозоя. В некоторых районах они представляют собой переслаивание аргиллитов и алевролитов. Обычно это темно-серые, иногда почти черные породы с различными текстурами (однородные, тонкослоистые, линзовиднослоистые). Они содержат конкреции антраконита, линзы и прослои белых кремней с остатками организмов, разнообразными конкрециями пирита, фосфатные оолиты и характеризуются повышенными концентрациями фосфора, молибдена, урана, ванадия. Основную массу сланцев составляет глинистое вещество, представленное в основном гидрослюдами. В подчиненном количестве присутствует алевролитовый материал.

Особенности химического состава сланцев — высокое содержание K_2O — 4,5—7,2%; SiO_2 — 50—53%, Al_2O_3 — 9,0—13%. Обращают на себя внимание высокие содержания серы (до 5,5%), несколько повышенные содержания P_2O_5 (0,25—1,0%), органического вещества (7,0—15,0%), молибдена (0,05%), ванадия (0,1%), урана (0,01—0,03%), никеля (0,02%) и в отдельных случаях бария (до 0,08%), цинка (до 0,07%). Отмечаются относительно высокие содержания азота (0,4%), связанного с органическим веществом. Всего в сланце обнаружено свыше 40 элементов, в том числе V, Mo, U, Zn, Pb, Ni, Cu в количествах 0,01—0,05%, а He, Be, B, Cl, Cr, Co, Ga, As, Sr, Y, Zr, Ag, Sn, Sb, La, Hf, Bi, Ra, Ac, Ce, Gd, Th менее 0,01%.

В состав сланца входят терригенные минералы: кварц, полевой шпат, слюда, хлорит, турмалин, циркон и др.; органогенные образования: дисперсное органическое вещество и остатки организмов; раннедиагенетические минералы: оолиты и чешуйки фосфата кальция, глауконит, тонкодисперсный пирит, новообразованные полевые шпаты и слюдки; позднедиагенетические минералы: конкреции пирита и антраконита, настуран, урановая чернь, молибденит, галенит, сфалерит, барит. Среди углеродсодержащих компонентов сланца резко обособляются две группы: карбонаты и черное органическое вещество.

Карбонатный углерод представлен главным образом конкреционными образованиями, которые состоят из кальцита и доломита, углекислого железа и марганца и распределены в сланце неравномерно в отличие от углерода черного органического вещества. Увеличение карбонатного углерода наблюдается при уменьшении углерода органического, что свидетельствует об образовании первого за счет окисления второго.

Подобные сланцы встречены почти на всех континентах и являются весьма распространенным типом концентрации урана, молибдена, ванадия и многих других элементов в осадочных толщах. В геосинклинальных областях сланцы в различной степени метаморфизованы, на платформах — лишь литифицированы.

Мы изучали неметаморфизованные сланцы, в которых распределение повышенных концентраций ряда элементов зависит от типа пород (различные аргиллиты и алевролиты), характеризующихся специфическими ассоциациями. Выделяются следующие основные ассоциации.

1. «Глауконит-фосфатная», отличающаяся обилием в породе (преимущественно в алевролитах) фосфатных оолитов, со сравнительно невысоким содержанием органического вещества, почти полным отсутствием тонкорассеянного пирита. Содержание молибдена и ванадия пониженное. Уран полностью связан с фосфатными оолитами и содержится в них в количестве 0,1—1,7%.

2. «Настурановая», характеризующаяся повышенными содержаниями молибдена, ванадия и урана. Последний частично представлен диагенетическим настураном, изредка встречается диагенетический молибденит. Основная масса этих трех элементов сосредоточена в дисперсном органическом и силикатном веществе. Фосфаты и глауконит отсутствуют, либо их мало. Характерно обилие тонкорассеянного пирита. Наблюдаются новообразованные полевые шпаты. Эта ассоциация развита в аргиллитах, отличающихся наибольшим содержанием органического вещества и более высокой степенью его окисления.

3. «Слюдковая» выделена по обилию новообразованного серицита. Для аргиллитов с этой ассоциацией характерна меньшая окисленность органического вещества, низкие содержания сульфидов, фосфатов, урана, молибдена, ванадия.

В коренном залегании в обнажениях сланцы подвергаются незначительному выветриванию, так как это водонепроницаемая порода. Интенсивно разрушаются лишь элювиальные обломки, а также сланцы после выемки их из горных выработок на дневную поверхность. В этом случае органическое вещество и пирит окисляются, появляются гидроокислы железа и марганца, ярозит, а также изредка смитсонит, конинкит, вивинит, отенит, торбернит, сульфодифосфат алюминия, мелантерит, эпсомит. Состав этих минералов и приуроченность к трещинам пород позволяют считать их продуктами выветривания.

Выветривание сланцев сопровождается частичным выносом Fe, C, Ca, а из добытого сланца, кроме того, U, V, K, P (табл. 1). В зоне выветривания несколько увеличивается содержание сульфатной серы за счет окисления пирита.

Под влиянием сернокислых растворов, образующихся при окислении серы, карбонаты и фосфаты кальция частично, а иногда полностью разрушаются с образованием гипса, а CO_2 переходит в раствор и содержание ее в выветрелых сланцах по сравнению с таковым в свежих уменьшается. Органическое вещество также окисляется, о чем свидетельствуют уменьшение общего его содержания в сланце и соотношение в нем дегтя и газа (табл. 2).

Указанные изменения значительно усиливаются, если куски сланца остаются на дневной поверхности длительное время. За 2—3 года они превращаются в дресву, происходит почти полное окисление сульфидов,

Содержание некоторых элементов в образцах невыветрелых, выветрелых в целике и лежах

Элемент	Ныветрелый в коренном залегании			Из зоны выветривания в коренном залегании			Лежалый после выемки
Fe	6,03	6,2	6,08	5,46	5,32	5,08	5,19
S _{общ}	5,05	5,65	5,08	2,65	3,4	2,73	2,98
SO ₃	1,83	1,76	1,84	2,6	2,02	5,9	4,75
CO ₂	2,44	1,52	1,09	0,84	0,64	0,7	0,41
H ₂ O ⁺	6,64	6,76	5,89	7,46	7,56	8,87	9,61
Al	4,84	4,92	4,5	4,87	4,97	4,29	4,76
Ca	2,99	2,54	2,01	0,99	1,21	2,54	2,12
K	4,53	4,43	4,15	4,68	4,98	2,4	4,23
P	0,52	0,52	0,46	0,5	0,49	0,28	0,49
U	0,036	0,033	0,029	0,03	0,032	0,017	0,025
Mo	0,05	0,05	0,04	0,042	0,05	0,04	0,04
V	0,084	0,112	0,095	0,123	0,073	0,084	0,078
Ni	0,022	0,016	0,022	0,02	0,028	0,03	0,026
O (по рас- чету)	40,9	40,6	41,8	44,7	43,4	43,6	44,5

разрушение карбонатов и гидратация органического вещества. Молибден, уран и ванадий при этом частично выщелачиваются.

Поскольку описываемые сланцы характеризуются высоким содержанием пирита, а в разрушении последнего, как известно, существенную роль играют микроорганизмы, было проведено микробиологическое исследование на одном из участков, где сланцы выходят на поверхность.

Таблица 2

Содержание органического вещества (О.В.) и степень его окисленности (%) по соотношению в нем дегтя и газа (Д:Г) из разных участков в зависимости от близости эрозийной поверхности

Место отбора проб	Участки					
	1		2		3	4
	О.В.	Д:Г.	О.В.	Д:Г.	О.В.	О.В.
Не более нескольких метров от поверхности	7,2	0,24	11,4	0,24	9,4	7,1
Десятки и сотни метров ниже зоны выветривания	12,9	0,46	18,9	0,49	9,6	13,7

В настоящее время имеется достаточно данных, свидетельствующих об активном участии микроорганизмов в геологических процессах зоны гипергенеза (Кузнецов и др., 1962; Илялетдинов, 1966). Некоторые из этих процессов протекают настолько интенсивно, что используются в практических целях. Одним из них является окисление сульфидных минералов тионовыми бактериями, сопровождающееся выносом из пород различных элементов (Каравайко, 1970; Кузнецова, 1970).

Поскольку при выветривании сланцев основные изменения касаются соединений серы и железа и содержание пирита в сланце достигает 10—12%, микробиологические исследования были направлены на выявление тионовых бактерий *Thiobacillus ferrooxidans*, окисляющих в природе пирит и другие сульфиды, и установление их роли в окислительных процессах, которым подвергается сланец на дневной поверхности.

Были осуществлены микробиологическое опробование сланца свежего, лежалого на поверхности и в старых забоях и лабораторное моделирование процессов выветривания. Микробиологическое опробование образцов указанного сланца заключалось в выявлении в них тионовых бактерий *Thiobacillus ferrooxidans* путем посева на среду Летена (Leathen et al., 1951).

Свежие сланцы отбирались следующим образом. Куски только что добытого сланца размером 50—100 мм стерилизовались с поверхности путем погружения их в спирт с последующим выжиганием последнего. Предварительно было установлено, что при осуществлении этой операции прогревания внутренних частей куска сланца не происходит. Простерилизованный таким способом образец сланца переносился в стерильную ступку, помещенную в стерильный марлевый мешочек с ватной прокладкой. Стерилизация мешочка со ступкой и пестиком, завернутых в бумагу, проводилась сухим жаром. В ступке, изолированной от окружающего воздуха, образец сланца измельчался, а затем часть образца переносилась в среду Летена стерильным шпателем. Одновременно проводился посев на чашки Петри с мясо-пептонным агаром.

Образцы лежалого сланца отбирались в стерильную посуду и измельчались в стерильной ступке, чтобы избежать соприкосновения их с лабораторным воздухом, а затем засеивались на среду Летена.

В старых забоях образцы сланца отбирались с участков, покрытых гидроокисью железа и свидетельствующих об идущем здесь процессе окисления. Подсчет бактерий в сланце проводили с использованием метода предельных разведений (Кузнецов, Романенко, 1963).

Лабораторные опыты имели цель установить степень участия *Th. ferrooxidans* в окислении пирита сланца и выносе из него урана, молибдена, ванадия, фосфора. Они проводились в перколяторах, в которых сланец периодически (один раз в неделю) орошался водой и постоянно аэрировался воздухом, и осуществлялись со свежим (невыветрелым) сланцем, раздробленным до зерен ~3 мм. В каждый перколятор загружалось 1—1,5 кг сланца. Опыты проводились в присутствии бактерий и в стерильных условиях.

В бактериальном варианте свежий сланец перед загрузкой в перколятор смешивался с лежалым. Последний служил источником микроорганизмов, его добавляли в количестве 10% от веса свежего сланца. В других опытах вместо лежалого сланца использовалась накопительная культура бактерий *Th. ferrooxidans*. Бактерии отделялись от культуральной жидкости на центрифуге, а затем в виде водной суспензии вносились в сланец при увлажнении его перед загрузкой в перколятор. Для увлажнения использовалась водопроводная вода. Соотношение твердого к жидкому (Т : Ж) составляло 5 : 1. В результате сланец равномерно увлажнялся, сохраняя сыпучее состояние.

Как показали опыты, загрузка перколятора увлажненным сыпучим сланцем лучше обеспечивала необходимую равномерность аэрации и циркуляции растворов орошения. Аэрация осуществлялась путем засасывания воздуха в перколяторы с помощью водоструйного насоса.

Для проведения опытов без бактерий перколяторы после загрузки сланца стерилизовались в автоклаве при давлении пара в 1 атм в течение 1 час. Орошение сланца осуществляли стерильной водой, а аэрацию — стерильным воздухом. Стерилизацию воздуха проводили путем пропускания его перед поступлением в перколяторы через ватный фильтр, 10%-ную серную кислоту и стерильную воду (для увлажнения воздуха и улавливания паров серной кислоты). Но, несмотря на принятые меры по стерилизации воздуха, в длительных опытах не уда-

дось в течение всего периода исследования сохранить сланец в стерильном состоянии. Время от времени начиналось развитие бактерий *Th. ferrooxidans*. В связи с этим проводилась повторная стерилизация перколяторов, и опыт продолжался.

Изменения в химическом составе сланца устанавливали путем сравнения содержаний Fe, S, P, U, Mo и V в исходном материале и в твердой и жидкой фазах после окончания каждого опыта. Кроме того, в растворах замерялся pH. Опыты проводились в термостате при 25—27° С.

В одной серии опытов, длившейся восемь месяцев, выветривание сланца осуществлялось в условиях добавления лежалого сланца. Было проведено пять опытов, в двух из которых сланец подвергался стерилизации. В другой серии было проведено три опыта, которые продолжались три месяца. В двух из них вместо лежалого сланца вносилась густая водная суспензия клеток накопительной культуры *Th. ferrooxidans*. В третьем перколяторе в отличие от первых двух сланец содержался в аналогичных, но стерильных условиях.

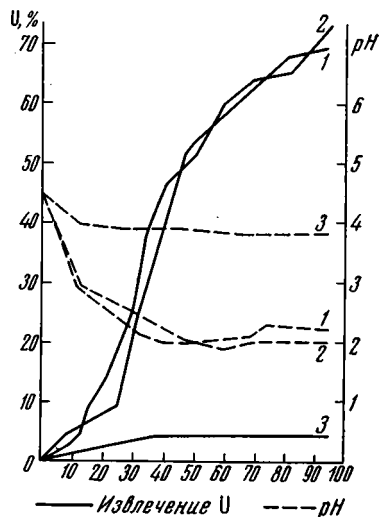
Результаты всех опытов приведены в табл. 3—5 и на фигуре.

Помимо указанных исследований проводилось выявление микроорганизмов, способных расти на органическом веществе сланца, для чего использовали минеральную среду Таусона (1951), которая разливалась тонким слоем в конические колбы. После стерилизации среду засеивали лежалым сланцем, а затем на поверхность ее осторожно насыпали стерильный порошок свежего сланца.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Микробиологическое опробование образцов сланца. В результате этой работы было установлено, что в недрах сланцев стерильно. Обсеменение его микроорганизмами происходит на дневной поверхности. В добытом сланце количество *Th. ferrooxidans* невелико: 1—10 клеток на 1 г породы. При благоприятных условиях эти клетки активно размножаются. Так, в старых мокрых забоях в поверхностном слое сланца, покрытого пятнами гидроокислов железа, *Th. ferrooxidans* 10^4 — 10^5 на 1 г. В лабораторных условиях при орошении и аэрации сланца, когда pH растворов снижается до 2,0, количество указанных бактерий в нем 10^8 — 10^9 на 1 г.

Опыты в перколяторах. В трех параллельных опытах с добавкой лежалого сланца, когда содержимое перколяторов не подвергалось стерилизации, изменения pH растворов и состава сланца по определяемым элементам в процессе выветривания оказались сходными. Аналогичная картина наблюдалась и при проведении двух опытов со стерилизованным сланцем. В связи с этим в табл. 3—5 приведены результаты лишь двух опытов: одного, проводившегося в присутствии микроорганизмов, и другого — стерильного. В табл. 3 приводятся данные по изменению pH растворов за первые четыре месяца, которые показывают, что в опыте с нестерильным сланцем происходит подкисление. Через 45 дней после



Изменение pH раствора в ходе извлечения урана из сланца 1, 2 — в присутствии *Thiobacillus ferrooxidans*; 3 — в стерильных условиях

Таблица 3

Изменение pH растворов при орошении и аэрации сланца

Условия опыта	Продолжительность опыта, дни												
	1	26	35	45	65	71	80	85	95	98	104	114	120
В присутствии микроорганизмов	3,5	3,13	2,75	2,0	1,85	1,85	1,65	1,6	1,7	2,1	1,85	2,0	2,0
Без микроорганизмов	3,5	3,22	3,28	3,05	3,15	3,15	3,0	2,13	3,0	3,22	3,0	3,1	3,0

начала опыта pH раствора снизился с 3,5¹ до 2,0, в последующие 40—50 дней — до 1,7—1,6, а затем повысился до 2,0 и оставался на протяжении всего периода исследования на этом уровне. Понижение pH раствора до 2,0 сопровождалось окрашиванием его в красно-бурый цвет за счет трехвалентного железа.

В стерилизованном сланце картина изменения pH была иной. На протяжении первых 80 дней аэрации и орошения водой растворы оставались бесцветными, pH их был в пределах 3,0—3,5. В последующие пять дней pH раствора снизился до 2,13. Анализ раствора показал наличие в нем бактерий *Th. ferrooxidans*. Перколятор повторно стерилизовался. После промывки сланца стерильной водой pH раствора в последующие пять дней повысился до 3,0 и оставался на этом уровне на протяжении следующего месяца.

Таблица 4

Степень выноса элементов при орошении и аэрации сланца, % к исходному содержанию

Условия опыта	Fe	S	P	U	Mo	V
В присутствии микроорганизмов	53,4	65,0	55,3	82,4	32,0	20,0
Без микроорганизмов	22,9*	34,0*	0,1	25,0*	2,2	6,6

* Вынос элементов обусловлен временным развитием *Th. ferrooxidans* в стерилизованном сланце.

Подкисление растворов сопровождалось выносом из сланца различных элементов. Количество элементов, вынесенное в присутствии микроорганизмов за 260 дней, показано в табл. 4. Определение сульфидной серы (по разнице между серой общей и сульфатной) позволило рассчитать содержание пирита в исходном сланце и после окончания опыта, которое соответственно равно 11,7 и 2,5%.

В контрольных опытах, где сланец подвергался стерилизации, степень выноса элементов была значительно ниже, несмотря на то, что временное развитие бактерий *Th. ferrooxidans*, сопровождающееся снижением pH раствора, привело к растворению некоторой части Fe, S и U.

Сопоставляя степень выноса ряда элементов в бактериальном опыте и стерильных условиях (табл. 4), можно с уверенностью утверждать, что в процессе выветривания сланца существенное, а возможно, решающее значение имеет бактериальное окисление пирита. Растворение и вынос из сланца P, U, Mo, V происходит, по-видимому, под влиянием продуктов этого окисления — серной кислоты и сульфата окиси железа, являющихся, как известно, хорошими растворителями многих соединений указанных элементов.

¹ Относительно низкий исходный pH раствора, равный 3,5, обусловлен, очевидно, добавлением лежалого сланца.

Таблица 5

Степень выноса элементов из сланца по данным анализа растворов в пересчете на % к исходному веществу (а — стерильный опыт, б — с бактериями)

Продолжительность выветривания, дни	Fe *		S		P		U		Mo		V	
	а	б	а	б	а	б	а	б	а	б	а	б
45	1,07	11,4	3,2	12,1	0,1	13,0	2,1	36,0	0	6,6	0,2	1,1
65	н. о.	н. о.	4,6	22,0	0,16	17,6	4,5	50,1	0	20,5	0,34	2,9
95	»	»	6,5	32,2	0,2	30,5	6,7	60,6	0,2	36,0	0,9	6,2
120	2,5	22,6	8,6	40,0	0,2	35,0	9,4	63,0	0,3	42,7	1,7	10,8
147	2,8	27,4	10,1	44,0	0,2	40,0	10,3	65,0	0,34	48,6	2,2	14,6
182	4,3	31,2	13,2	47,5	0,25	41,0	16,0	56,0	0,63	53,2	3,1	15,7
260	6,9	36,3	16,0	60,0	0,25	45,0	17,0	59,4	1,07	60,0	3,3	16,0

* Показатели извлечения железа занижены, так как данных анализа растворов за период 45—95-й день нет.

Анализ растворов, результаты которого представлены в табл. 5, позволил проследить за выносом элементов из сланца во времени. При этом выяснилось, что на протяжении всего опыта интенсивность растворения элементов в бактериальном варианте опытов была неодинаковой.

Наиболее легко растворимыми элементами оказались уран и фосфор. Основная масса их (90% урана и 80% фосфора от общего количества их, растворенного за весь период опыта) была вынесена из сланца в первые три месяца. Надо отметить также, что, исходя из результатов анализа растворов, степень выноса серы, фосфора и урана несколько ниже, а молибдена выше, чем это установлено при анализе сланца. Тем не менее и эти данные свидетельствуют о более интенсивном растворении ряда элементов при наличии в сланце бактерий.

Зависимость интенсивности растворения урана как наиболее подвижного элемента от интенсивности окисления пирита наблюдалась также и в другой серии опытов, в которой вместо лежалого сланца вносились клетки накопительной культуры *Th. ferrooxidans*. Надо отметить, что в стерильном варианте опытов на протяжении всего периода исследования развития *Th. ferrooxidans* не наблюдалось.

Результаты этих опытов представлены на фигуре, из которой следует, что окисление пирита сланца идет только в присутствии *Th. ferrooxidans*.

Через 13 дней pH растворов в этих опытах снизился с 4,5 до 2,9, а через месяц — до 2,0. Как и в предыдущих опытах, растворы при понижении pH становились красно-бурыми. Подкисление и окрашивание растворов сопровождалось растворением урана. За три месяца в одном опыте оно составило 69,2%, а в другом — 73,0%, что близко совпадает с показателями растворения, полученными в первой серии опытов за первые три месяца, и свидетельствует об одинаковом характере изменений в сланце.

В отсутствие бактерий подкисления и окрашивания растворов не наблюдалось, pH их на протяжении всего периода исследования колебался в пределах 4,5—3,8. Растворение урана было низким — 3,8%. По всей вероятности, это — водорастворимая часть урана.

Заканчивая рассмотрение роли тионовых бактерий *Th. ferrooxidans* в разложении вещества сланца, отметим, что внесение этих бактерий в сланец перед началом опыта лишь ускоряет появление кислых растворов, содержащих растворенные металлы, но не проявляется на конечных показателях их растворимости, так как имеющиеся в сланце пер-

воначально немногочисленные клетки, активно размножаясь, быстро достигают своего численного максимума. Подсчеты показали, что к тому моменту, когда pH растворов снижается до 2,0 и начинается активное растворение металлов, количество клеток в сланце составляет 10^8 — 10^9 на 1 г. Аналогичные данные получены при подсчете клеток в сланце и в тех опытах, в которых перед началом вносились бактерии.

Как было отмечено выше, в сланце содержится до 12% органического вещества, с которым связано ~30—35% урана и значительная часть молибдена и ванадия. Переход этих элементов в раствор возможен лишь при окислении и разрушении органического вещества. Бактерии *Th. ferrooxidans* воздействуют только на пирит и другие сульфидные минералы и не оказывают влияния на органическое вещество сланца. В связи с этим в присутствии *Th. ferrooxidans* в раствор переходит только та часть элементов, которая не связана с органическим веществом.

Выше было показано, что в присутствии бактерий основная масса урана (порядка 70%) растворяется в первые три месяца орошения и аэрации сланца. Затем этот процесс замедляется. Повышение степени растворимости урана до 82,4% (табл. 4), которое наблюдалось при увеличении периода орошения и аэрации сланца, было, по всей вероятности, обусловлено разрушением органического вещества и освобождением связанного с ним урана.

Согласно литературным данным, разрушение разнообразных органических веществ в природе идет при активном участии различных микроорганизмов (Алешина, 1938; Таусон, 1951; Кузнецов, 1952; Штурм, 1958; Кузнецов и др., 1962).

Специальных исследований по разрушению органического вещества сланца микроорганизмами в данной работе не проводилось. Но из лежалого сланца было выделено несколько форм плесневых грибов и актиномицетов, способных развиваться на минеральной среде Таусона за счет органического углерода сланца. Выделенные грибы относились к роду *Penicillium*. Среди них были формы, дающие белый мицелий (эта форма гриба преобладала), и формы, мицелий которых при спорообразовании становился серо-зеленым. Некоторые из этих форм на твердой среде выделяли красный пигмент. Актиномицеты представляли собой две формы, одна из которых давала на твердой среде белые кожистые колонии, другая — черные. Через стеклянные стенки перколяторов в бактериальных вариантах опытов можно было видеть гифы грибов, которые пронизывали массу дробленого сланца, образуя на поверхности ее пушистый ореол. По всей вероятности, выделенные грибы и актиномицеты принимают активное участие в разрушении органического вещества сланца в процессе его выветривания. Более детальное изучение культур грибов и актиномицетов и их роли в выветривании сланцев — задача дальнейших исследований.

В заключение отметим, что проведенная работа показала важную роль микроорганизмов, в частности тионовых бактерий *Th. ferrooxidans*, в осуществлении процессов окисления пирита и выноса различных элементов из сланцевых пород. Это наблюдение имеет не только научное, но и практическое значение. Более подробное изучение условий растворения этих элементов может послужить основой для разработки бактериальных методов их извлечения.

ВЫВОДЫ

1. В основе процессов выветривания, которым подвергается сланец при выводе его на дневную поверхность, лежит окисление пирита тионовыми бактериями *Th. ferrooxidans*.

2. Бактериальное окисление пирита, идущее с образованием серной кислоты и сульфата окиси железа, обуславливает растворение Р, U,

Мо, V. Без бактерий окисление пирита и растворение элементов резко снижаются.

3. Повышение степени растворения урана (более 70%) связано, вероятно, с разрушением органического вещества сланца, которое может быть обусловлено жизнедеятельностью различных форм плесневых грибов и актиномицетов.

ЛИТЕРАТУРА

- Алешина В. И. Разрушение хитина бактериями, восстанавливающими сульфаты, и изменение окислительно-восстановительных условий в процессе восстановления сульфатов. Микробиология, 1938, т. 7, вып. 7, стр. 850.
- Иляетдинов А. Н. Биологическая мобилизация минеральных соединений. Алмата, «Наука», 1966.
- Каравайко Г. И. Роль микроорганизмов в выщелачивании цветных и редких металлов из руд. Успехи микробиол., 1970, т. 6, стр. 174.
- Кузнецов С. И. Роль микроорганизмов в круговороте веществ в озерах. М., Изд-во АН СССР, 1952.
- Кузнецов С. И., Иванов М. В., Ляликова Н. Н. Введение в геологическую микробиологию. М., Изд-во АН СССР, 1962.
- Кузнецов С. И., Романенко В. И. Микробиологическое изучение внутренних водоемов (лабораторное руководство). М.—Л., Изд-во АН СССР, 1963.
- Кузнецова Э. Г. Зарубежный опыт применения микробиологических методов для извлечения урана из бедных руд. Успехи микробиол., 1970, т. 6, стр. 153.
- Таусон В. О. Основные положения растительной биоэнергетики. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1951.
- Штурм Л. Д. Исследования по ассимиляции углеводов микроорганизмами (обзор). Микробиология, 1958, т. 27, вып. 6.
- Leathen W. W., McIntyre L. D. a. Braley S. A. A medium for the study of the bacterial oxidation of ferrous iron. Science, 1951, v. 114, No. 2458, p. 280.

Дата поступления
3.VI.1971

УДК 550.4 : 551.311.231 + 551.311.234.574.42

**ПРОЦЕССЫ МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЯ
В КРЕМНИСТО-ИЗВЕСТКОВИСТЫХ ПРОФИЛЯХ
ПОЧВООБРАЗОВАНИЯ И ВЫВЕТРИВАНИЯ ПАЛЕОСАВАННЫ
ВОСТОЧНОГО КАЗАХСТАНА (ВЕРХНИЙ МЕЛ — ПАЛЕОЦЕН)**

Ю. Г. ЦЕХОВСКИЙ, Б. П. ГРАДУСОВ, Н. П. ЧИЖИКОВА

В позднемеловую — палеоценовую эпоху на территории Южного Призайсания в профилях почвообразования и выветривания происходило формирование кремнисто-известковистых корок, преобразование смешанослойных нонтронит-монтмориллонит-бейделлит-гидрослюдистых глинистых минералов (с примесью каолинита и галлуазита) в монтмориллонит. Характеризуемый район располагался на стыке аридной и гумидной зон в переменном-влажном субтропическом климате и ландшафте саванны.

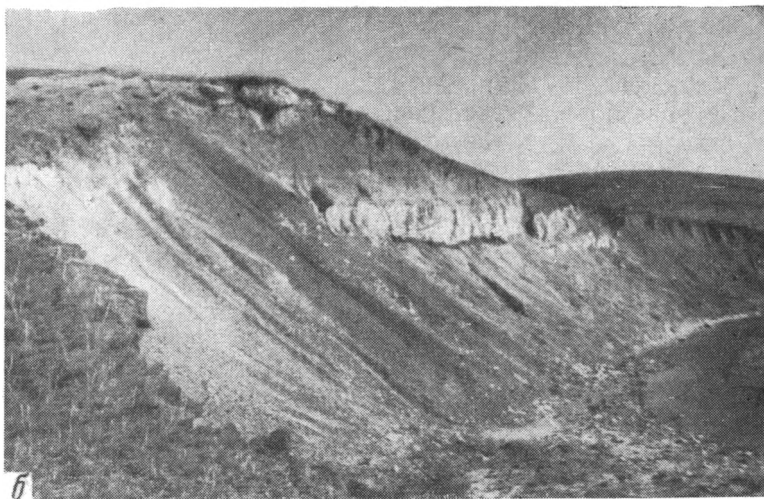
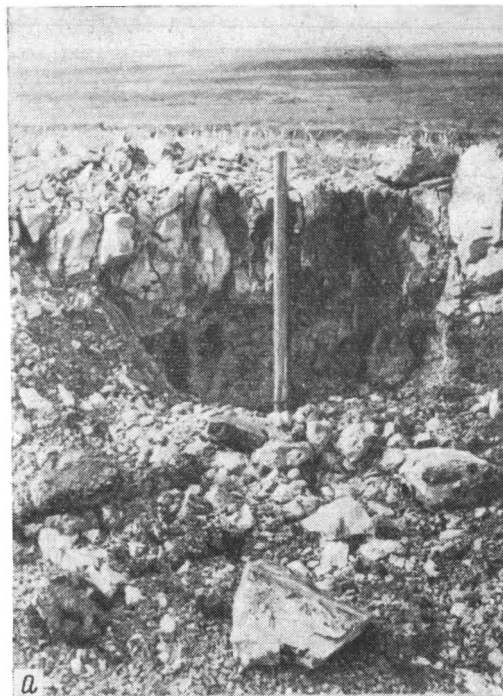
Выходы кремнисто-известковистых осадочных пород (фиг. 1, а, б) и подстилающих их пластов бентонитовых глин обнаружены в континентальных осадках верхнемелового — палеоценового возраста территории Южного Призайсания (южная периферия Алтая) в 1939—1940 гг. геологами Н. Н. Ошурковым и В. Г. Бетехтиной. В 1940—1971 гг. эти породы изучались В. Н. Щербиной, В. С. Ерофеевым, Б. А. Борисовым, Ю. Г. Цеховским, В. К. Яковлевым, М. М. Кравченко и др.

В. С. Ерофеев (1964, 1969) впервые подметил генетическую связь кремнисто-карбонатных и бентонитовых пород с процессами древнего почвообразования и выветривания.

Постановка детальных литолого-фациальных и минералогических исследований позволила нам получить новые данные, подтверждающие вывод о том, что кремнисто-карбонатные породы и подстилающие их залежи монтмориллонитовых глин являются продуктами почвообразования и выветривания, реконструировать палеопроцессы, протекавшие в древних почвенных профилях.

**ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ПОЧВЕННЫХ ПРОФИЛЕЙ
И ВМЕЩАЮЩИХ ИХ ПОРОД**

Окремненные породы Южного Призайсания мы относим вслед за В. С. Ерофеевым (1969) к северозайсанской свите верхнемелового — палеоценового возраста. Они слагают здесь периферийную, самую южную часть континентальной пестроцветной кремнисто-гетит-каолиновой формации. Описание строения, минералогического состава и условий образования этих пестроцветных пород можно найти также в работах В. С. Ерофеева и Ю. Г. Цеховского (1966), В. С. Ерофеева (1969), Ю. Г. Цеховского и В. С. Ерофеева (1969), Ю. Г. Цеховского и А. Л. Дмитрика (1970) и др. Наиболее типичные разрезы характеризуемой формации представлены в пределах Северного Призайсания, Семипалатинского Прииртышья, Южного и Горного Алтая. Отложения северозайсанской свиты формировались в условиях переменного-влажного тропического либо субтропического климата (Ржаникова, 1968); Ерофе-



Фиг. 1. Выходы кремнисто-известковистых выветрелых пород в отложениях северозайсанской свиты Южного Призайсанья
а — обнажение I Жак-Тологай; *б* — обнажение Улькен — Тектурмас

ев, 1969) в ландшафте жаркой саванны (Синицын, 1962; Цеховский, Ерофеев, 1969).

Породы, слагающие разрезы северозайсанской свиты Южного Призайсанья, имеют несколько специфичный минералогический состав и представлены пестроокрашенными глинами каолинового, местами монтмориллонитового, состава с прослоями алевроитов, кварцевых песков, галечников. Мощность пород 50—100 м. Они с размывом залегают на образованиях мезозойской коры выветривания и контактируют через размыв с вышележащими эоценовыми породами зимунайской либо турангинской свит. Формирование этих пород происходило в условиях

пассивного тектонического режима и выровненного рельефа в мелких пролювиальных, пролювиально-озерных, русловых или пойменных фациях. Влияние соседних областей — Центрально-Азиатских сухих саванн — способствовало на юге Восточного Казахстана все большей аридизации переменного-влажного субтропического климата, что начинало сказываться и на облике осадков пестроцветной кремнисто-гетит-каолиновой формации. В ее разрезах на территории Южного Призайсанья среди каолиновых глин, кварцевых песков, алевроитов появляются такырные и солончаковые фации с гипсом, линзы красноцветных либо известковистых пород, прослои монтмориллонитовых глин.

Таким образом, в Южном Призайсанье в позднемиоценовую — раннепалеогеновую эпоху на фоне гумидного парагенеза пород в континентальной пестроцветной кремнисто-гетит-каолиновой формации начинают все более и более отчетливо фиксироваться черты аридного типа литогенеза, выражающиеся в формировании красноцветных сульфатно-кремнисто-монтмориллонитовых толщ.

Особенность строения северозайсанской свиты Восточного Казахстана — многократное появление в ее вертикальных разрезах пород, интенсивно преобразованных процессами почвообразования, гидроморфизма и выветривания (Ерофеев, 1969; Цеховский, Ерофеев, 1969; Цеховский, Дмитрик, 1970), мощностью до 4—6 м, названных горизонтами выветривания. Окремненные почвенные профили встречаются среди них большей частью в тех разрезах свиты, которые имеют сокращенные мощности пород и слагаются главным образом делювиально-пролювиальными, пролювиальными и пролювиально-озерными фациями (древние водоразделы).

В составе полученных здесь спорово-пыльцевых спектров, по данным Л. Н. Ржаниковой (1971), преобладает пыльца травянистых растений. И, напротив, кремнисто-известковистые выветрелые породы отсутствуют в тех участках района, где мощность осадков свиты повышена и более развиты аллювиальные, аллювиально-озерные осадки (древние речные долины). Собранные из осадков данного генезиса отпечатки флоры (Ильинская, 1962, 1963; Романова, 1960) и выделенные спорово-пыльцевые комплексы (Ржаникова, 1968) свидетельствуют о произрастании здесь преимущественно гидрофильной либо водно-озерно-болотной растительности.

Из приведенных на фиг. 2 разрезов погребенных кремнисто-известковистых почвенных профилей Южного Призайсанья видно, что в их строении много общего. Поэтому ниже остановимся на характеристике одного из этих профилей: Улькен — Тектурмас (снизу вверх).

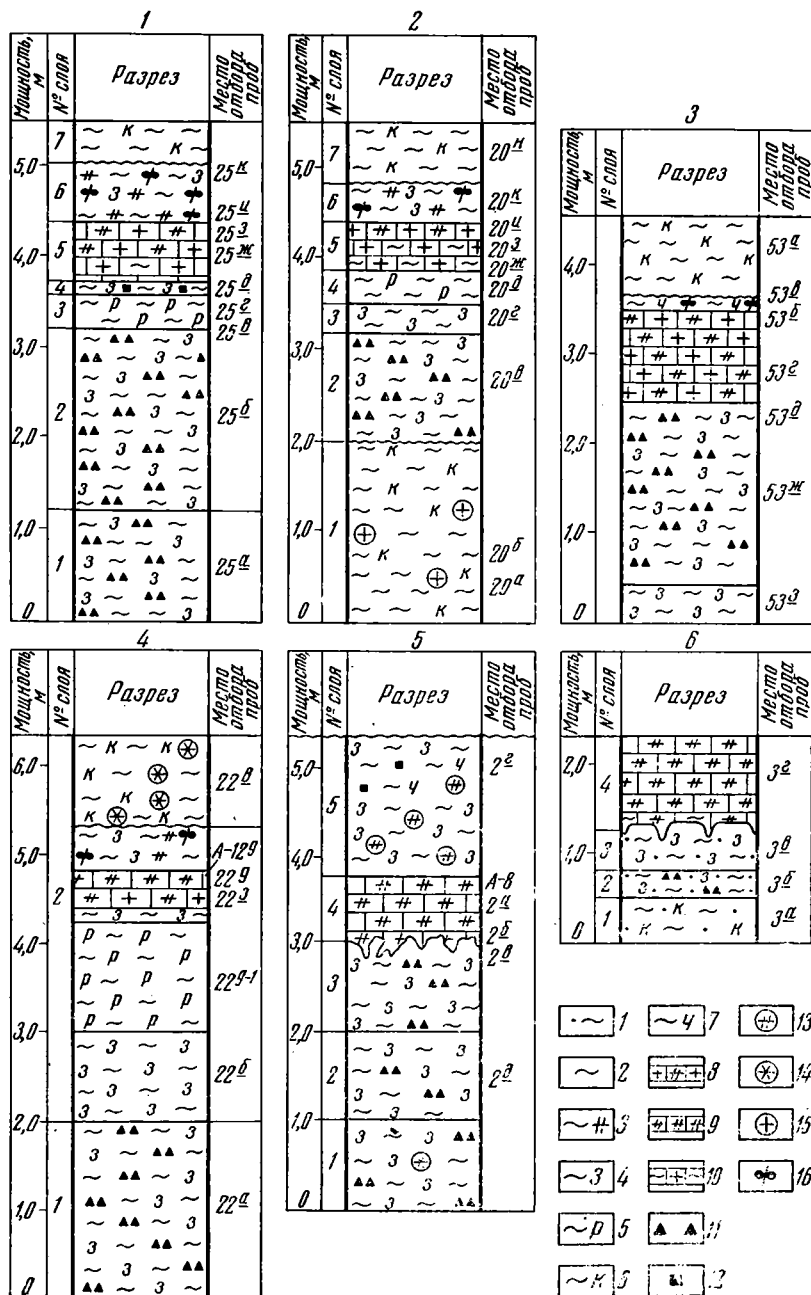
1. В основании залегает пачка плотных зеленых глин с пятнами и линзами ожелезнения, местами окрашенных в красный либо коричневый цвет. Видимая мощность 1, 2 м.

2. Глины светло-зеленые, восковидные, с вертикальными красными и коричневыми пятнами ожелезнения. Переход между слоями 1 и 2 постепенный, контакт неровный. Мощность 2 м.

3. Глины светло-розовые, восковидные, очень вязкие, сильно разбухающие. Контакт между слоями 2 и 3 неровный, переход постепенный. Мощность 0,4 м.

4. Глины темно-зеленые с пятнами омарганцевания, восковидные, местами содержащие известковистые стяжения. Контакт между слоями 3 и 4 неровный, переход постепенный. Мощность 0,2 м.

5. Пласт беловато-серых кремнисто-известковистых пород (фиг. 1, б). В его нижней части преобладает известковисто-глинистый материал, в верхней части содержание аутигенных минералов кремнезема возрастает. Выделения халцедона и опала образуют линзы либо пластовые тела мощностью до 0,2—0,3 м. Переход между слоями 5 и 4 постепенный, контакт неровный. Мощность 0,6 м.



Фиг. 2. Строение кремнисто-известковых профилей выветривания Южного При-
зайсалья

1 — Улькен — Тектурмас, 2 — I Саргамыс, 3 — III Саргамыс, 4 — II Саргамыс, 5 — I
Жак-Тологай; 6 — II Жак-Тологай

Глины: 1 — песчаные, 2 — обычные, 3 — окремненные, 4 — зеленые, 5 — розовые,
6 — красные, 7 — черные; корка: 8 — кремнисто-известковистая, 9 — кремнистая, 10 —
известково-глинистая; пятна: 11 — ожелезнения, 12 — омарганцевания; конкреции:
13 — кремнистые, 14 — гипсовые, 15 — известковые; 16 — скопления фитоцитов в глин

6. Глины зеленовато-серые сильно окремненные, с опалово-халцедоновыми прожилками и конкрециями. Переход между слоями 5 и 6 постепенный, контакт неровный. Мощность 0,8 м.

7. Пачка коричневых песчанистых глин, с размывом залегающих на нижележащих породах, характеризующих собой начало нового седиментационного цикла. Видимая мощность 2 м.

Из описания вышеприведенного профиля и разрезов (фиг. 2) видно, что в строении почвенных профилей много общего и можно выделить три основные зоны. Верхняя — зона наиболее сильно выветрелых пород. Слагается плотной кремнисто-известковой коркой серого либо белого цвета, часто постепенно сменяющейся у кровли плотной окремненной глиной. Мощность — 1—1,5 м. Средняя зона (выветрелых пород) представлена восковидными, сильно разбухающими бентонитовыми глинами, светло-зелеными либо розовыми, иногда содержит вертикально ориентированные пятна ожелезнения, тяготеющие к ее нижней части. Нижняя зона (исходных материнских пород) слагается коричневыми либо зеленовато-серыми глинами с линзами и пятнами ожелезнения.

В пользу принадлежности отмеченных выше кремнисто-известковых слоев к древним почвенным профилям свидетельствует целый ряд фактов.

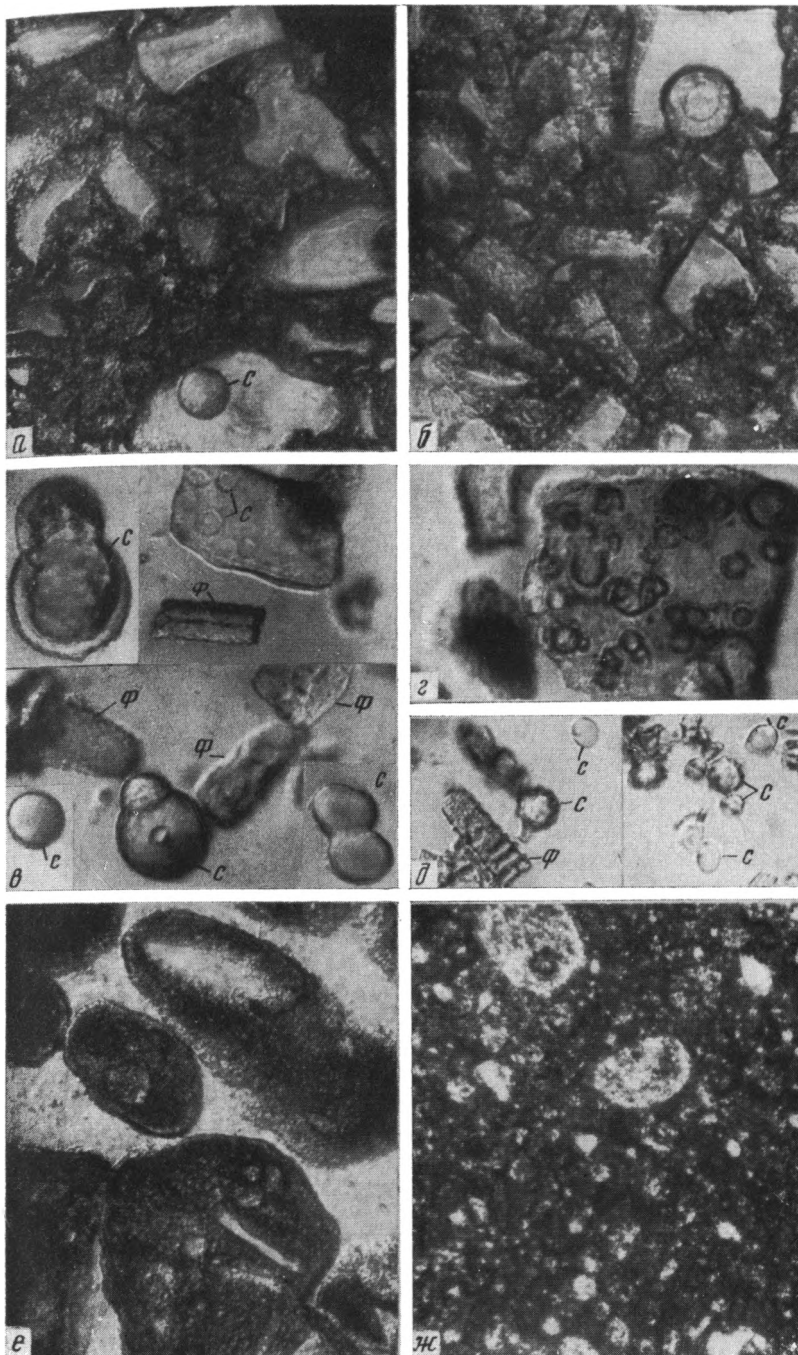
1. Кремнисто-известковые породы всегда венчают разрезы осадочно-седиментационных циклов и тяготеют к внутриформационным перерывам в осадконакоплении.

2. Интенсивность проявления почвенных процессов нарастает в средней и верхней частях профиля. При этом породы приобретают комковатую текстуру, в них часто фиксируются пятна, полосы и жилы ожелезнения и окремнения, вертикально ориентированные по отношению к первичной слоистости пород.

3. Почвенный генезис кремнисто-известковых пород подтверждается микроскопическими исследованиями. В шлифах из пород кровли верхней зоны видно, что они состоят в основном из беспорядочно ориентированных кремнистых частичек — фитолитов, сцементированных глинистым либо глинисто-опаловым веществом (фиг. 3, а—д). Данные образования представляют собой остатки окремненных клеток листьев трав или хвои деревьев, скапливающихся в перегнойно-аккумулятивном горизонте почв. В современных почвах подобные частички описаны Е. И. Парфеновой и Е. А. Яриловой (1962).

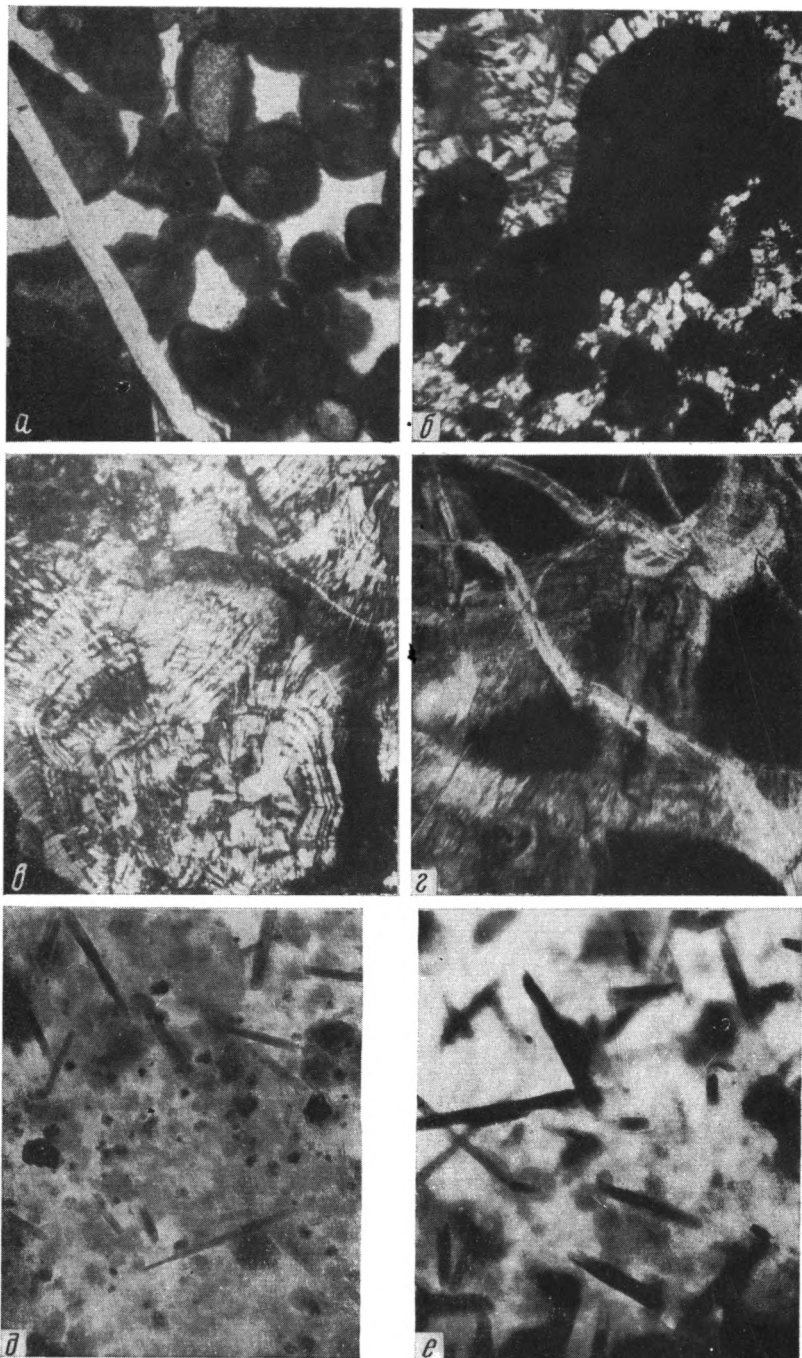
В позднемеловых и палеоценовых погребенных почвах Зайсанской впадины форма выделения этих частичек чрезвычайно разнообразна (фиг. 3, в—д). Некоторые из них — почти точная копия фитолитов, описанных Е. И. Парфеновой и Е. А. Яриловой (1962) в продуктах разложения современных злаковых растений. Большая часть встреченных фитолитов слагается опалом ($N=1,445-1,455$). Местами опал раскристаллизовывается и переходит в халцедон. Среди фитолитов встречаются округлые частички (фиг. 3, а, в—д), напоминающие своей формой споры грибов (Попов, 1967) или замещенную кремнеземом пыльцу растений (Ржаникова, 1971). Так как содержание фитолитов достигает 20—80% всего объема породы, отдельные ее участки имеют существенно биогенный генезис и возникли в результате массового разложения в почве листьев растений. Это перегнойно-аккумулятивный горизонт почв, причем органическое вещество данной почвы полностью разложилось (табл. 1, 2).

Породы кремнисто-карбонатной корки в ее нижней и средней частях слагаются округлыми опализированными комочками (фиг. 3, е; фиг. 4, а, б), своей формой чрезвычайно напоминающими копролиты (Хворова, 1958; Jongerius, 1962; Drift, 1964). Последние цементируются халцедоном либо известковисто-глинистой массой. Обычно размер ко-



Фиг. 3. Шлифы из кремнисто-известковистых корок Южного Призайсанья

а, б — скопления опализированных и замещенных халцедоном фитолитов из верхней части почвенного профиля, на некоторых фитолитах видны округлые споры грибов (II Саргамыс, обр. А-12д), николь один, $\times 180$; в, з — кремненные фитолиты (Ф) и споры (с) (Улькен — Тектурмас, обр. 25и), николь один, $\times 200-400$; д — опализированные фитолиты (Ф) и споры (с) из кремненных выветрелых почв Северного Призайсанья (коллекция Л. Н. Ржаниковой, скв. 307, глубина 153 м), николь один, $\times 400$; е — опализированные копролиты, сцементированные халцедоном и содержащие внутри фитолиты (I Жак-Тологай, обр. А-8), николь один, $\times 70$; ж — известковистые копролиты (Саргамыс III, обр. 12в), николь один, $\times 70$



Фиг. 4. Шлифы и электронно-микроскопические снимки выветрелых пород

Шлифы: *a* — опализованные копролиты, сцементированные халцедоном из кремнистой корки (I Жак-Тологай, обр. А-8), николь один, $\times 70$; *b* — волокнистые выделения халцедона (светлые), цементирующие опализованные копролиты из кремнистой корки (I Жак-Тологай, обр. А-8), николи скрещены, $\times 70$; *в* — волокнистые выделения халцедона из кремнистой конкреции (разрез Динозавровый, обр. К-1), николи скрещены, $\times 70$; *г* — прожилки халцедона различной генерации из кремнистой корки (II Саргамыс, обр. 22д), николи скрещены, $\times 70$; электронно-микроскопические снимки глин из профиля выветривания Улькен — Тектурмас, $\times 20\,000$; *q* — обр. 25а видны мелкочешуйчатые и хлопьевидные выделения монтмориллонита, шестиугольные кристаллы — каолинит, трубки — галлуазит; *e* — обр. 25г — облаковидные мелкочешуйчатые и пластинчатые выделения смектитового минерала

Таблица 1

Химический состав и содержание (%) растворимых соединений во фракциях <0,001 мм почв профиля Улькен—Тектурмас

№ образца	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	CaO	MgO	MnO	Na ₂ O	K ₂ O	H ₂ O ⁻	H ₂ O ⁺	CO ₂	C	P ₂ O ₅	Σ	Растворимые соединения в 5%-ном растворе содовой вытяжки			Кварц
																	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	
25и	57,00	0,43	16,97	2,94	Нет	1,21	2,39	0,10	0,07	0,10	13,03	6,10	Нет	0,14	0,10	100,58	12,93	0,62	1,62	1,10
25д	50,20	0,43	19,12	3,98	»	1,46	3,57	1,21	0,07	0,08	15,00	4,86	»	Нет	0,06	100,01	2,94	0,57	0,03	2,20
25г	51,21	Нет	21,89	1,48	0,07	1,82	2,57	0,11	0,98	0,08	14,32	6,04	»	»	0,06	100,63	2,4	0,75	0,02	0,20
25в	51,19	0,34	19,72	4,15	0,14	1,26	2,84	0,11	0,35	0,14	13,03	7,18	»	»	0,03	100,48	3,01	0,83	Нет	0,10
25б	50,15	0,85	17,95	4,20	0,35	0,92	2,69	0,07	0,08	0,03	15,64	7,14	»	»	0,12	100,19	2,0	0,56	»	2,32
25а-1	48,45	0,85	20,51	5,06	0,04	2,52	2,94	0,05	1,95	0,29	10,35	8,64	»	»	0,02	100,67	1,42	0,53	0,03	0,78
25а	48,62	0,85	20,05	7,01	0,15	1,14	2,13	0,09	0,36	0,29	11,40	7,84	»	»	0,05	99,98	3,03	0,49	0,03	0,88

Глины: 25а — красные, 25а-1 — зеленые, 25б — зеленые, 25в — светло-зеленые, 25г — розовые, 25д — темно-серые, 25и — зеленые.

Таблица 2

Химический состав (%) пород из профилей выветривания Южного Призайсанья

№ образца	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	MnO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	H ₂ O ⁺	H ₂ O ⁻	CO ₂	C	Σ
1-25а*	57,83	0,89	14,57	9,15	0,01	0,08	Нет	1,60	1,99	1,63	0,22	0,05	4,88	6,71	Нет	Нет	99,56
1-25б	49,11	0,94	14,26	18,91	Нет	0,28	»	1,61	2,53	1,42	0,07	0,01	4,22	7,17	»	»	100,61
1-25в	53,18	0,26	22,47	2,63	0,01	0,10	»	1,49	2,62	1,70	0,05	Нет	6,76	8,37	»	»	99,64
1-25г	54,49	0,13	20,89	1,69	0,01	0,10	»	1,50	3,48	1,85	0,05	»	5,80	9,60	»	»	99,59
1-25д	52,64	0,51	15,45	5,09	Нет	1,36	3,17	1,97	4,26	1,92	0,07	0,05	4,80	9,18	»	»	100,47
1-25ж	4,97	Нет	0,92	0,17	0,07	0,05	Нет	51,05	Нет	0,64	0,14	0,01	1,32	1,00	39,55	»	99,89
1-25з	93,27	0,04	1,00	Нет	0,19	0,01	»	2,27	»	0,25	0,18	0,05	1,37	0,56	0,88	»	100,07
1-25и	66,59	0,42	11,72	3,24	Нет	0,16	»	1,46	2,35	1,63	0,10	0,005	4,27	7,57	Нет	»	99,51
Е-1**	93,43	0,75	0,96	1,05	1,00	0,02	Н. о.	0,22	0,13	0,10	0,10	0,01	1,0	Н. о.	2,16	Н. о.	99,63
Е-2	31,98	Нет	0,96	1,27	Нет	0,03	»	35,63	0,53	0,10	0,10	0,27	0,64	»	29,43	»	100,30

* Разрез Улькен—Тектурмас: глина: 1-25а — красная с зелеными пятнами, 1-25б — зеленая с красными пятнами, 1-25в — зеленая, 1-25г — розовая, 1-25д — черная, 1-25и — зеленая ая кремнистая; корка: 1-25ж — известковистая, 1-25з — кремнистая.

** Данные В. С. Ерофеева (1969): разрезы: Жак-Тологай: Е-1 — кремнистая корка, Саргамыс: Е-2 — кремнисто-известковистая корка.

пролитов не превышает 0,5—2 мм. Иногда внутри их встречаются фитоолиты (фиг. 3, е) — остатки клеток растений, которыми питались почвенные организмы (термиты, черви, насекомые). Часто содержание копрогенного материала достигает 50—80% всего объема пород.

ПРЕОБРАЗОВАНИЕ МИНЕРАЛЬНОЙ ЧАСТИ ПОЧВЕННЫХ ПРОФИЛЕЙ

В результате работ авторы столкнулись с необходимостью исследования сложной по составу минеральной части профилей, в которых, например, следовало проанализировать многокомпонентные смектитовые системы, ранее не изученные. Это обусловило применение комплекса детальных исследований вещества палеопочв с целью выявления его состава, путей преобразования, что позволяет наметить пространственную приуроченность данных элювиальных образований к определенным палеоландшафтным и климатическим зонам.

Глинистые минералы. Выветривание исходных глинистых пород сопровождалось преобразованием исходного глинистого вещества. Его изменения вверх по профилю фиксируются макроскопически. Исходные породы обычно представлены плотными глинами, окрашенными в темно-зеленые тона, содержат линзы и пятна ожелезнения и имеют под микроскопом волокнисто-чешуйчатое строение.

В средней части характеризуемого профиля под кремнисто-карбонатной коркой глины всегда приобретают светло-зеленые либо бледно-розовые цветовые оттенки, лишаются соединений железа. Они обладают характерным восковидным блеском, сильно разбухают при смачивании. Под микроскопом данные глины представлены агрегатами чрезвычайно тонких пелитовых частичек или коллоидальными образованиями.

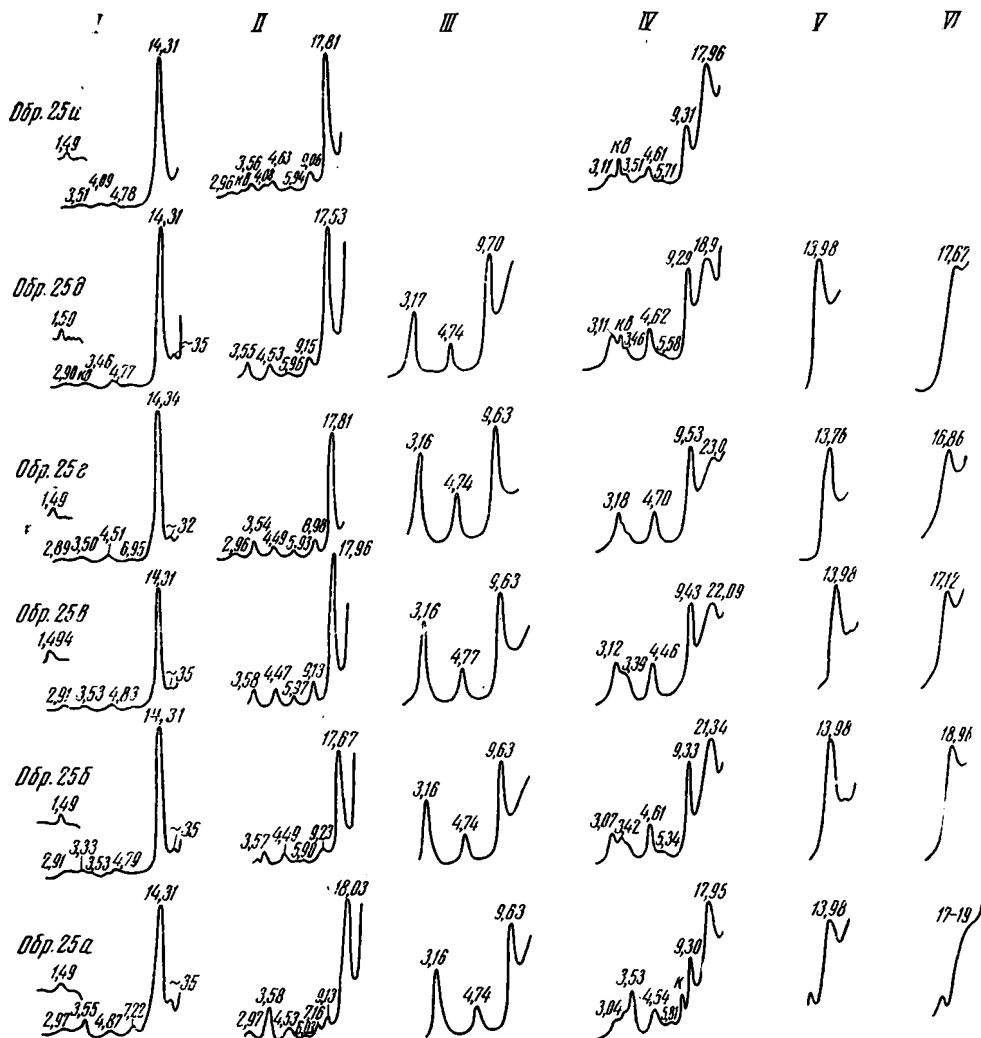
В верхней части почвенного профиля над коркой глины очень сходны с нижележащими, но отличаются от них темно-зеленым цветом. Местами глины приобретают темно-серые, до черных, оттенки. Они становятся более плотными за счет выделения опала и халцедона. Под микроскопом в глинах резко увеличивается количество колломорфных глинистых выделений.

Минералогическими исследованиями глинистого вещества были охвачены все профили почвообразования и выветривания (фиг. 2). Поскольку их результаты оказались близки между собой, рассмотрим более подробно лишь данные по разрезу Улькен — Тектурмас.

Рентгеноструктурные данные. На рентгенограммах от ориентированных и неориентированных препаратов в воздушно-сухом состоянии всех исследованных образцов (фиг. 5, табл. 3) фиксируется несколько основных базальных рефлексов, а также полосы двумерной дифракции, характерные для смектитовых минералов (4,46; 2,57; 1,66 Å и др.). Значение d_{060} , как у диоктаэдрических структур. В целом по значениям d_{001} и интенсивностям дифракционных максимумов в воздушно-сухом состоянии и после прокаливании компонент всех образцов близок к смектитовому.

На рентгендифрактограммах ориентированных препаратов Mg-замещенных комплексов имеются серии базальных рефлексов, близкие, но не аналогичные интегральным, — 14,3 — 14,5 Å. Нецелочисленность значений базальных рефлексов может быть обусловлена различным количеством слоев молекул воды в межслоевом промежутке, поскольку влажность образца и атмосферы не контролировались. В этом случае наличие рефлекса с 35—40 Å может быть предположительно рассмотрено как результат дифракции от систем, состоящих из кристаллов с одним и двумя слоями молекул воды.

С глицерином минерал охотно набухает в Mg-замещенных комплексах, что подтверждает окончательно смектитовую природу лабильных



Фиг. 5. Рентгendifрактограммы фракций $< 0,001$ мм Mg-замещенных ориентированных препаратов

I — воздушно-сухие, II — с глицерином, III — после прокалывания при 500°C ; ориентированные препараты после различных обработок: IV — насыщены Li, прокалены при 300°C , насыщены глицерином, V — насыщены K, воздушно-сухие, VI — то же с этленгликолем

межслоевых промежутков. Однако на дифрактограммах препаратов, сольватированных глицерином, наблюдаются различия для двух групп образцов: в одной группе (обр. 25г, 25в) рефлексы симметричны, а последовательность значений их d/n практически целочисленная, в другой группе (обр. 25а, 25б, 25д, 25и) наблюдаются асимметричные базальные рефлексы. Кроме того, рентгendifрактограммы второй группы образцов отличаются сравнительно слабым и широким рефлексом, соответствующим (003) смектита, а также большими отклонениями значений d/n от таковой интегральной их последовательности. Это дало основание предполагать присутствие в обр. 25а, 25б, 25д, 25и смешанослойного образования с очень небольшим количеством ненабухающего с глицерином пакета.

Рентгendifрактограммы Li-теста смектитов, по Р. Грин-Келли (Greene-Kelly, 1953), полученные в строго одинаковых условиях (одни и те же навески, концентрации раствора LiCl, объемы раствора, время

Рентгенометрическая характеристика смектитового компонента фракций $<0,001 \text{ мм}^*$

[illegible]

* Значения d/n в Å, интенсивность измерена как высоты дифракционных максимумов в м.м.

*** Интенсивности по 10-балльной шкале.

*** № образцов.

взаимодействия и т. п.), свидетельствуют о том, что смектитовые межслоевые промежутки минерала неодинаковы. Одна их часть монтмориллонитовая, другая — нонтронитбейделлитовая (фиг. 5, табл. 3).

Смектитовый пакет второго типа определен как нонтронит-бейделлитовый потому, что Li-тест Р. Грин-Келли не различает нонтронитовый и бейделлитовый пакеты. Соотношение монтмориллонитовых и нонтронит-бейделлитовых межслоевых промежутков по профилю не остается постоянным. Это вытекает, в частности, из соотношения интенсивностей двух первых базальных рефлексов, а также изменения значений d/n второго базального рефлекса от 9,3 Å в нижних образцах до 9,5 Å в средних. Исходя из этого можно полагать, что наибольшее количество монтмориллонитовых пакетов приурочено к образцу средней части профиля почвы (обр. 25г), количество нонтронит-бейделлитовых пакетов увеличивается к верхней и нижней частям профиля.

Графики $\Phi'(Z)$ прямого преобразования Фурье, по Ю. С. Дьяконову (1962), обнаружили структурную картину смектитовой фазы, изображенную на фиг. 6, I. За исключением графика для обр. 25г, все графики содержат основные максимумы, соответствующие двум пакетам: при $Z = 9,5-9,8 \text{ \AA}$, что отвечает необратимо сокращенному Li-замещенному пакету монтмориллонита (A), и при $Z = 17,5 \text{ \AA}$, что соответствует нонтронит-бей-

деллитовому пакету с глицерином (В). График $\varphi'(Z)$ обр. 25г содержит пик, отвечающий сокращенному монтмориллонитовому пакету (А) и его сочетаниям (АА, ААА и др.).

В обр. 25и соотношение монтмориллонитового и нонтронит-бейделлитового пакетов примерно 30 : 70. Поскольку трансформанта не имеет центра симметрии, переслаивание пакетов может быть рассмотрено как неупорядоченное. В обр. 25д пакеты содержатся в примерно равных количествах. Сильные пики, отвечающие сочетаниям АВ и A^2B , а также A^2B^2 , дают основание рассматривать чередование как имеющее слабую тенденцию к упорядоченности. Это подтверждается отсутствием сочетаний ВВ.

Формально график $\varphi'(Z)$ обр. 25г свидетельствует о том, что исследуемый образец состоит лишь из монтмориллонитовых пакетов, поскольку последовательность равновысоких максимумов соответствует сочетаниям из А-пакета. Необходимо отметить, однако, следующее. Рентгендифрактограмма не оставляет сомнений в присутствии нонтронит-бейделлитовых пакетов: наличие рефлекса с $d/n=20-22$ Å, нецелочисленная серия базальных рефлексов, асимметрия дифракционных максимумов. Несомненно, кроме того, что трансформанта для исследуемой системы при низком содержании одного из пакетов не может отличаться большой точностью вследствие близости суммы высот двух сокращенных пакетов ($AA \approx 19$ Å) и высоты расширенного пакета (17,5—18), а в связи с этим и некоторых их сочетаний.

Ниже по профилю в образцах снова увеличивается содержание нонтронит-бейделлитовых пакетов. В обр. 25в его определить трудно, поскольку возможно наложение максимума от сочетаний АА на основной при $Z=17,5$ Å. Во всяком случае монтмориллонитовый пакет еще преобладает ($A : B \approx 70 : 30$). Характерны сочетания A^2B и A^3B . Обр. 25б содержит монтмориллонитовые и нонтронит-бейделлитовые пакеты в примерно равных количествах. По сравнению с близким обр. 25д здесь более характерны сочетания АВ, что, видимо, свидетельствует о некоторой тенденции к упорядоченному чередованию пакетов по этому закону. График $\varphi'(Z)$ для обр. 25а с трудом поддается интерпретации. Это обусловлено мощными пиками, связанными с обрывом ряда при $Z \approx 3,5; 7$ Å и т. п. Возможно, отчасти это связано с условностью, с которой измерены d/n и l рефлекса в области 3,5 Å (совпадает с каолинитовым). Учитывая асимметрию этого дифракционного максимума (фиг. 5, I), можно предположить, что значение d/n смектитового компонента не 3,58, а 3,5—3,4 Å. Если это так, то в принятом нами варианте расчета (табл. 3) вклады в периодичность 10 Å искусственно занижены. Несомненно, во всяком случае, что пакет бейделлитового типа преобладает над монтмориллонитовым. Характерны блоки из нонтронит-бейделлитовых пакетов: АА, ААА.

При обработке калиевым раствором происходит сокращение части межслоевых промежутков (фиг. 5, V, VI). Последующие насыщения этиленгликолем К-замещенных образцов обнаруживают, что наиболее значительна остаточная контракция в верхних и нижних частях профиля. Это вытекает из значений d/n ($\gg 16,9$) и характера их дифракционного максимума.

Рентгеноструктурные данные позволяют дать следующее заключение о природе основной фазы глинистого материала почвы.

Основу структуры составляет диоктаэдрический трехэтажный слой с суммарным отрицательным зарядом со стороны лабильного промежутка $< 0,6$ эквивалента на половину элементарной ячейки (смектитовый).

Трехэтажные слои неоднородны: в части из них заряд возникает вследствие замещений в тетраэдрических сетках, как у нонтронит-бейделлитов, в части — в октаэдрических сетках, как у монтмориллонита. Чередование этих слоев создает своеобразную смешанослойную систе-



му. Интегральная для каждого образца картина соотношений нонтронит-бейделлитовых и монтмориллонитовых пакетов изменяется по профилю: от практически однородной монтмориллонитовой в средней части до монтмориллонит-нонтронит-бейделлитовой (с преобладанием пакетов последнего типа) в нижней и верхней частях.

Образцы из верхних и нижних горизонтов выступают, кроме того, и как смешанослойные слюда-сметитовые образования с подавляющим преобладанием сметитовых пакетов. Исследуемая фаза в средней части профиля в этом отношении более однородна.

Возможно, что установленные выше свойства: присутствие различных по природе межслоевых промежутков (слюдистые — сметитовые), размещение изоморфных замещений (нонтронит-бейделлит-монтмориллонитовое), суммарный отрицательный заряд — взаимосвязаны. В целом они характеризуют существующие различия кристаллитов по изменению изоморфных замещений от слюдистого типа с зарядом ~ 1 до замещений сметитового типа $< 0,4-0,5$ эквивалента. В этом смысле определения пакетов «нонтронит-бейделлитовый», «монтмориллонитовый» условны. Получаемое в данном случае с помощью рентгеновского метода представление отражает поэтому статические общности структурных элементов, лишь аналогичных слюдистым, бейделлитовым, монтмориллонитовым. Сказанное подтверждает мнение В. А. Дрица (1966) и И. Ховера (Hawer, 1969) о том, что в принципе структурные элементы смешанослойных образований не сводятся к элементам индивидуальных минералов.

Дериватографические данные. Низкотемпературная область аналогична сметитовой с различным количеством слоев молекул воды в межслоевых промежутках, поскольку вторая реакция при $200-215^\circ\text{C}$ плохо разрешается. По профилю изменяется характер средне- и высокотемпературной области, связанной с удалением гидроксильной воды и разрушением структуры минерала. Как и по рентгеноструктурным данным, выделяются образцы средней части профиля с четырьмя эндотермическими эффектами и образцы нижней части с двумя эндотермическими. Появление эндотермических эффектов в более высокотемпературной ($700, 930-940^\circ\text{C}$) области кривых ДТА, ДТВ и связанная с этим потеря веса (фиг. 6, III) говорит, что связь гидроксильных в части трехэтажных слоев в обр. 25г, 25в более прочная, чем в обр. 25и, 25г, 25б. В то же время смещение второго эндотермического эффекта у первой группы образцов в низкотемпературную область кривых (560°C) по сравнению со второй свидетельствует, что другая часть гидроксильных связана менее прочно. В соответствии с рентгеноструктурными данными наиболее близки монтмориллонитовым дериватограммы 25г и 25в.

ИК-спектрографические данные. ИК-спектры типичны (фиг. 6, II) для диоктаэдрических сметитов. Имеются две особенности. Полоса поглощения при $\sim 430\text{ см}^{-1}$ может быть обусловлена наличием связей по типу нонтронитовых (Magel, 1961). Судя по распределению интенсивностей, значение нонтронитовой компоненты увеличивается к нижней и средней частям профиля почвы. Имеется полоса поглощения в пределах 980 см^{-1} . Известны указания, что эта полоса характерна для бейделлитовой структуры и смешанослойных слюда-сметитовых образований. Распределение интенсивности полосы не отражает той закономерности распределения монтмориллонитовых и бейделлитовых слоев, которая установлена рентгеноструктурным методом. Причины этого расхождения неизвестны.

Электронно-микроскопические данные. На электронных микрофотографиях основная масса исходного глинистого вещества (фиг. 4, д) складывается хлопьевидной и мелкочешуйчатой глинистой массой. В качестве примеси присутствуют шестиугольные кристаллики каолинита и развернутые трубки метагаллуазита. В средней

части почвенного профиля глинистое вещество (фиг. 4, е) представляет собой однородную облаковидную либо мелкочешуйчатую глинистую массу, на фоне которой иногда хорошо видны удлиненные пластинчатые кристаллы. При этом частички каолинита и трубки метагаллуазита здесь совсем не встречаются. И, наконец, в кровле профиля наряду с мелкочешуйчатой облаковидной массой опять фиксируются хлопьевидные сгустки монтмориллонита также без кристаллов каолинита и метагаллуазита.

Суммируя результаты изучения глинистого вещества, следует предположить, что основной компонент глинистого материала из низов охарактеризованных нами профилей почвы представляет собой своеобразные смешанослойные системы.

Последние состоят из компонентов, различающихся по характеру трехэтажных слоев — монтмориллонитовых, бейделлитовых и, возможно, нонтронитовых, а также по межслоевым промежуткам — слюдистым и смектитовым. По данным силикатного анализа (табл. 1, обр. 25а-1), $K_2O = 0,29\%$. В качестве примеси в породе присутствуют каолинит и метагаллуазит.

В средней части почвенного профиля из глинистой массы полностью исчезают каолинитовые и метагаллуазитовые кристаллы. В составе смешанослойных образований происходят следующие изменения: сокращается количество слюдистых пакетов (в обр. 25г $K_2O = 0,08\%$), иногда последние полностью исчезают, увеличивается содержание монтмориллонитовых пакетов за счет нонтронитовых и бейделлитовых. Из результатов силикатного анализа (табл. 2) видно, что в охарактеризованном почвенном профиле содержатся практически только минералы с окисным железом. Оно встречается в двух основных минералах: в составе гетит-гематита, окрашивающего глину в красный, либо коричневый цвета, образующего вертикальные пятна и полосы ожелезнения; в составе нонтронитовых пакетов смектита. Силикатный анализ красноцветных глин из подошвы почвенного профиля (табл. 1, обр. 25а) свидетельствует, что общее содержание Fe_2O_3 в пробе — $7,01\%$. Одновременно в зеленоцветных пятнах глин, также расположенных в основании почвенного профиля, где аутигенные гидроокислы железа вынесены, содержание Fe_2O_3 в исходных породах сокращается (табл. 1, обр. 25а-1) до $5,06$. Учитывая, что легкорастворимые формы железа в последней пробе практически отсутствуют, можно предположить, что все окисное железо здесь входит в состав глинистых минералов (нонтронита).

Вверх по почвенному профилю в зеленоцветных глинистых пробах содержание Fe_2O_3 неуклонно сокращается, что также подтверждают рентгенометрические данные о сокращении числа нонтронитовых пакетов (в обр. 25б $Fe_2O_3 = 4,20\%$, в обр. 25в — $4,15$, в обр. 25г — $1,48$). В обр. 25д, отобранном из линзы черных омарганцованных пород, $Fe_2O_3 = 3,98\%$, однако в данной пробе значительная часть окисного железа входит в состав аутигенных железисто-марганцевых минералов.

Возможно, что в самых чистых глинистых разностях (в обр. 25г, представленном розовой глиной) из средней части почвенного профиля пакеты нонтронитов почти полностью разрушаются, а небольшие количества Fe_2O_3 (до $1,48\%$) приходятся на монтмориллонит, где железо замещает алюминий в октаэдрических слоях.

В кровле почвенного профиля в составе смешанослойных бейделлит-монтмориллонитовых образований опять появляются слюдистые пакеты ($K_2O = 0,10\%$) и нонтронит ($Fe_2O_3 = 2,94\%$). Но несомненно, что слюдистых и железистых глинистых минералов в кровле профиля значительно меньше, чем в исходных глинах, причем в верхах разреза почвы не встречаются каолинит и галлуазит. Следует отметить также некоторое увеличение в выветрелых глинах количества магния ($1,99 - 2,13\%$ в исходных, до $2,39 - 4,50\%$ в глинах, преобразованных выветри-

ванием). Видимо, ионы магния замещают ионы алюминия в октаэдрических сетках монтмориллонитов вместе с железом.

Проведенные нами исследования глинистых минералов из других кремнистых либо кремнисто-известковых почвенных профилей Южного Призайсая (фиг. 2, разрезы I, Саргамыс, II Саргамыс, III Саргамыс, I Жак-Тологай, II Жак-Тологай) свидетельствуют, что общая направленность процессов преобразования глинистого вещества, описанная выше, повсеместно сохраняется.

Терригенные обломочные минералы. Содержатся в охарактеризованных глинистых почвенных профилях Южного Призайсая в небольших количествах. В легкой фракции основная часть зерен представлена кварцем, сильно корродированным в результате выветривания. В виде единичных обломков присутствуют плагиоклазы. В тяжелой фракции наиболее часто встречаются магнетит, лейкоксен, эпидот, пироксены. Изредка наблюдаются циркон и турмалин. На дифрактограммах глинистых пород примесь кварца фиксируется на основании рефлекса 3,34 Å, полевого шпата — 3,24 Å.

При выветривании и окремнении верхов почвенных профилей происходит интенсивная коррозия кварцевых зерен, хорошо выраженная в шлифах.

Аутигенные неглинистые минералы. Минералы гидроокислов железа фиксируются преимущественно в нижней и средней частях почвенных профилей. Они окрашивают породы в вишнево-красные либо коричневые цвета, образуют вертикальные пятна и полосы ожелезнения. По данным силикатного анализа (табл. 2, обр. 1-25а), в красноцветных глинах из основания почвенных профилей общее содержание Fe_2O_3 — 7—10%, 4—5% из них — в нонтроните. Формирование почвенного профиля приводит к выносу железа из верхней зоны и верхов средней зоны за счет растворения гетит-гематита, а также, возможно, и разрушения нонтронитов, и локализации его в форме сгустков вертикальных пятен в низах средней части профиля. При этом общее содержание Fe_2O_3 в пестроцветных глинистых породах низов средней зоны, по данным силикатного анализа, резко возрастает — 18,9% (табл. 2, обр. 1-25б). В шлифах из красных пятен видно, что гидроокислы железа образуют сгустки либо систему взаимно пересекающихся прожилок. В единичных случаях вертикальные пятна ожелезнения фиксируются и у подошвы кремнистой корки (фиг. 1, а). На дифрактограммах ожелезненных глин фиксируются рефлексы 3,68; 2,69; 2,52; 2,20; 1,84 Å и др., характерные для гематита.

Минералы кремнезема всегда тяготеют к верхней части почвенных профилей. Они представлены опалом и халцедоном. Опал — наиболее распространенная модификация встреченного в почвах аутигенного кремнезема. Он составляет большую часть фитолитов и копролитов и замещает споры грибов (фиг. 3, а—е; фиг. 4, а, б). В шлифах опал изотропен ($N=1,430—1,440$), но часто начинает замещаться халцедоном, что сопровождается увеличением N до 1,440—1,445. Халцедон встречается в почвенных профилях вместе с опалом. В шлифах образует волокнистые агрегаты и цементирует копрогенный материал (фиг. 4, а, б), замещает фитолиты (фиг. 3, а, б) либо часто проявляется в форме конкреций (фиг. 4, в) и взаимно пересекающихся прожилок различной генерации (фиг. 4, а, г).

Выделения халцедона в форме роз и друз встречены в разрезах Тайжузген, Саргамыс, Жак-Тологай. Процесс их формирования выражен здесь довольно отчетливо, на первой стадии халцедон выделяется в форме тонкой корочки по сильно корродированной поверхности гипсовых конкреций или прожилков. Часто халцедон целиком замещает последние, в результате чего и формируются кремнистые друзы и розы. Таким образом, процесс замещения гипса халцедоном связан с фор-

мированием кремнистых почвенных профилей на загипсованном субстрате солончаков, такыров.

На дифрактограммах образцов кремнистых корок (обр. 25и) фиксируются рефлексы кварца (4,25; 3,34 Å), а также широкие нечеткие рефлексы α -кristобалита (4,09; 2,45; 2,12 Å и др.). В кремнистых осадочных породах — опоках, трепелах, кремнистых глинах — α -кristобалит встречается весьма часто (Бушинский, Франк-Каменецкий, 1954) и представляет собой первую стадию раскристаллизации аморфного кремнезема.

Таким образом, две различных модификации аутигенного кремнезема, обнаруженные в шлифах, подтверждаются и рентгенометрически. Наиболее раскристаллизованная часть соединений кремния (халцедон) имеет рефлексы кварца. Наличие слабо затронутого раскристаллизацией полуморфного опала фиксируется благодаря рефлексам α -кristобалита. Несомненно, что между обоими вышеотмеченными минералами существуют постепенные переходы.

Кальцит встречается в кремнисто-карбонатных корках многих почвенных профилей Южного Призайсанья (Улькен — Тектурмас, I Саргамыс, II Саргамыс, III Саргамыс и др.). Лишь в выветрелых породах у сопот Жак-Тологай он не был установлен совсем. Обычно содержание кальцита возрастает в нижней части кремнисто-карбонатной корки; к ее верхам он постепенно сменяется кремнисто-глинистыми породами. Кальцит представлен под микроскопом мелкими зернами, которые иногда группируются в комочки копрогенного происхождения. На термограммах кальцит фиксируется по эндотермической остановке 950° С, на дифрактограммах характеризуется серий рефлексов 3,85; 3,03; 2,83; 2,48 Å и др.). Кальцит ассоциирует с опалом, халцедоном и глинистым веществом. Содержание кальцита в корках резко изменяется (табл. 2, обр. 1-25ж, 1-25з, Е-1, Е-2). Местами кальцит слагает более 90% всей породы (обр. 1-25ж).

О ГЕНЕЗИСЕ ПОЧВЕННЫХ ПРОФИЛЕЙ ЮЖНОГО ПРИЗАЙСАНЬЯ

Формирование почвенных профилей Южного Призайсанья сопровождалось значительным изменением состава исходных глинистых пород, а также перераспределением аутигенных минералов. Из верхней и средней частей охарактеризованных почв (табл. 2) выносились главным образом железо, частично калий. Минералы окисного железа типа гетит-гематита локализовались обычно в нижней части почвенных профилей (в основании средней зоны), образуя в ней вертикальные пятна и полосы ожелезнения. В верхних горизонтах почв резко возрастало содержание аутигенного кремнезема, местами кальцита и гидроокислов марганца.

Образование кремнисто-известковисто-монтмориллонитовых пород связано с жарким субтропическим переменновлажным климатом. Во влажные сезоны происходили миграция железа из верхних горизонтов почв и формирование подстилающих пестроцветных горизонтов. В сухие сезоны, возможно, превосходящие по длительности периоды увлажнения, осуществлялись подток растворов к верхам почвенного профиля и испарение почвенных вод, синтез глинистых минералов и образование кремнисто-известковистых корок. Мощностью последних местами 0,5—1,5 м, что трудно объяснить непосредственным высвобождением кремния и кальция при выветривании подстилающих пород. Преобразование подстилающих более железистых монтмориллонитов в алюминиевые разности, разрушение в почвах обломков кварца, кристаллов каолинита, метагаллуазита и частично гидрослюд — все эти процессы не могли дать такого большого количества кремнисто-карбонатных минералов, которое сконцентрировано в корках. Следовательно, формирование подобных

почвенных профилей, несомненно, осложнялось гидроморфными процессами.

В процессах литогенеза во время формирования северозайсанской свиты роль гидроморфных процессов резко возрастала. Корни растений, почвенные организмы разрыхляли плотные пролювиально-озерные глинистые породы, слагавшие древние водоразделы и междуречья. Породы становились более водопроницаемыми. Так как залегающие в основании почвенных профилей (на глубине 4—6 м) исходные глины препятствовали нисходящей миграции вод, начиналось их медленное горизонтальное передвижение к областям разгрузки — речным долинам. При этом различия между растворами, движущимися сверху вниз по профилю, и водами, стекающими по глинистому водоупору, нивелировались. Совместно те и другие растворы способствовали преобразованию исходных пород, новообразованиям минералов.

Очевидно, что химизм почвенных вод претерпевал изменения. Во влажные сезоны года воды становились более кислыми, в них осуществлялась миграция железа, а также органоминеральных соединений. В засушливые периоды воды становились более щелочными, в них возрастала концентрация кремнезема и кальция. Последние выпадали в осадок, что приводило к образованию кремнисто-известковых корок.

Явление формирования кремнистых конкреций и корок в почвах аридного и жаркого переменного-влажного климата происходит и в современную эпоху. В частности, в работе А. В. Македонова (1966) приведены сведения ряда зарубежных геологов, наблюдавших эти процессы в почвах полупустынь и саванн Австралии, Африки, Бразилии.

Согласно неопубликованным данным авторов, почвы с резким преобладанием смектитовых минералов и следами каолинит-митагаллаузита составляют основной фон современных элювиальных покровов огромной территории сухих саванн и тропической пустыни равнины Гезира в Центральной Африке. В них подобно почвам, исследованным выше, смектит представлен системами кристаллитов нонтронит-бейделитового и монтмориллонитового типа (с преобладанием первых).

Возможно, что окремнению почв и пород способствовала злаковая растительность саванны. Известно, что в золе злаковых растений содержится огромное количество фитоцитов (до 40—70%). В современной саванне (Ильинский, 1937; Баранов, 1959; Базилевич, Родин, 1964) заросли злаковых растений достигают гигантских размеров (3—5 м). Бурно разрастаясь в периоды увлажнений, они поглощали кремний из почвенных вод и тем самым частично предотвращали его вынос. В засушливые сезоны эта растительность отмирает, и скопления окремненных клеток попадают в верхнюю часть элювиального профиля. К древним водораздельным пространствам, где накапливались преимущественно пролювиальные или пролювиально-озерные осадки, и приурочены охарактеризованные выше профили почвообразования и выветривания. Скорее всего здесь простиралась травянистая злаковая саванна, на более увлажненных местах (побережья речных долин и озер) разрастались галерейные субтропические леса.

Следовательно, вышеописанные кремнисто-известковистые и монтмориллонитовые породы Южного Призайсания — реликты мощных почвенных профилей позднемиоценовой — палеоценовой травянистой саванны. Размыв и переотложение охарактеризованного элювия способствовали формированию в северозайсанской свите пластов озерных монтмориллонитов, переслаивающихся с мергелями.

ЛИТЕРАТУРА

- Базилевич Н. И., Родин Л. Е. Биологический круговорот азота и зольных элементов в растительных сообществах тропической и субтропической зон. — Бот. ж., 1964, т. 49, № 2.
- Баранов П. А. Саванна Западной Африки. — В кн.: Хрестоматия по физической географии. М., Учпедгиз, 1959.

- Бушинский Г. И., Франк-Каменецкий В. А. Гидравлическая активность и рентгенометрическая характеристика опалового вещества трепелов и диатомитов.— Докл. АН СССР, 1954, т. 96, № 4.
- Дриц В. А. О некоторых структурных особенностях слоистых минералов с большим периодом повторяемости.— В кн.: Физические методы исследования минералов осадочных пород. М., «Наука», 1966.
- Дьяконов Ю. С. О прямой расшифровке рентгенограмм смешанослойных минералов при помощи методов преобразования Фурье.— В сб.: Рентгенография минерального сырья. М., Госгеолтехиздат, 1962.
- Ерофеев В. С. Примаанракская группа месторождений бентонитовых глин в Зайсанской впадине.— Изв. АН КазССР. Сер. геол., 1964, № 2.
- Ерофеев В. С., Цеховский Ю. Г. К теории литогенеза континентальных осадочных формаций.— Тр. Ин-та геол. наук АН КазССР, Алма-Ата, 1966, т. 17.
- Ерофеев В. С. Геологическая история южной периферии Алтая в палеогене и неогене. Алма-Ата, «Наука», 1966.
- Ильинская И. А. О сменах флор в Зайсанской впадине с конца верхнего мела до конца миоцена.— Докл. АН СССР, 1962, т. 146, № 6.
- Ильинская И. А. Ископаемая флора горы Киин-Кериш Зайсанского бассейна.— Тр. БИН им. В. Л. Комарова АН СССР, М.—Л., 1963, сер. VIII, Палеоботаника, вып. IV, ч. II.
- Ильинский А. П. Растительность земного шара. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1937.
- Македонов А. В. Современные конкреции в осадках и почвах и закономерность их географического распространения. Л., «Наука», 1966.
- Парфенова Е. И., Ярилова Е. А. Минералогические исследования в почвоведении. М., Изд-во АН СССР, 1962.
- Попов Г. А. Микроскопические грибы как объект палеонтологических исследований.— В сб.: Микология и фитология, т. 1. Л., «Наука», 1967.
- Ржаникова Л. Н. Палинологическая характеристика палеогена и неогена Зайсанской впадины. Алма-Ата, «Наука», 1968.
- Ржаникова Л. Н. Ископаемые псевдоморфозы спор и пыльцы и их практическое значение (Тез. докл. к III Междунар. конф.). Новосибирск, Изд-во АН СССР, 1971.
- Романова Э. В. К флоре северозайсанской свиты горы Киин-Кериш.— Вестн. АН КазССР, Алма-Ата, 1960, № 2 (179).
- Синицын В. М. Палеогеография Азии. М., Изд-во АН СССР, 1962.
- Хворова И. В. Атлас карбонатных пород среднего и верхнего карбона Русской платформы. М., Изд-во АН СССР, 1958.
- Цеховский Ю. Г., Ерофеев В. С. Горизонты выветривания континентальных мел-палеоценовых отложений Северо-Восточного Казахстана.— Литол. и полезн. ископ., 1969, № 2.
- Цеховский Ю. Г., Дмитрик А. Л. Об аллофанизации каолинита.— Литол. и полезн. ископ., 1970, № 1.
- Drift J. V. Soil fauna and soil profile in some Inland Dune Habitats. Soil Micromorphology, Elsevier Publ. Co. Amsterdam, London, New York, 1964.
- Greene-Kelly R. The identification of montmorillonoids.— J. Soil Sci., 1953, v. 4 No. 2.
- Hower J. Order of mixed-layering in illite (montmorillonites).— Proc. Internat. Clay Conf., 1959. Tokyo, Jerusalem, 1969.
- Jongnerius A. Einige micromorphologische Bemerkungen Veredung svorgang im niederlandischen Moor. Arbeiten aus dem Gebiet der Micromorphologie des Bodens. Verlag Chemie. C. M. B. H. Weinheim/Bergstr., 1962.
- Marel (van der) H. W. Quantitative analysis of the clay separate of soils.— Acta Univ. Carolinae, Geol., Praha, 1961, т. 1.

Геологический институт, АН СССР,
Почвенный институт им. В. В. Докучаева
Москва

Дата поступления
9.XII.1971

УДК 551.311.231 : 551.735/477.62

ИСКОПАЕМЫЕ ПОЧВЫ НЕПРОДУКТИВНЫХ ОТЛОЖЕНИЙ НАМЮРСКОГО И БАШКИРСКОГО ЯРУСОВ В ЗАПАДНОЙ ЧАСТИ ДОНЕЦКОГО УГОЛЬНОГО БАСЕЙНА

А. П. ФЕОФИЛОВА, Л. Г. РЕКШИНСКАЯ

Ископаемые почвы свит $C_1^4(D)$, $C_1^5(E)$, $C_2^1(F)$ и $C_2^2(G)$ карбона развивались на песчано-алеврито-глинистых породах различных фаций в периоды осушения территории и представляют измененные зоны мощностью 0,5—2,0 м. Внутри зон установлены аналогичные современным почвам гидроморфного ряда аллювиально-аккумулятивный и иллювиальный горизонты, отличающиеся мощностью, окраской, вторичной текстурой, количеством и морфологией конкреционных образований, особенностями микроморфологического строения, гранулометрическим и вещественным составом. По этим особенностям профиля выделены две группы почв: умеренно влажного жаркого климата; засушливого жаркого климата. Дальнейшая классификация основывается на типе вмещающего данную почву цикла и фациальной обстановке его образования. Процесс древнего почвообразования привел к существенным изменениям осадочных пород, выразившимся в формировании почвенного профиля, специфические особенности которого, сохранившиеся до настоящего времени, могут быть использованы для детальных реконструкций палеогеографии и климата.

Изучение ископаемых почв угленосных формаций нижнего и среднего карбона Донбасса позволило установить характерные особенности их профиля, существенно отличные от профилей почв, развитых в засушливой обстановке непродуктивного верхнего карбона и в слабоаридной обстановке картамышской свиты нижней перми (Феофилова, 1966, 1971). В пределах угленосных формаций карбона оказалось возможным наметить отдельные группы почв, различающиеся по совокупности признаков и направленности развития.

В настоящей работе излагаются результаты изучения ископаемых почв непродуктивных свит (C_1^4 — C_2^2), разделяющих угленосные формации нижнего и среднего карбона. Эти отложения в изученном районе включают угли марок Г—Ж (свиты C_2^2 — C_1^5), а в свите C_1^4 — марки К (прогнозные данные), в соответствии с чем по степени постседиментационных изменений их можно отнести к стадии катагенеза, преимущественно раннего (Логвиненко, 1968). Состав обломочной части кварцевый с небольшой примесью полевых шпатов и слюд (мезомиктовый тип). Отдельные зоны этих отложений затронуты специфическими изменениями, обусловленными древним почвообразовательным процессом. Эти ископаемые почвы мощностью 0,5—2,0 м постепенно переходят в подстилающие нормально-осадочные песчано-алеврито-глинистые породы различных фаций. Они завершают регрессивную фазу осадконакопления, отвечая периодам осушения территории и относительной стабилизации тектонических движений.

Авторы полагают, что изучение почв непродуктивного интервала, содержащего лишь единичные, невыдержанные угольные пропластки, мо-

жет дать дополнительный материал к вопросу о причинах резкого падения здесь угленосности и, кроме того, к выяснению генетической природы древнего почвообразования.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Изучение ископаемых почв проводилось по свежему керну бурившей-ся в Добропольском районе глубокой опорной скв. 10985. Детальное литолого-фациальное описание почв и подстилающих материнских пород сопровождалось отбором образцов через 10—50 см в зависимости от быстроты изменения (по вертикальному разрезу) различных признаков, связанных с почвообразованием; наибольшая детализация приходилась на верхнюю часть почв, где признаки, обусловленные почвообразовательным процессом, выражены наиболее отчетливо.

В лабораторных условиях было изучено 11 почв из свит $C_1^4(D)$, $C_1^5(E)$, $C_2^1(F)$ и $C_2^2(G)$ нижнего и среднего карбона с помощью оптического, химического, рентгендифрактометрического, электронномикроскопического методов и инфракрасной спектроскопии. В прозрачных шлифах изучался механический и вещественный составы пород и почв, а также особенности микроморфологии почв: характер разложения корневых остатков, развитие подвижных форм оптически ориентированных глин (ООГ), различные аутигенные новообразования, в том числе карбонатные макро- и микроконкреции, состав которых определялся окрашиванием шлифов. Наблюдения сопровождались количественной оценкой. При определении механического состава был использован метод визуальной оценки в шлифе количества частиц определенного размера. Мы остановились на этом методе потому, что применение любого другого, связанного с диспергацией образца, ввиду наличия в почвах большого количества конкреций и микроконкреций, внесло бы заведомые искажения. Для каждой почвы строились графики зависимости содержания фракции $<0,01$ мм от преобладающей фракции песчано-алевритовой размерности, что позволило оценить степень однородности первичного механического состава и его изменения, вызванные почвообразованием.

Валовые химические анализы почв пересчитывались на бескварцевую часть с целью максимально возможного исключения маскирующего влияния инертного компонента субстрата. Выборочно произведены силикатные анализы глинистой составляющей для верхних горизонтов почв и материнской породы.

Диагностика минерального состава глинистой части проведена в основном по данным рентгендифрактометрического анализа ориентированных препаратов с применением ряда обработок: насыщения глицерином, прокаливанию в течение 1 часа при температуре 550°C , разрушения хлорита с помощью 10%-ной HCl.

Расшифровка дифрактограмм затруднялась сложным полиминеральным составом и, в частности, присутствием на фоне широкого развития гидрослюдов (в различной степени деградированных) и хлорита двухкомпонентных смешаннослойных образований монтмориллонит-гидрослюдистого и хлорит-гидрослюдистого ряда, а также, по-видимому, трехкомпонентных образований монтмориллонит-хлорит-гидрослюдистого ряда. Дополнительные трудности возникали при диагностике небольших количеств каолинита в присутствии хлорита.

Деградированные гидрослюды диагностировались по асимметрии 10 Å пика и незначительному уменьшению межплоскостного расстояния после насыщения препарата глицерином (до 9,95—9,90 Å). Для оценки деградированности использована степень асимметрии 10 Å пика, выражающаяся отношением $\frac{m}{n}$. Последнее определяется по отрезкам, отсекаемым вертикалью, опущенной из вершины 10 Å пика на горизонталь-

ную линию, проведенную через середину высоты этого пика. В изученных почвах $\frac{m}{n} = 0,74—0,23$. Собственно гидрослюды, с высоким m/n , у ко-

трых 10 Å пик не менял своего положения от различных обработок, были встречены главным образом в материнских породах. Содержание разбухающего компонента в смешаннослойных образованиях (Уивер, 1962) ориентировочно изменяется от 20 до 70%, но преобладают смешаннослойные образования с содержанием 20—35%.

Неупорядоченные хлорит-гидрослюдистые смешаннослойные образования, обнаруженные главным образом в нижних горизонтах почвы и подстилающих породах, диагностировались по наличию ступеньки на малоугловом плече 10 Å пика в области 11 Å, не исчезающей и не меняющей своего положения после прокаливания и насыщения препарата глицерином. Монтмориллонит-хлорит-гидрослюдистые образования были встречены только в верхних горизонтах почвы. На вероятное вхождение хлоритовой составляющей в качестве третьего компонента в смешаннослойную фазу указывает то обстоятельство, что после прокаливания препарат дает не 10 Å, как полагалось бы при потере воды гидрослюдой с разбухающим компонентом, а несколько больше — до 10,53 Å, что можно объяснить присутствием одноэтажного слоя хлоритов. После удаления хлорита были получены рефлексы, характерные для смешаннослойного образования монтмориллонит-гидрослюдистого ряда.

Вопреки распространенному представлению о широком развитии каолинита в почвах угольных пластов Донбасса, в почвах изученного непродуктивного интервала каолинит присутствует лишь в виде незначительной примеси. Наличие каолинита, установленное рентгендифрактометрическим методом, было подтверждено инфракрасной спектроскопией и непосредственными наблюдениями под электронным микроскопом.

ПОЧВЕННЫЕ ПРОФИЛИ И ИХ ТИПОВЫЕ ОСОБЕННОСТИ

Морфология почв. В строении изученных почв выделяются отдельные горизонты, сравнимые в самых общих чертах с горизонтами современных почв.

Горизонт А элювиально-аккумулятивный, относительно рыхлый и пористый, с обильными зернами скольжения, более или менее насыщенный корневыми остатками. Достаточно слабого выветривания, чтобы материал горизонта А распался от легкого удара или растирания пальцами на комковатые, остроугольные или порошистые отдельности, по форме напоминающие структурные отдельности современных почв. Поэтому для характеристики этой вторичной почвенной текстуры правильнее пользоваться термином «структура» в понимании его почвоведов.

Горизонт В — иллювиальный, более плотный и монолитный, с конкреционными образованиями, теснейшим образом связанными с вертикальными корешками. Обилие закисного железа в карбонатной форме, приуроченного к корневым остаткам, и зеленоватая окраска вызывают представление о том, что горизонт В в некоторой мере подвергался процессам оглеения, в соответствии с чем его правильнее называть горизонтом Вg. Ниже располагается материнская порода, не затронутая процессом почвообразования (горизонт С). Помимо этих основных горизонтов в большинстве почв выделяются горизонты АВ и ВС с переходными признаками.

Макроморфологические особенности позволили наметить две группы почв.

Группа I. Горизонт А малой мощности (не более 20 см) серой до темно-серой окраски за счет большого количества обугленных или слабо-

разложенных корневых остатков, представленных сложно разветвленной в горизонтальном направлении системой стигматий с многочисленными беспорядочно ориентированными аппендиксами. Роль их в формировании почвенной структуры — остроугольно-глыбковой или остроугольно-пластинчатой — настолько очевидна, что за горизонтом А уже давно закрепился в практике геологоразведочных работ термин «кучерявичк».

Горизонт Bg, в несколько раз большей мощности, зеленоватый, монолитный, иногда с реликтами первичной слоистости в нижней части, с многочисленными вертикальными корневыми остатками и приуроченными к ним железисто-карбонатными конкрециями.

Внутри группы I можно выделить подгруппу 1 с малой мощностью или неотчетливой выраженностью отдельных горизонтов, подгруппу 2 — наиболее типичную и подгруппу 3 — тяготеющую к следующей, II-ой группе.

Группа II. Горизонт А значительно более мощный (25—70 см), серый или светло-серый с характерным буроватым оттенком, рыхлый, с хорошо выраженной структурной отдельностью. Корневые остатки не видны. Горизонт Bg, сравнимый по мощности с горизонтом А, окрашен в блеклые зеленовато- или буровато-серые тона, содержит редкие корневые остатки очень плохой сохранности.

По литологическому составу материнской породы выделяются две подгруппы: II-1 — почвы, развитые на алевритовых отложениях прибрежной части залива или моря. В них горизонт А имеет мелкокомковатую структуру, в отдельных комочках с трудом различается мелкий растительный детрит; в нижней части появляются следы разложенных корешков, замещенных бурой минеральной массой. Горизонт Bg неясно горизонтально-слоистый, содержит редкие тонкие нитевидные корешки, частично оглиненные, и железисто-карбонатные микроконкреции. Отличительная особенность почвы подгруппы II-2, развитой на прибрежном мелководно-морском известняке, — брекчированная структура горизонта Bg — результат проникновения в известняк по корням и другим проводящим каналам глинистого материала. Горизонт А этой почвы имеет порошистую структуру, растительные остатки невооруженным глазом не видны.

Макроморфологические особенности почвенного профиля обеих групп сведены в левой половине табл. 1.

Химический состав. Химический состав почв и подстилающих пород подтверждает дифференциацию почвенного профиля на горизонты (табл. 2). В почвах группы I в горизонте А наблюдается относительно пониженное содержание FeO, Na₂O и в большинстве случаев также MgO, а в почве 22, кроме того, и K₂O. В этом же горизонте повышено содержание Fe₂O₃ и С, а в почве 22 и FeS₂. В иллювиальном горизонте В, наоборот, наблюдается повышенное содержание некоторых окислов, например FeO (в карбонатной форме). Такое соотношение компонентов указывает на вероятное перераспределение элементов в процессе почвообразования. В целом, однако, выщелачивание слабое и коэффициент выщелачивания (отношение суммы щелочей и щелочных земель каждого горизонта к исходной породе) выше 0,87.

В почвах II группы в горизонте А относительно понижено содержание FeO, MgO, Na₂O, а в почве 5 также CaO и K₂O и повышено содержание Fe₂O₃ и С, причем последнего — в значительно меньшей степени, чем в почвах I группы. FeO и MgO образуют отчетливо выраженные максимумы в иллювиальных горизонтах, расположенные ниже по профилю, чем в группе I. Коэффициент выщелачивания для горизонта А снижается до 0,79—0,66. Наименьший коэффициент выщелачивания наблюдается в почве 5, которая перекрывается маломощным угольным пропластком. Характерно, что, несмотря на более интенсивное выщелачивание, карбонатный материал присутствует в почвах этой группы и

в верхних горизонтах, что видно по распределению CO_2 ; в почве 3 он образует даже второй максимум в самой верхней части горизонта А. Максимальное выщелачивание из горизонта А наблюдается в почве 6, развитой на известняке. Содержание CaCO_3 в породе равно 78%, в горизонте А оно снижается до 17%, а коэффициент выщелачивания — до 0,38%. Увеличение глинистого материала вверх по профилю проявляется в увеличении количеств SiO_2 , Al_2O_3 , K_2O и других компонентов и в значительной степени является следствием первичной неоднородности породы.

Первичный механический состав и вторичное оглинение. Механический состав почв сильно отличается от такового подстилающих пород плохой сортировкой обломочных зерен и обилием глинистого цемента (фиг. 1, а), количество которого нарастает снизу вверх по почвенному профилю, достигая максимума в почвах группы I в нижней части горизонта А или в АВ, а в почвах группы II — в верхней части горизонта А. Ухудшение сортировки зерен во всех почвах в значительной мере обусловлено фракционированием под влиянием почвенного выветривания (Дюшофур, 1970). При оценке первичной неоднородности механического состава пород субстрата и интенсивности почвенного оглинения мы руководствовались фаціальным составом субстрата и закономерностями распределения отдельных гранулометрических фракций в осадочных породах, установленными ранее для пород карбона Донецкого бассейна (Жемчужников и др., 1959).

Почвы группы I развивались на песчаных отложениях дельты, речных проток, приустьевых баров, и в этой обстановке первичный механический состав субстрата был, несомненно, неоднороден, утоняясь кверху по мере падения динамики речного потока, отступления русла, обмеления и причленения дельты к континенту, либо на отложениях реликтовых озер, представленных мелко- и среднеалевритовым материалом, практически однородным по всему профилю. В обоих случаях верхняя часть почвенного субстрата слагалась тонкозернистым обломочным материалом, обедненным нестойкими компонентами, что ограничивало глинообразование. Почвы группы II образовались на осадках заливно-морских фаций, механический состав которых укрупнялся кверху по мере обмеления и вхождения в зону волнений подвижного мелководья, представленную в прибрежной части песчаным материалом, относительно обогащенным полевыми шпатами и слюдой. Этот состав благоприятствовал оглинению верхней части почвенного профиля. Состав известкового субстрата почвы 6 был, несомненно, первично неоднородным, обогащенным вверх по разрезу глинистым материалом, а также карбонатами железа и магния.

Для осадочных пород, не затронутых почвообразовательным процессом, наблюдается закономерное увеличение количества фракции $<0,01$ мм по мере уменьшения размерности преобладающей фракции (из числа $>0,01$ мм), причем зависимость между ними всегда имеет гиперболический характер (Феофилова, 1971). Для района исследования приближенно можно считать, что в породах с преобладанием частиц мелкозернистого песка, крупнозернистого и среднезернистого алеврита содержание фракции $<0,01$ мм не превышает соответственно 20; 30 и 40%. Если же оно выше 40—45%, то более крупная фракция представлена в такой породе мелкозернистым алевритом (0,01—0,03 мм) с небольшой примесью среднезернистого (0,03—0,07 мм). В почвах эти соотношения резко нарушаются: в образцах с содержанием фракции $<0,01$ мм до 80% и более преобладающая фракция из числа $>0,01$ мм может быть представлена любой размерностью вплоть до песчаной. Если придерживаться принятого в осадочной петрографии правила называть породу по фракции, содержащейся в количестве более 50%, то почти все почвы попадут в группу глин, более или менее алевритистых или песчаных, либо

Таблица 1

Схема классификации и основные признаки древних почв намяурского и башкирского ярусов карбона Западного Донбасса

Группы почв по климату	Под-группы почв по типу вмещающего цикла	Разновидности почв по фациальной обстановке (ландшафт)	№ почвы	Возраст	Особенности почвенного профиля										Первичный механический состав	Вторичное почвенное оглинение		
					Мощность и отчетливость горизонтов	Горизонт А			Горизонт В									
						Цвет	Структура	Корневые остатки	Цвет	Текстура	Корневые остатки	Конкреции						
I. Умеренно влажный жаркий климат	1. Трансгрессивные циклы	а. Озерно-заливная обстановка	8	C ₁ ⁴ (D)	Маломощны или плохо выражены	Серый, буровато-серый	Остроугольно-глыбистая	Обильные, беспорядочно ориентированные («кучерявичик»)	Серый, зеленовато-серый	Монолитная	Беспорядочно ориентированные и вертикальные	Редкие округлые	Однородный или с утонением кверху	Максимум в нижней части горизонта А, в горизонтах АВ или В				
	2. Однородные циклы	а. Континентальная обстановка	15	C ₁ ⁵ (E)					Горизонт А не более 20 см, горизонт В много больше горизонта А Отчетливые	Темно-серый, к низу буроватый	Остроугольно-пластинчатая	Серый			Монолитная или с реликтами первичной слоистости (внизу)	Обильные, вертикальные, частью замещены карбонатом	Обильные, сложноагрегатные причудливой формы (по корням)	
			б. Морско-заливная обстановка	22	C ₁ ² (F)	Буровато-серый	Зеленовато-серый					Блеклый зеленовато-серый						
				а. Морско-заливная обстановка	7													C ₂ ² (G)
	II. Засушливый жаркий клат	1. Регрессивные циклы	а. Заливно-озерная обстановка	5	C ₁ ⁴ (D)	Горизонт А 25—70 см, горизонт В примерно равен горизонту А, очень отчетливые	От темно-до светло-бурого		Мелкокомковатая	Только детрит	Серый, иногда с блекло-зеленоватым оттенком	Неясно горизонтально слоистая			Вертикальные, сильно разложенные и замещенные глиной	Не видны	С погружением кверху	Максимум в верхней части горизонта А
		б. Морско-заливная обстановка	3	C ₁ ⁴ (D)	Брекчированная							Однородный						
2. Однородные циклы			а. Морская обстановка (почва на известняке)	6				C ₁ ⁴ (D)					Серый слегка буроватый	Порошистая			Не видны	

Группы почв по климату	Под-группы почв по типу вмещающего цикла	Разновидности почв по фациальной обстановке (ландшафт)	№ почвы	Возраст	Микроморфология								
					Разложение растительного материала		Развитие подвижных форм оптически ориентированных глин (ООГ)	Конкреционные образования		Гидроокислы железа		Пирит в горизонте А	
					максимум по профилю	относительная интенсивность и характер		форма и положение в профиле	состав	приуроченность	относительное количество	измененность	относительное количество
I. Умеренно влажный климат	1. Трансгрессивные циклы	а. Озерно-заливная обстановка	8 15	C ₁ ⁴ (D) C ₁ ⁵ (E)	В верхней части горизонта А	Слабая до умеренной	Очень слабое	Мелкие округлые в горизонте В	Не изучены		Следы	Не изменен	Много
	2. Однородные циклы	а. Конти-пентальная обстановка	11, 16	C ₁ ⁵ (E)		Все формы разложения: различная степень гелефикации, вплоть до органического вещества (ОВ); обугливание; замещение ориентированной глиной (ООГ) и карбонатом	Умеренное (по всему профилю)	Отсутствуют в горизонте А; ниже — из агрегатов сферолитов, цементированных железистым карбонатом	Чисто сидеритовый	Преобладают в горизонте В	Умеренно мало		Мало
	3. Регрессивные циклы	б. Морско-заливная обстановка	22	C ₁ ² (F)							Много		Много
		а. Морско-заливная обстановка	7	C ₂ ² (G)							Слабое		Сидеритовый с значительной примесью анкерита, в оболочках из ОВ
II. Засушливый жаркий климат	1. Регрессивные циклы	а. Заливно-озерная обстановка	5	C ₁ ⁴ (D)	В нижней части горизонта А	Полное разложение до ОВ	Очень слабое	Развиты по всему профилю, максимум в горизонте В, только сферолиты, не слившиеся (микроконкреции)	Сидерит — анкеритовый; в горизонтах А и АВ в оболочках из ОВ	Преобладают в горизонтах А и АВ	Умеренно	Окислен	Главным образом по оболочкам из ОВ
		б. Морско-заливная обстановка	3	C ₁ ⁴ (D)									
	2. Однородные циклы	а. Морская обстановка (почва на известняке)	6	C ₁ ⁴ (D)	Не выражен	Сильно разложен, частью замещен ООГ	Умеренное (в горизонте ВС)	Сидерит — анкеритовый, без оболочек	Много		Мало		

Валовые анализы почв и подстилающих пород

Группа и под-группа	№ почвы	Глубина, см	Горизонт	Механический состав	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeS ₂
I-1a	15	5	A	Алевролит мелкозернистый глинистый	48,42	1,81	27,15	1,30	0,96
»	15	15	A	То же	45,31	1,63	26,11	1,33	1,83
»	15	35	Bg	»	44,25	1,59	25,44	1,67	2,94
»	15	45	C	Алевролит среднезернистый	45,37	1,62	25,70	2,07	Нет
I-2a	11	10	Ao	Глина	48,27	1,77	29,78	0,90	0,32
»	11	30	A	Алевролит мелкозернистый сильноглинистый	46,70	1,87	31,27	2,79	0,22
»	11	70	Bg	То же	43,41	1,70	28,65	0,73	0,24
»	11	125	BC	Алевролит мелкозернистый глинистый	47,67	2,02	29,21	1,51	0,17
»	11	175	C	Песчаник мелкозернистый алевритовый	48,43	1,71	27,25	1,42	0,17
I-26	22	5	A	Алевролит мелко-среднезернистый сильноглинистый	35,64	1,52	24,89	4,31	3,07
»	22	20	A	То же	41,44	1,69	24,01	4,81	4,05
»	22	70	Bg	Алевролит среднезернистый глинистый	47,16	1,63	27,14	1,61	0,22
»	22	165	C	Алевролит среднезернистый	47,30	2,00	26,99	1,47	0,21
II-1a	5	20	A	Алевролит крупнозернистый сильноглинистый	46,84	2,33	28,58	0,28	0,17
»	5	55	A	Глина слабоалевритистая	42,68	1,72	26,35	5,04	0,36
»	5	90	Bg	То же	42,62	1,63	25,20	0,70	0,21
»	5	125	C	Алевролит мелкозернистый	44,53	1,52	26,59	1,27	0,3
II-16	3	5	A	Алевролит крупнозернистый сильноглинистый	48,23	1,92	25,17	2,39	0,32
»	3	15	A	Алевролит крупнозернистый глинистый	49,27	1,79	26,05	1,91	0,30
»	3	35	ABg	Алевролит среднезернистый	47,40	1,91	25,88	2,59	0,28
»	3	70	Bg	То же	41,60	1,65	24,28	1,98	Н. о.
»	3	100	C	Алевролит мелкозернистый	42,89	1,62	24,43	2,04	»
II-2a	6	15	A	Известняк сильноглинистый	35,22	1,20	21,57	1,40	Нет
»	6	40	Bg	Известняк глинистый	11,50	0,42	6,88	0,57	Н. о.
»	6	60	Bg	Известняк	5,40	0,28	3,07	0,71	»
»	6	80	C	То же	4,78	0,30	1,92	1,02	»

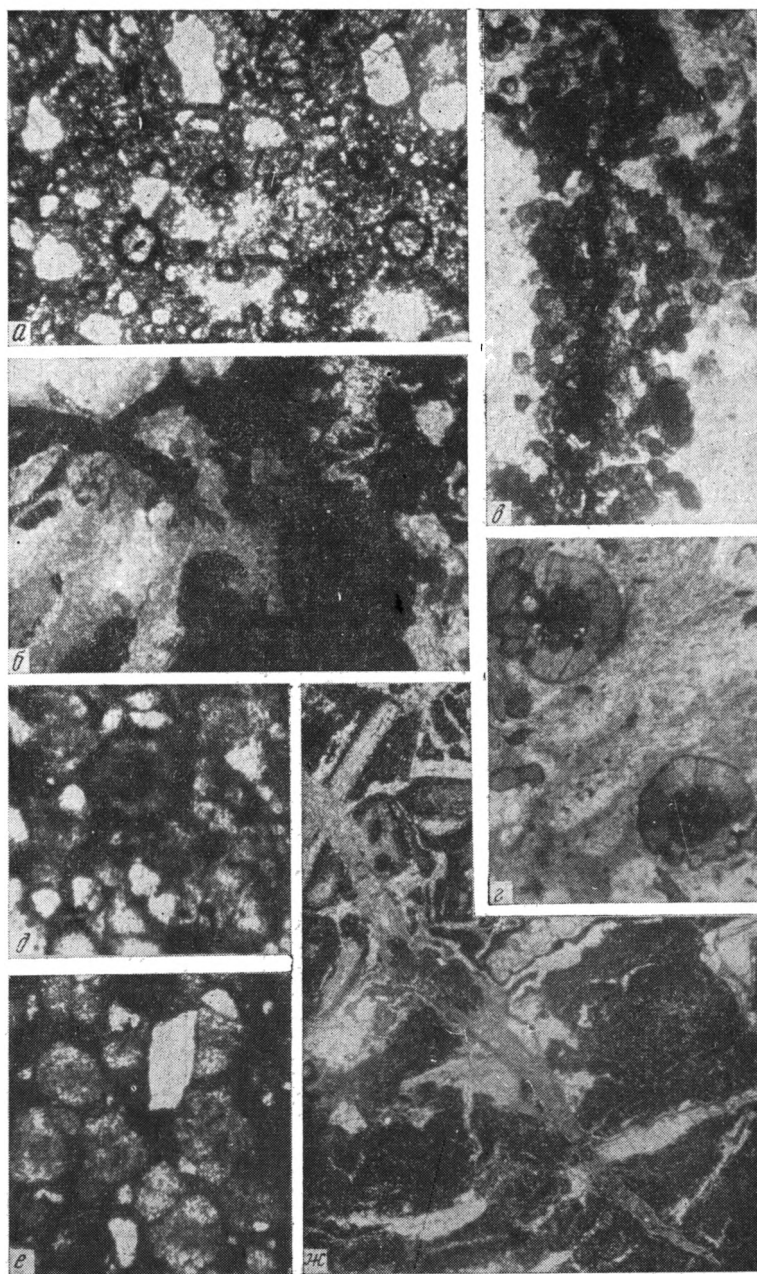
в смешанные породы типа хлидолитов. Мы сочли для наших целей более удобным определять механический состав почв, как и пород, по преобладающей фракции из числа $>0,01$ мм; превышение же в содержании фракции $<0,01$ мм против «нормы» для осадочных пород — отмечать термином «глинистый» и «сильно глинистый». Приблизенно это превышение можно отнести в основном за счет почвенного оглинения. Определенный таким образом механический состав почв (табл. 2) представляет

(в процентах на бескварцевую часть)

FeO	MgO	CaO	MnO	P ₂ O ₅	Na ₂ O	K ₂ O	CO ₂	C	H ₂ O+	H ₂ O-	SiO ₂ Al ₂ O ₃	Σ (щелочи+ щелочные земли)	Кэф- фици- ент выщелачи- вания
2,94	2,05	0,90	0,04	0,12	2,11	5,61	0,43	0,55	4,74	1,32	3,03	10,67	0,91
5,20	2,31	1,02	0,07	0,08	1,95	5,28	0,61	0,57	4,31	0,94	2,95	10,56	0,90
6,08	2,29	1,55	0,12	0,16	2,09	5,10	0,98	0,34	3,44	0,87	2,96	11,03	0,94
6,77	3,23	1,04	0,06	0,18	2,67	4,76	0,76	0,31	3,97	0,66	3,00	11,70	
2,09	1,08	0,30	Сле- ды	Сле- ды	1,67	4,09	Нет	2,63	не определялось	1,28	2,75	7,14	0,87
1,08	0,99	0,27	»	»	1,53	4,40	»	1,43		1,18	2,54	7,19	0,87
6,81	1,34	0,52	»	»	1,47	4,75	3,26	0,83		0,95	2,57	8,08	0,98
3,41	1,33	0,26	»	»	1,58	4,99	0,29	0,68		1,07	2,77	8,16	0,99
4,79	1,68	0,33	»	»	2,36	3,87	1,47	0,41		0,70	3,02	8,24	
2,26	2,46	1,10	»	»	1,21	4,76	Нет	8,91		1,70	2,43	9,53	1,02
4,75	2,62	0,45	0,15	»	1,18	5,23	1,58	0,81		1,00	2,93	9,48	1,01
4,52	2,48	0,73	Сле- ды	0,14	1,67	5,50	1,47	Нет		1,07	2,96	10,38	1,11
5,15	1,41	0,98	»	0,20	1,75	5,25	2,20	»		0,87	2,98	9,39	
4,37	1,05	0,89	»	Нет	1,21	3,24	1,59	0,65		2,16	2,78	6,39	0,66
5,39	1,80	1,51	»	»	1,30	4,53	2,09	0,45		1,11	2,76	9,14	0,94
10,59	3,22	0,78	»	0,12	1,46	4,26	3,84	0,06		0,82	2,88	9,72	1,0
7,95	2,72	1,26	»	0,32	1,40	4,34	2,00	Нет		0,83	2,84	9,72	
4,56	1,04	1,88	0,13	0,11	1,56	4,21	2,77	0,93	3,78	2,49	3,26	8,69	0,84
4,70	1,75	0,96	0,07	0,09	1,72	3,78	0,99	0,71	5,32	1,91	3,21	8,21	0,79
6,11	1,58	1,30	0,02	0,10	1,79	3,85	0,97	0,24	5,19	1,76	3,11	8,52	0,82
10,77	3,27	1,44	0,17	0,12	1,69	3,71	2,95	0,22	5,04	1,14	2,92	10,11	0,98
9,40	3,09	1,53	0,25	0,19	1,95	3,77	2,93	0,31	4,74	0,84	2,98	10,34	
5,54	3,54	9,56	0,14	0,08	0,92	3,83	11,10	0,47	3,80	1,24	2,77	17,85	0,38
5,37	3,42	34,65	0,19	0,09	0,39	1,32	33,45	0,15	1,05	0,36	2,84	39,78	0,84
7,31	4,88	37,27	0,29	0,15	0,24	0,62	35,24	0,15	0,64	0,21	2,99	43,01	0,91
4,25	2,53	43,87	0,22	0,16	0,37	0,39	38,77	0,06	1,16	0,08	4,23	47,16	

как бы реконструкцию первичного состава материнской породы с одновременной оценкой почвенного оглинения.

Некоторые особенности микроморфологии почв. Растительный материал. Корневые остатки в горизонте А почв группы I разнообразны по интенсивности и характеру разложения: обугленные, расщепленные, более или менее гелефицированные (фиг. 1, б), а также частично замещенные оптически ориентированной глиной (ООГ), в том числе



Фиг. 1. Снимки шлифов из почв

a — очень плохо сортированный песчанник тонкозернистый с большим количеством глинистого цемента и с рассеянными карбонатными сферолитами в оболочке из ОВ, почва № 5, горизонт АВ, николи ||, $\times 70$; *b* — разложение корневых остатков: гелефикация с расщеплением концевых участков, почва № 22, горизонт А, николи ||, $\times 20$; *в* — приуроченность мелких карбонатных сферолитов к корневому остатку, почва № 16, горизонт АВ, николи ||, $\times 100$; *г* — крупные карбонатные сферолиты с обломочными зернами в ядрах, почва № 11, горизонт ВС, николи ||, $\times 50$; *д* — карбонатный сферолит в двойной оболочке из ОВ, почва № 3, горизонт АВ, николи ||, $\times 70$; *e* — сферолиты анкерита, почва № 3, горизонт АВ, николи ||, $\times 70$; *ж* — корень, замещенный глиной и железистым карбонатом (типа анкерита) внедряется в известняк, почва № 6, горизонт А, николи ||, $\times 20$

коллоидной, пиритизированные; в подчиненном количестве содержится аморфное органическое вещество — результат полной гелефикации с потерей формы остатка. Максимум гелефикации приурочен к горизонту А. В почвах группы II встречается лишь немного обугленного детрита и единичные неясные следы почти полностью разложившихся корешков в окружении аморфного органического вещества (ОВ). Максимум ОВ смещен здесь в нижнюю часть горизонта А, где оно образует плотные сгустки и оболочки вокруг карбонатных сферолитов. В почве 6 на известковом субстрате встречаются только редкие тонкие корневые остатки, растительная ткань которых почти полностью замещена струйчатой или коллоидной глиной с примесью железистого карбоната типа анкерита.

Развитие подвижных форм ООГ, в первую очередь струйчатых и коллоидных, тесно связано с корневыми остатками. Они были встречены во всех горизонтах почв I группы, кроме слабо развитых почв подгруппы I, выполняя вместе с карбонатом корневые остатки и участвуя в образовании глино-гумусовых комплексов. ООГ является непосредственным показателем процесса иллювирувания глинистого вещества из горизонта А вниз по профилю, чем и можно объяснить перемещение максимума оглинения в этой группе в горизонт АВ. В почвах группы II подвижные формы ООГ встречены только в почве 6 на известняке, что подтверждает проникновение глинистого материала вниз по ходам корней.

Карбонатные конкреции и включения. С почвенным оглинением и разложением корневых остатков связано и распределение карбонатного материала, в особенности конкреций. В группе I карбонаты практически отсутствуют в горизонте А, а в группе II карбонатные микроконкреции развиты по всему профилю. Конкреции характеризуются сложноагрегатным строением, причем элементарной единицей агрегатов являются в большинстве случаев сферолиты разных размеров, строения и состава. Они встречены во всех почвах, кроме слабо развитых почв подгруппы I-1.

В подгруппе I-2а, включающей почвы, развитые на осадках континентальных озер, состав сферолитов чисто сидеритовый. В нижней части горизонта А их размеры не более 0,05—0,08 мм, строение простое, они образуют мелкие плотные агрегаты вокруг корешков (фиг. 1, в). В горизонте Вg плотно слившиеся сферолиты, участками перекристаллизованные до потери формы, образуют крупные агрегаты-макроконкреции, также тесно связанные с корневыми остатками. Среди них встречаются участки микрозернистого и пелитоморфного сидерита, выполняющего вместе с ООГ внутреннюю часть корня. Строение сферолитов в горизонте Вg более сложное, нередко они состоят из нескольких концентров, различающихся по степени окисленности. В горизонте ВС количество сферолитов резко сокращается. В случае песчанистого субстрата размеры одиночных сферолитов достигают 0,6 мм, в ядрах содержатся зерна кварца, серицитизированного полевого шпата, титанистых минералов, иногда пирита (фиг. 1, г).

Подгруппа I-2б, субстрат которой формировался в морских условиях, отличается присутствием в макроконкрециях горизонта Вg и в породе микрозернистого анкерита. В подгруппе I-3 роль анкерита возрастает, причем он содержится в виде мелких пятен явно более позднего происхождения и в самих сферолитах. В горизонте АВ крупные сферолиты сложного строения покрыты оболочкой из органического вещества, утолщающейся около корешков. В горизонте Вg встречаются агрегаты своеобразных «зонарных» сферолитов ромбической формы, похожие на зонарные кристаллы доломита. В подстилающей породе почв группы I железистый карбонат содержится в виде редких мелких пятен среди глинистого цемента.

В подгруппе II-1 анкерит уже явно преобладает над сидеритом. Сферолиты встречаются по всему профилю, но нигде не образуют крупных агрегатов, а лишь мелкие скопления (микроконкреции) вокруг полуразложившихся растительных остатков. Наиболее крупные гиляндообразные агрегаты неплотно сближенных сферолитов содержатся в горизонте Bg. Иногда они как бы оплетены сложно разветвленными нитевидными корешками или образуют скопления вокруг более толстых корешков, замещенных микрозернистым анкеритом.

В горизонте АВ сферолиты в толстой, часто двойной или даже тройной оболочке из органического вещества, иногда пиритизированного (фиг. 1, а, д). В горизонте А оболочка тоньше, однослойная, местами разорвана. Сферолиты сложены сидеритом с пятнами анкерита и чистым анкеритом. В сложных сферолитах пятна анкерита наблюдаются только во внешнем концентре (между первой и второй оболочками из органического вещества). Исключение представляют сферолиты с растительным детритом в ядре, вокруг которого в этом случае развивается анкерит. Промежутки между сферолитами, стянутыми в агрегаты, заняты глинистым материалом или анкеритом. Чисто анкеритовые сферолиты имеют простое строение, без оболочек (фиг. 1, е). Отмеченный химическим анализом второй карбонатный максимум в верхней части почвы 3 минералогически представлен анкеритом с примесью кальцита, развитого по обломочным зернам песчаной размерности. В нижней части профиля изредка встречаются мелкие агрегаты сферолитов сидерита, ориентированные по первичному наложению.

Известковая почва 6 по мере оглинения и выщелачивания обогащается железистым карбонатом типа анкерита, который выполняет вместе с колломорфной глиной также и внутренние части корешков (фиг. 1, ж). Здесь встречены лишь единичные, очень мелкие сферолиты.

Распределение пирита и свободных гидроокислов железа также подчеркивает различия между группами почв. В группе I гидроокислы железа встречаются лишь в горизонте В и подстилающей породе; соответственно пирит, развитый в верхней части профиля, не окислен, а количество его тесно связано с фаціальным типом перекрывающих почву осадков: оно максимально в морских и минимально в континентальных.

В почвах группы II гидроокислы железа преобладают в горизонтах А и АВ, а встречающийся здесь пирит преимущественно окислен.

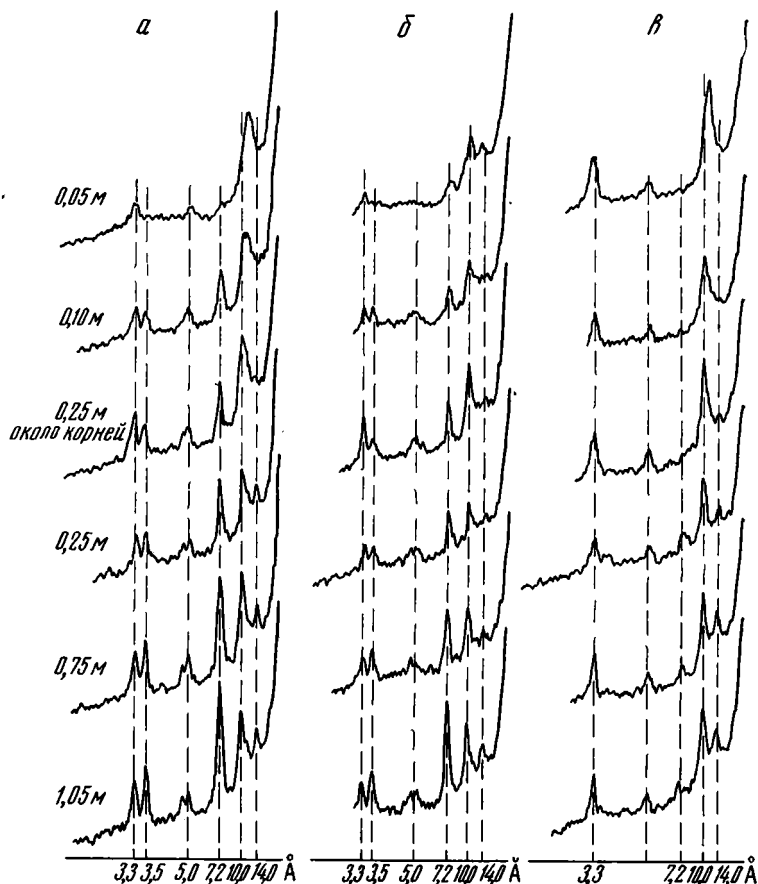
Микроморфологические особенности почв обеих групп сведены в правой половине табл. 1.

ГЛИНИСТЫЕ МИНЕРАЛЫ ПОЧВ

В изученных почвах установлены следующие глинистые минералы: гидрослюда диоктаэдрическая, гидрослюда деградированная различной степени деградации, хлорит, неупорядоченные смешаннослойные образования монтмориллонит-гидрослюдистого, хлорит-гидрослюдистого и монтмориллонит-хлорит-гидрослюдистого ряда, каолинит, галлуазит и монтмориллонит (только в почве 7).

Материнская порода, не затронутая или лишь слегка затронутая почвообразовательным процессом, содержит хлорит-гидрослюдистую или хлорит-смешаннослойную (монтмориллонит-гидрослюдистого ряда с небольшим содержанием разбухающего компонента) ассоциацию глинистых минералов с примесью смешаннослойных образований хлорит-гидрослюдистого ряда. К верхним горизонтам почвы идет отчетливое изменение глинистых минералов и их ассоциаций.

1. В гидрослуде постепенно увеличивается содержание разбухающего компонента (увеличение асимметрии 10 Å пика, который выполаживается в сторону малых углов, но максимум отражения соответствует



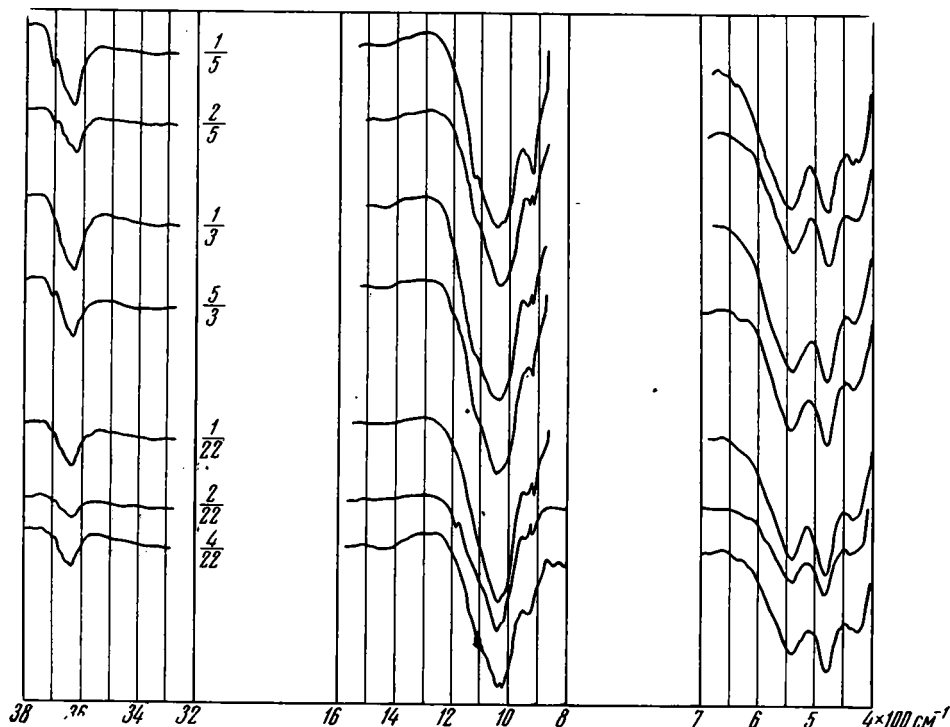
Фиг. 2. Дифрактограммы фракции $<1 \text{ мк}$ (ориентированные препараты), почва 3

a — исходный препарат, *б* — насыщенный глицерином, *в* — прокаленный при $t = 550^\circ \text{C}$ в течение 1 часа

еще $10 \text{ \AA}$ (фиг. 2, глубины 1,05; 0,75; 0,25 м). В нижней части горизонта А в этой области образуется площадка между $10,0$ — $11,3 \text{ \AA}$ (фиг. 2, глубина 0,10 м), а в верхней части горизонта А максимум смещается уже к $11,3 \text{ \AA}$ (фиг. 2, глубина 0,05 м). Таким образом, здесь совершенно очевидная деградация гидрослюда вверх по профилю почвы с образованием смешаннослойной монтмориллонит-гидрослюдистой фазы.

2. Уменьшается содержание хлорита вплоть до полного исчезновения его в верхних горизонтах почвы. Четко выраженные пики хлорита на дифрактограммах образцов материнской породы и нижних горизонтов почвы (фиг. 2, глубины 1,05; 0,75 м), начиная с горизонта АВ уменьшаются по интенсивности (фиг. 2, глубина 0,25 м) и в горизонте А исчезают. Меняется и характер хлорита: после часового прокалывания при 550°C его пики становятся менее интенсивными, чем от исходного препарата (кроме $14 \text{ \AA}$ пика) и, наконец, исчезают (фиг. 2, в). В горизонте А хлорита мало или нет, как и смешаннослойных образований хлорит-гидрослюдистого ряда; вместо них появляются смешаннослойные трехкомпонентные образования монтмориллонит-хлорит-гидрослюдистого ряда.

3. В результате указанных изменений ассоциации глинистых минералов, характерные для исходных пород, постепенно переходят в ассоциации преимущественно смешаннослойных двух- или трехкомпонентных



Фиг. 3. Кривые ИК-спектра
Образцы из почв $\frac{1}{5}$; $\frac{2}{5}$; $\frac{1}{3}$; $\frac{5}{3}$; $\frac{1}{22}$; $\frac{2}{22}$; $\frac{4}{22}$

с монтмориллонитовой составляющей, причем максимум изменения падает на переход к горизонту А.

4. Увеличивается содержание высокодисперсных аморфных соединений и уменьшается степень окристаллизованности глинистых минералов, что видно по уменьшению интенсивности рефлексов на дифрактограммах, снижению остроты пиков и уменьшению количества порядков отражения.

Для доказательства влияния почвообразовательного процесса на изменение глинистых минералов по профилю почвы, на ряде почв было проведено параллельное изучение, в пределах каждого горизонта, глинистой фракции из междорневых и прикорневых участков. Последние отличаются цветом и более рыхлым сложением, приближаясь в этом отношении к расположенной выше части почв. Оказалось, что охарактеризованные выше изменения глинистых минералов по профилю значительно более интенсивны в прикорневых участках. Дифрактограммы глинистой фракции из прикорневых участков были ближе к таковым из почвы вышележащего горизонта.

Общие тенденции в изменении глинистых минералов по профилю прослеживаются в почвах обеих групп. Различия сводятся главным образом к интенсивности их проявления; дополнительно влияет состав глинистой фракции исходной породы. В почвах группы I содержание хлорита в исходных породах не более 20% (за исключением почвы 7—30%), а каолинита не более 10%. Изменения глинистых минералов по профилю невелики: асимметрия 10 Å пика незначительна, и только в верхних горизонтах появляются смешаннослойные образования монтмориллонит-гидрослюдистого ряда. Трехкомпонентные смешаннослойные образования обычно отсутствуют. Содержание хлорита и каолинита мало изменяется вверх по профилю.

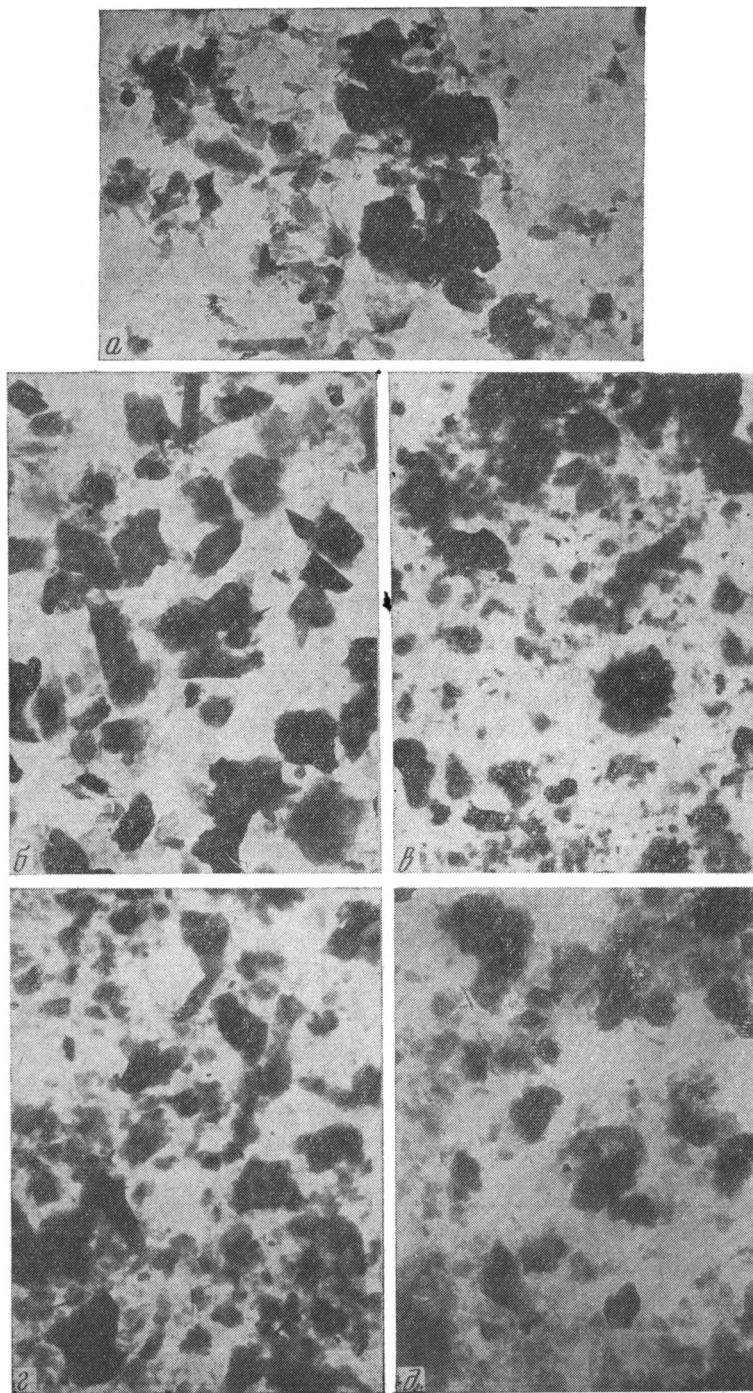
Почвы группы II отличаются более дифференцированным профилем. Содержание хлорита в исходной породе почв подгруппы II-1 достигает 35%, кверху оно уменьшается до 1%, а количество смешаннослойных двух- и трехкомпонентных образований интенсивно возрастает. Кроме того, верхние горизонты почв обогащаются каолинитом (особенно в почве 5—20%), что хорошо согласуется с данными инфракрасной спектроскопии (слабая полоса 3705—3707 см⁻¹, довольно интенсивная 540 см⁻¹, фиг. 3). Согласно данным по исследованию ИК-спектра искусственных смесей (Kodama, Oinuma, 1963) содержание каолинита в обр. 1 почвы 5 можно оценить порядком 15—20%. В почве 6 на известняке отмечается широкое развитие смешаннослойных образований монтмориллонит - гидрослюда этого ряда при более или менее постоянном соотношении их с хлоритом (10—15%).

Электронно-микроскопическое изучение глинистых фракций почв показало изменение морфологических особенностей и размера частиц глинистых минералов по профилю, наиболее отчетливо выраженное в почвах группы II. Частицы глинистых минералов в подстилающей породе почвы 5 (фиг. 4, а) характеризуются четкостью контуров. Это в основном изометричнопластинчатые, реже удлиненнопластинчатые частицы с четкими угловатыми контурами, полупрозрачные или почти прозрачные для электронного луча. Выше по профилю контуры частиц становятся более сглаженными и нечеткими, частицы приобретают хлопьевидный характер (фиг. 4, б). В глинистой фракции из прикорневой части этого же горизонта (фиг. 4, в) преобладают хлопьевидные агрегаты с расплывчатыми контурами и мелкие изометричнопластинчатые частицы с нечеткими очертаниями, а удлиненнопластинчатые частицы отсутствуют: картина весьма близка к наблюдаемой в вы-

Таблица 3

Валовые анализы глинистой фракции почв и подстилающих пород (% на бескварцевую часть)

Группа и подгруппа	№ почвы	Глубина, см	Горизонт	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MgO	CaO	MnO	P ₂ O ₅	Na ₂ O	K ₂ O	CO ₂	C	H ₂ O+	H ₂ O-	Легуче по ППП	SiO ₂ /Al ₂ O ₃
I-26	22	5	A	48,11	1,14	27,63	2,35	1,47	1,69	0,63	0,03	0,29	0,31	6,10	Нет	1,85	5,81	1,67	0,67	2,96
I-26	22	20	A	46,08	0,70	27,70	3,80	1,59	2,38	0,48	0,06	0,11	0,34	6,10	»	1,59	7,42	1,76	Н. о.	2,83
I-26	22	165	C	48,21	1,38	26,92	2,90	0,65	1,40	0,55	0,04	0,50	0,31	6,58	»	0,92	7,16	2,17	Нет	3,05
II-1a	5	20	A	46,54	0,97	30,10	3,77	1,22	1,13	0,36	0,02	0,40	0,55	3,51	»	0,78	8,20	2,02	0,51	2,63
II-1a	5	55	A	47,44	0,97	27,61	4,61	2,77	1,77	0,40	0,03	0,23	0,37	5,19	»	0,57	6,47	1,63	0,73	2,92
II-1a	5	125	C	46,70	1,03	26,53	4,49	3,32	2,33	0,60	0,04	0,69	0,37	5,64	»	0,62	6,10	1,71	Нет	3,00
II-16	3	5	A	52,15	1,10	24,90	2,85	0,89	1,32	0,48	0,03	0,23	0,31	4,73	»	1,03	6,84	2,27	0,41	3,56
II-16	3	100	C	45,26	0,68	27,32	3,04	4,53	2,58	1,41	0,03	0,10	0,45	4,73	0,21	0,86	8,05	1,27	Н. о.	2,82



Фиг. 4. Электронные микрофотографии фракции $<1 \text{ мк}$, $\times 8000$. Почва 5. *а* — с глубины 1,2 м от поверхности почвы; *б* — с глубины 0,9 м, внекорневой участок; *в* — с глубины 0,9 м, по корню; *г* — с глубины 0,6 м; *д* — с глубины 0,2 м

шележащем горизонте (фиг. 4, *з*). В самой верхней части горизонта А заметно уменьшается размер изометричных пластинок и возрастает хлопьевидность агрегатов (фиг. 4, *д*); здесь наблюдаются гексагональные пластинки каолинита и единичные кристаллы гааллузита.

В почвах группы I направленность изменения морфологических особенностей частиц глинистых минералов вверх по профилю выражена менее четко: исчезают удлиненнопластинчатые частицы гидрослюда, уменьшается размер изометричнопластинчатых частиц гидрослюда, увеличивается нечеткость контуров частиц, появляются хлопьевидные агрегаты.

Выборочные химические анализы глинистой фракции почв (табл. 3) хорошо согласуются с рентгеновскими данными, подтверждая наблюдающуюся по дифрактограммам зависимость между процессами уменьшения или исчезновения хлорита и увеличения смешаннослойных образований с разбухающей фазой в верхних горизонтах почвы. Процесс каолинизации был, вероятно, более поздним и протекал в условиях кислой среды, обусловленной влиянием продуктов гумификации растительности на глинистые минералы почвы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотренные особенности состава древних почв, несомненно, обусловлены не только почвообразовательным процессом, но и теми постседиментационными изменениями, которые претерпели породы до почвообразования (диагенез) и после него, в процессе глубокого погружения (катагенез).

Породы, лежащие в основании почвенного профиля, не затронутые почвообразованием, лишь условно могут рассматриваться как исходные. Преимущественно гидрослюдистый состав содержащегося в них глинистого материала, отсутствие монтмориллонита, слабое развитие смешаннослойной фазы, повышенное содержание хлорита в наиболее измененных породах свиты C_1^1 (D) можно относить за счет эпигенетических процессов (Логвиненко, 1968).

Сидерит, встречающийся в исходных породах в виде пятен в цементе и поясково-линзовидных конкреций, ориентированных по наслоению, также является характерным минералом диагенеза — катагенеза. К диагенетическим образованиям следует отнести часть пирита, в форме самостоятельных выделений или замещающего переотложенные растительные остатки. Четко разграничить и количественно оценить те изменения, которые были внесены в процессе почвообразования, мы не можем. Однако наличие дифференцированных почвенных профилей с направленным и закономерным изменением ряда признаков на протяжении 1—2 м позволяет утверждать, что древний почвообразовательный процесс оказал сильное влияние на формирование значительной части осадочных пород C_1 — C_2 Донбасса и существенно определил их современный облик и состав.

С почвообразованием можно связывать разрастание вверх по профилю смешаннослойной фазы и разрушение в том же направлении хлорита. С ним же, несомненно, связано также перераспределение и анкеритизация сидерита с образованием специфически почвенных микро- и макроконкреций, перемещение карбонатного, глинистого и органического вещества по корневым и другим проводящим каналам, пиритизация автохтонных — корневых остатков.

Из многочисленных факторов почвообразования наши данные позволяют говорить о влиянии климата, типа цикла, включающего почву и дающего возможность судить о длительности ее развития, фацальной обстановке, характеризующей ландшафт и в некоторой степени вещества материнской породы, на которой развивалась почва.

Климатическим фактором можно объяснить основные различия в характере профиля почв I и II групп. Согласно многолетним исследованиям

Е. О. Новик (1952), отложения намюрского яруса и особенно свиты $C^4_1(D)$ (почвы группы II) формировались в жарком засушливом климате: «намюрская флора была бедной по своему видовому составу и обладала ярко выраженным ксероморфным характером» (стр. 423). Ксероморфные формы прослеживаются до низов башкирского яруса, но уже в свите $C^5_1(E)$ они играют резко подчиненную роль. В согласии с этим находится и ряд особенностей почв группы II: 1) более интенсивная гумификация растительного материала; 2) интенсивное изменение глинистых минералов вверх по профилю почв; 3) более сложный состав почвенных конкреций с участием кроме карбонатов железа карбонатов магния и кальция; 4) участие гумифицированного органического вещества в конкрецтеобразовании (в форме оболочек); 5) широкое развитие в верхней части профиля свободных гидроокислов железа; 6) большая амплитуда перемещения карбонатного материала по профилю с образованием второго карбонатного иллювиального горизонта в верхней части почвы. Подъем карбонатных растворов вверх по профилю — несомненное свидетельство периодов иссушения в развитии почвы; он дополнительно интенсифицировал гумификацию.

В основу выделения подгрупп положен тип цикла по направленности движения (Феофилова, 1954) как наиболее объективный критерий для оценки длительности существования почвы. Рядом исследователей (Боголюбова, Яблоков, 1951; Тимофеев, 1952) установлена тесная связь типа цикла с характером разложения растительного материала в угольном пласте этого цикла: в трансгрессивном типе он разложен слабо, а в регрессивном и в случае неизменяющейся обстановки до и после торфонакопления — значительно более интенсивно. Отсюда можно допустить, что тип цикла определял и длительность существования континента до торфонакопления, т. е. период почвообразования.

Почвы трансгрессивных циклов подгруппы I-1 по плохой дифференцированности профиля, слабой разложенности корневых остатков, незначительному оглинению, отсутствию подвижных форм ООГ, незначительному конкрецтеобразованию и незначительному изменению глинистых минералов по профилю можно отнести к незрелым почвам.

Почвы однородных циклов подгруппы I-2 с хорошо дифференцированным профилем отличают признаки: 1) маломощный горизонт А с высоким содержанием остаточного углерода (С) и низкой степенью гумификации растительного материала при отсутствии следов его перемещения по профилю; 2) мощный горизонт Bg за счет главным образом карбонатно-закисного железа в форме сферолитов сидерита и пелитоморфного или микрозернистого сидерита, иллювирировавшего по корням из верхней части профиля в горизонты АВ и Bg вместе с глинистым материалом; 3) высокое положение горизонта Bg и очень слабый вынос щелочных и щелочноземельных компонентов из верхней части профиля; 4) более слабое изменение минералов по профилю почвы по сравнению с группой II. Все эти особенности вызывают представление о сильно переувлажненных почвах с плохим дренажем, развивавшихся преимущественно в гидроморфных условиях.

Почвы группы II-1, заключенные в циклах регрессивного типа, отличаются: 1) очень четкое деление почвенного профиля на горизонты; 2) мощный горизонт А с признаками значительной гумификации растительного материала — до подвижного органического вещества, концентрировавшегося в нижней части горизонта А и в горизонте АВ, где оно участвует в конкрецтеобразовании; 3) специфическая мелкокомковатая почвенная структура горизонта А; 4) интенсивное выщелачивание из горизонта А; 5) более низкое положение иллювиального горизонта Bg и отсутствие в нем крупных карбонатных конкреций; 6) более интенсивное изменение глинистых минералов вверх по профилю почвы вплоть до полного исчезновения хлорита, значительного уменьшения содержания гид-

рослюдь и перехода их в смешаннослойные образования монтмориллонит-гидрослюдистого и монтмориллонит-хлорит-гидрослюдистого ряда в горизонте А.

Вероятно, эти изменения связаны с неустойчивостью гидрослюдь и хлорита «...в кислой, интенсивно промываемой водами, лишенной катионов среде... и в кислой диагенетической обстановке. Здесь происходит их преобразование, имеющее характер деградации (негативный характер)», причем менее устойчивым оказывается хлорит» (Милло, 1968, стр. 243). Перечисленные признаки позволяют считать, что эти почвы формировались в условиях сравнительно лучшего дренажа, с менее продолжительной гидроморфной фазой, периодически сменявшейся автоморфной на определенном этапе почвообразования.

Отличительные особенности почв подгруппы I-3 говорят об условиях, тяготеющих к тем, при которых формировались почвы подгруппы II-1.

Особенности почв подгруппы II-2 обусловлены главным образом спецификой исходных известковых пород. При хорошо развитом профиле почвы 6, в которой горизонт А приобрел порошистую структуру, а растительный материал разложен до состояния, при котором корневые остатки не видны, обращает внимание незначительное изменение глинистых минералов по профилю почвы, что может найти объяснение в устойчивости гидрослюдь и хлорита «...в осадках, возникающих в щелочной среде, а также и щелочной диагенетической обстановке» (Милло, 1968, стр. 243). Известно также постоянство глинистых минералов по профилю современных известковых почв и рендзин (Милло, 1968).

Особенности фациальной обстановки почвообразования оказывали меньшее влияние, сказываясь лишь на отдельных признаках почв.

Приведенную группировку почв по комплексу присущих им признаков можно рассматривать как попытку генетической классификации древних почв карбона данного района.

ЛИТЕРАТУРА

- Боголюбова Л. И., Яблоков В. С. Генетические типы углей среднего карбона юго-западной части Донбасса.— Изв. АН СССР. Сер. геол., 1951, № 6.
- Дюшофур Ф. Основы почвоведения. М., «Прогресс», 1970.
- Жемчужников Ю. А. и др. Строение и условия накопления основных угленосных свит и угольных пластов среднего карбона Донецкого бассейна.— Тр. ГИН, М., 1959, в. 15, ч. 1.
- Логвиненко Н. В. Постдиагенетические изменения осадочных пород. Л., «Наука», 1968.
- Милло Ж. Геология глин. Л., «Недра», 1968.
- Новик Е. О. Каменноугольная флора Европейской части СССР. «Палеонтология СССР». Изд-во АН СССР, нов. серия, том 1, 1952.
- Рентгеновские методы изучения и структуры глинистых минералов. М., «Мир», 1965.
- Тимофеев П. П. К вопросу о связи генетических типов углей с обстановками осадконакопления.— Изв. АН СССР. Сер. геол., 1952, № 5.
- Уивер Ч. Е. Распространение смешаннослойных глинистых минералов и их определение в осадочных породах. В кн.: Вопросы минералогии глин. Изд-во иностр. лит., 1962, (пер. с англ.).
- Феофилова А. П. К вопросу о классификации циклов осадконакопления в угленосной толще Донецкого бассейна.— Докл. АН СССР, 1954, т. ХСIV, № 5.
- Феофилова А. П. Переход угленосных отложений в соленосные в западном Донбассе.— Тр. ГИН АН СССР, М., 1966, вып. 140.
- Феофилова А. П. Опыт изучения и классификации древних почв на примере пермско-карбонных отложений Донбасса.— Литол. и полезн. ископ., 1971, № 6.
- Kodama H., Oinuma K. Identification of kaolin minerals in the presence of chlorite by X-ray diffraction and infrared absorption spectra. Clays and clay minerals, № 13, 1963.

УДК 543 : 553.492

О ФОТОЛИТИЧЕСКОМ МЕТОДЕ УДАЛЕНИЯ СВОБОДНЫХ ОКИСЛОВ ЖЕЛЕЗА ИЗ БОКСИТОВ И ДРУГИХ ПОРОД

М. В. ПАСТУХОВА, Е. С. БАЗИЛЕВСКАЯ, В. М. ЧЕШКО

Применяющиеся в настоящее время методы деферрификации мало эффективны для бокситов, содержащих до 25—30% Fe_2O_3 , и разрушают кристаллические решетки минералов алюминия, особенно гиббсита. Предлагается новый для бокситов метод удаления свободных окислов железа обработкой кислым оксалатом аммония с УФ 3,25 при ультрафиолетовом облучении, которое обеспечивает ртутная кварцевая лампа. Под лампой мощностью 375 вт обеление бокситов наступает через 30—40 мин, бокситовых пород — через 20—30 мин. Процесс удаления окислов железа не сопровождается разрушением минералов алюминия. Фотолитический метод оказался эффективным при обесцвечивании прозрачных шлифов бокситов, при обработке железо-марганцевых конкреций и некоторых других пород. Метод, очень удобный и простой в применении, может быть использован не только при исследовательских работах, но и для улучшения качества железистых бокситов, очистки железистых пленок с рудных концентратов.

Возможность полного удаления свободных окислов и гидроокислов трехвалентного железа из пород и почв давно привлекает внимание исследователей. Об этом свидетельствуют поиски эффективных методов деферрификации, начавшиеся в конце прошлого века и продолжающиеся до сих пор. Объясняется это тем, что ни один из существующих методов не удовлетворяет большей части следующих требований: метод должен быть простым и быстрым; извлечение свободных окислов железа — предельно полным; удаление окислов железа из породы должно сопровождаться минимальным извлечением других компонентов, в частности Al_2O_3 из бокситов, SiO_2 из глин и т. д., т. е. при этом не должны разрушаться кристаллические решетки других минералов, не должна также страдать их поверхность; при удалении свободных окислов железа желательно не затрагивать железо, входящее в кристаллические решетки других минералов.

Присутствие окисных соединений железа в породах и почвах мешает проведению их минералогического и гранулометрического анализов. Необходимость иметь эффективные методы удаления свободных окислов железа выходит далеко за рамки чисто научных интересов. Наличие окислов железа в силикатном, алюмосиликатном и рудном сырье сильно снижает его промышленную ценность. Отбеливание глин, удаление железистых «рубашек» с кварцевых песчинок или зерен рудных концентратов сейчас необходимый этап при переработке сырья.

Окисное железо, присутствующее в бокситах, тоже создает ряд трудностей при их изучении и промышленной переработке. Для выяснения генезиса бокситов, а также оценки их качества в целях успешного обогащения и переработки нужно знать детально вещественный состав руд.

Соединения Fe^{3+} в бокситах составляют 10—26%, а иногда содержание Fe_2O_3 превышает 30% (Бушинский, 1971). Это одна из причин трудного, а порой невозможного проведения фазового минералогического анализа бокситов.

ОБЗОР НЕКОТОРЫХ МЕТОДОВ УДАЛЕНИЯ ОКИСЛОВ ЖЕЛЕЗА ИЗ ПОРОД

В настоящее время обычно применяются три метода удаления свободных окислов железа из пород: кислотный, дитионитовый и обработка хлорированным спиртом.

1. При кислотном методе растертую в порошок породу кипятят в разбавленной кислоте (HCl , H_2SO_4 , $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ и др.). При этом из бемитового боксита 2%-ная HCl извлекала 6,1%, а 10%-ная HCl — уже 20% Al_2O_3 , гиббситовые бокситы при обработке 2%-ной HCl растворялись почти полностью. Кипячение порошка боксита (фракция $< 5 \text{ мк}$) в 25%-ной HCl извлекало из диаспоровых до 10%, из бемитовых до 25%, из гиббситовых 60% Al_2O_3 , при извлечении Fe_2O_3 83—95%. По тем же данным, кипячение бемитовых и диаспоровых бокситов в концентрированной щавелевой кислоте до полного обеления извлекало 54—65% Fe_2O_3 и 20—22% Al_2O_3 от их исходного содержания. Таким образом, кислотный метод, хотя и прост, не удовлетворяет остальным требованиям, предъявляемым методу. Прежде всего, при обработке кислотой в раствор переходит слишком много алюминия. Даже у хорошо окристаллизованного каолинита при обработке щавелевой кислотой при $t < 80^\circ\text{C}$ происходит удаление алюминия в поверхностном октаэдрическом слое минерала, а при $t > 80^\circ\text{C}$ одноактная обработка щавелевой кислотой разрушает уже многочисленные слои решетки каолинита (Gastuche, 1957).

2. Дитионитовый метод использует $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ в качестве восстановителя железа при широкой вариации условий (буферы, pH, температура, концентрация). Один из наиболее простых вариантов этого метода разработал Д. Коффин, который подобрал условия pH (4,75), температуры, времени экстракции и концентрации реагента, обеспечивающие при однократной обработке извлечение свободных окисных соединений железа из почв при минимальном разрушении слагающих их минералов и отсутствии побочных продуктов реакции с дитионитом (S , FeS_2) (Coffin, 1963). Для обработки одного образца нужно 30—40 мин. При этом лучше всего разрушаются аморфные формы железа, из кристаллического гетита удаляется только 10%, из гематита — 5—20%, а из лепидокрокита — 60% Fe_2O_3 . Глинистые минералы — иллит, гекторит, монтмориллонит — при такой обработке не разрушаются. Исключение составляет нонтронит. Полного отбеливания образцов, а следовательно, и полного извлечения кристаллических свободных окислов железа обычно не происходит. Этот вариант дитионитового метода удобен для обработки образцов, содержащих мало железа и главным образом в аморфной форме.

Другим вариантом дитионитового метода ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ — лимоннокислый натрий — NaHCO_3 , pH 7,3), наиболее широко используемым у нас, является метод О. Мера и М. Джаксона, разработанный ими для почв и глин (Mehra, Jackson, 1960). В отличие от метода Д. Коффина здесь применяется двух-, трехкратная обработка образца по 15 мин каждая, вслед за которыми следует сложная отмывка с подогревом на водяной бане. Время обработки одного образца иногда занимает несколько часов.

Как можно видеть, окисные минералы железа — гетит и гематит — разрушаются этим методом частично (табл. 1). Сходные данные были получены Р. С. Яшиной и И. И. Гинзбургом (1963), которые провели проверку метода О. Мера и М. Джаксона. Как оказалось, ни гетит, ни гематит, ни их гидратированные аналоги полностью из пород не удаляются этим методом. Чем лучше были раскристаллизованы минералы железа, тем труднее они разрушались дитионитом. Кроме того, возникав-

Содержания железа и алюминия (%) в вытяжках после обработки минералов по методу О. Мера и М. Джаксона *

Минерал	Железо	Алюминий	Минерал	Железо	Алюминий
Гетит	28,8	—	Оливин	0,7	Следы
Гематит	39,6	—	Каолинит	Следы	»
Гиббсит	Нет	Следы	Монтмориллонит	0,4	0,1
Полевой шпат	Следы	»	Иллит	0,3	0,1
Амфибол	0,3	0,1	Аморфный Al-силикат	Нет	4,8
Мусковит	Следы	0,2	Аморфный Fe-силикат	14,6	Нет

* Данные Дж. Маккига, Дж. Дея и С. Бромфилда (McKeague, Day, 1966; Bromfield, 1965).

шие в процессе обработки сульфиды осаждались на частицах минералов и не всегда поддавались отмывке. Как отмечают К. Рос и др. (Roth et al., 1969), обработка методом М. Джаксона приводит к изменению валентности Fe^{3+} у 10—35% железа, входящего в решетку вермикулита, мусковита и нонтронита. Что касается поведения алюминия при обработке дитионитом, то в вытяжку из аморфного окисла алюминия извлекается около 20% алюминия (Saunders, 1959; McKeague, Day, 1966; табл. 1). Из минералов с кристаллической структурой алюминий выносится слабо или совсем не выносится. Исключение составляет хлорит, у которого после обработки меняется дифрактограмма.

Есть и другие данные. Так, Р. Уивер с соавторами обнаружили в дитионитовой вытяжке после обработки латеритных гиббситовых почв Гавайев 174 мг/г Fe_2O_3 и 42 мг/г Al_2O_3 (Weaver et al., 1968). По данным К. Роса и др., после обработки дитионитом мусковита, нонтронита и вермикулита в вытяжку перешло 1,7; 1,4; 1,7% Al_2O_3 соответственно (Roth et al., 1969). Лимонноокислый натрий, который добавляют к дитиониту, обладает способностью удалять алюминий из межслоевых пространств разбухающих глинистых минералов (Sawhney, 1960).

По мнению А. Бло и Ж. Педро, обработка почв дитионитом по методу О. Робише сильно воздействует на поверхность частиц минералов, в результате чего после двух и более обработок ухудшается диспергация образцов (Blot, Pédro, 1967; Robichet, 1957).

Приведенные факты говорят о том, что сфера применения дитионитового метода ограничивается породами и осадками, содержащими не более 5% Fe_2O_3 , преимущественно в аморфной форме, не требующими повторных обработок. Для высокожелезистых бокситов, содержащих наряду с аморфными и кристаллические окислы железа, этот метод обычно оказывается мало эффективным.

3. Методика обработки спиртом, насыщенным хлористым водородом, была разработана Н. А. Алексеевой в 1948 г. По этому методу на навеску в 2 г боксита, растертого до 5 мк, требовалось 100 мл этилового или метилового спирта, который предварительно насыщался до 3 N хлористым водородом в специально собранном приборе (Рожкова, 1957). Процедура приготовления такого реагента подробно описана в литературе (Бутузова и др., 1967). Растертый образец породы заливают реагентом и кипятят на водяной бане до побеления, промывают 3—4 раза на фильтре чистым спиртом. Кинетика процесса растворения окислов железа хлорированным спиртом неизвестна.

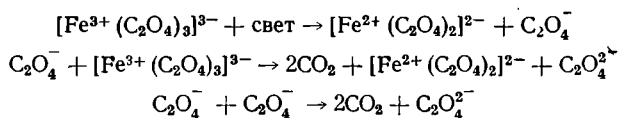
В результате обработки хлорированным спиртом бемитовых и гиббситовых бокситов, измельченных до 5 мк, из гиббситового боксита извлекалось 90—99% Fe_2O_3 и 18—23% Al_2O_3 , из бемитового — 88—94% Fe_2O_3 и 7—9% Al_2O_3 (Рожкова, 1957). Таким образом, метод, обеспечивая полноту извлечения железа, в значительной степени разрушал минералы

глинозема, особенно гиббсит. При обработке этим методом современных осадков было отмечено параллельное с извлечением свободных окислов и гидроокислов железа удаление Fe^{3+} из решетки лептохлоритов и, возможно, биотита (Бузузова и др., 1967). Как нам представляется, боксит, который после обработки потерял 10—25% Al_2O_3 , непригоден для детальных минералогических и геохимических исследований.

ФОТОЛИТИЧЕСКИЙ МЕТОД УДАЛЕНИЯ ОКИСЛОВ ЖЕЛЕЗА

Сущность метода. Метод удаления свободных окислов железа за кислым оксалатом аммония с рН 3,2 был впервые предложен О. Таммом (Tamm, 1922). Оксалатный метод нашел применение при изучении почв. Большинство исследователей пришли к выводу, что оксалатный реагент Тамма растворяет только аморфные формы окисного железа примерно на 40%. Кристаллические окислы железа растворяются им очень слабо. Позднее в 1949 г., Р. Шофилд обратил внимание на то, что кислый оксалат аммония на солнечном свете извлекает из образцов почв больше Fe_2O_3 , чем в темноте (Bromfield, 1965). О кинетике процесса оксалатного растворения соединений Fe^{3+} было известно мало. Предполагалось, что Fe^{3+} связывается в оксалатный комплекс.

В 60-х годах появились работы, касающиеся механизма разложения натриевого ферриоксалата под действием света определенной длины волны в кислой и нейтральной средах (Parker, 1953, 1954). Фотолиз ферриоксалата в нейтральных условиях представлялся С. Паркеру в следующем виде:



Таким образом, в среде поддерживается постоянный избыток оксалата C_2O_4^- , который генерируется под влиянием света. В кислой среде имеет место та же реакция, только возникает еще добавочное количество светоактивных компонентов — $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)]^+$ и $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^-$, некомплексированный Fe^{2+} как продукт и, возможно, HC_2O_4 , которая, распадаясь, будет тоже давать в раствор C_2O_4^- . В нейтральной и близкой к нейтральной среде оксалатный ион окисляется, что замедляет течение реакции (Parker, 1954).

Наиболее успешно данные С. Паркера были использованы А. Де Эндреди, который высказал еще ряд соображений о кинетике фотолитического разложения, об источнике излучения, а также впервые попытался применить этот метод для количественной оценки свободных окислов железа в почвах и некоторых глинах. По его мнению, наилучшие результаты давала ртутно-кварцевая лампа среднего давления, обеспечивающая ультрафиолетовое излучение в области длины волны, равной 366 мμ. В нейтральной и кислой средах, где частицы окисного железа несут положительный заряд, на их поверхности адсорбируются ионы C_2O_4^- . При этом под влиянием ультрафиолетового излучения происходит переход электрона оксалатного иона на ближайший ион Fe^{3+} в решетке окисного железистого минерала со связями типа Fe—O—Fe , Fe^{3+} восстанавливается в Fe^{2+} , который порвав связь с кислородом, переходит в раствор в виде $[\text{Fe}^{2+}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$ или, если есть избыток оксалата, — $[\text{Fe}^{2+}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{4-}$. Открытая поверхность окисного минерала Fe^{3+} будет атакована новыми ионами C_2O_4^- (De Endredy, 1963). Таким образом, сущностью процесса фотолитического разложения окислов железа было не кислотное растворение (реакция идет и в нейтральной среде) и не преобразование Fe^{3+} -оксалатного комплекса в Fe^{2+} -оксалатный комплекс под влиянием излучения, а, вероятнее всего, реакция с переме-

нением заряда, идущая под действием света определенной длины волны на контакте твердое тело — раствор.

Необходимое оборудование. *Ртутная кварцевая лампа.* Наибольшей эффективностью обладает ртутная кварцевая лампа без фильтра типа ДРТ 375 (по старой номенклатуре ПРК-2) мощностью 375 *вт*. Можно использовать и лампу ДРТ 220 (ПРК-4) мощностью 220 *вт*, но в этом случае увеличивается время обработки. Лампа должна быть в защитном колпаке, для того чтобы ультрафиолетовое излучение не попадало в глаза.

Магнитная мешалка. Она обеспечивает постоянное перемешивание, что ускоряет процесс растворения.

Посуда. Наиболее удобны чашки Петри диаметром 12—15 *см*, так как на плоском дне проба распределяется равномерно и лучше облучается.

Реагент. Оксалатный раствор Тамма. Для получения реагента с pH 4,4 надо растворить 2,52 *г* щавелевой кислоты $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ и 36,35 *г* оксалата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в дистиллированной воде и долить раствор до 1 *л*. Для получения реагента с pH 3,25 надо взять на 1 *л* воды 12,61 *г* щавелевой кислоты и 24,9 *г* оксалата аммония (De Endredy, 1963).

Вес пробы. Зависит от целей работы. Обычно берется навеска 0,5—1 *г*. Размер частиц пробы зависит от типа образца.

Обработка образца. Проба помещается в чашку Петри и заливается реагентом из расчета примерно 100 *мл* на 0,5—1 *г*. Ртутная лампа помещается на высоте 10—12 *см* над уровнем жидкости в чашке. Рекомендуется лампу, особенно меньшей мощности, разогреть за 10—15 *мин* до начала обработки образца.

Время экстракции Fe_2O_3 зависит от многих причин: мощности лампы, крупности зерен пробы, способа перемешивания, характера образца. Полнота извлечения железа оценивается обычно визуально по изменению цвета пробы, которая, если отсутствует примесь органики, становится светло-серой, зеленовато-серой, розовато- или палево-белой. Обычно изменение цвета наступает внезапно, под лампой 375 *вт* — через 10—20 *мин*, затем процесс побеления или посветления пробы завершается очень быстро.

Фотолитическая реакция блокируется, если плохо отмыты полифосфаты, которыми обрабатывали образец для диспергации (De Endredy, 1963). Когда реакция закончилась (окраска больше не меняется), остаток отделяют от раствора на фильтре или в центрифуге, промывая его 2—3 раза тем же реагентом, если предполагается анализировать вытяжку, и затем дистиллированной водой или просто одной водой. Обработка одного образца глины при лампе 375 *вт* занимает около 20—30 *мин*, боксита — 30—40 *мин*, окисных минералов железа — 1—1,5 *час*.

РЕЗУЛЬТАТЫ УДАЛЕНИЯ СВОБОДНЫХ ОКИСЛОВ И ГИДРООКИСЛОВ ЖЕЛЕЗА ИЗ БОКСИТОВ И БОКСИТОВЫХ ПОРОД

Характеристика образцов. Для проверки метода было обработано свыше 60 различных образцов бокситов. Большинство из них — гиббситовые бокситы Верхнетобольских месторождений Казахстана: каменистые, сухаристые и глинистые, а также бокситовые глины и отдельные структурные элементы этих пород (бобовины, стяжения, участки геля и др.).

Отбирались наиболее типичные образцы, не измененные наложенными процессами. Каменистые бокситы прочные, с раковистым блестящим изломом, бобово-обломочной макроструктурой, красно- и буро-коричневые, 40—70% их массы составляют терригенные бобовины и их обломки Al—Fe- и Fe-состава, остальное — цемент, имеющий мелко- и микрообломочную структуру (табл. 2).

Таблица 2

**Минеральный состав основной массы и структурных элементов
каменистого боксита**

Структурный элемент		%	Минералы	
			алюминия и глинистые	железа
Основная масса		43,5	Гиббсит	Гематит
Терригенные бобовины	Черные магнитные	18	Корунд, гиббсит, бемит?	Маггемит, гематит, магнетит
	Красно-бурые немагнитные	17	Гиббсит	Гематит
Обломки	Al—Fe тонкозернистые	8	Гиббсит, каолинит гидрослюда	Гематит, Al-гематит?
	Al—Fe с бобовой структурой	2,3	Гиббсит	Гематит
	Fe тонкозернистые	1	То же	Гематит, Al-гематит?
Fe—Al-гель		11	Гиббсит, бемит, диаспор	Гематит, гетит

Таблица 3

Минеральный состав основной массы и бобовин сухаристых и глинистых бокситов

Структурный элемент		%	Минералы	
			алюминия и глинистые	железа
Основная масса	Сухаристого боксита	80—95	Гиббсит, каолинит, гидрослюда	Гематит
Аутигенные бобовины	Глинистого боксита	5—20	Гиббсит, каолинит	То же
	Сухаристого боксита		Гиббсит, каолинит, гидрослюда	Гематит, лепидокрокит
	Глинистого боксита		То же	То же

Рыхлые разновидности бокситов — сухаристые и глинистые — состоят из основной массы (80—95%) и аутигенных рыхлых бобовин — стяжений (5—20%). Под микроскопом основная масса рыхлых бокситов имеет также обломочную структуру, цвет их кирпично- и сиренево-красный. Минеральный состав этих бокситов приведен в табл. 3.

Таким образом, в гиббситовых бокситах Верхнетобольских месторождений минералами свободной окиси железа являются гематит, маггемит, иногда гетит и лепидокрокит и их гидратированные аналоги. Кроме того, отмечено присутствие Al-гематита.

Поведение железа, алюминия, титана при фотолитической обработке гиббситовых бокситов (табл. 4). Для удаления железа из бокситов применялись лампы мощностью 220 и 375 вт. Под лампой 375 вт цвет глинистых и сухаристых бокситов начинал меняться через 10—18 мин, а через 20—25 мин (дальнейшая обработка не меняла цвета) порошок становился белым, розовато-белым, палевым. Под более слабой лампой изменение окраски начиналось через 30—40 мин и заканчивалось через 1,5—2 час.

Fe_2O_3 . Наиболее полное извлечение свободных окислов железа (83—100%) наблюдалось при обработке сухаристых бокситов, несколько меньшее — глинистых бокситов и бокситовых глин (63—84%). Наиболее трудно обесцвечивались каменистые бокситы. Из них удалялось 53—85% исходной Fe_2O_3 .

Таблица 4

Результаты удаления окислов железа из гиббситовых бокситов и бокситовых пород Верхнетобольских месторождений (рН 3,25)

№ обр. *	Мощность лампы, Вт	Время обработки, мин	Цвет остатка	Химический состав до обработки			Перешло в вытяжку			Извлечение, % к исходному содержанию		
				Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	TiO
1	220	135	Розово-желтый	21,06	45,26	1,50	12,44	2,86	0,26	60	6	17
2	220	120	Светло-бежевый	19,81	48,74	1,88	17,03	2,77	0,39	85	5	20
3	375	30	»	19,81	48,74	1,88	14,14	Н. о.	Н. с.	71	Н. о.	Н. о.
	220	120	Белый	17,80	40,20	2,29	17,85	1,65	0,26	100	4	10
4	375	30	»	17,80	40,20	2,29	16,34	Н. о.	Н. о.	92	Н. о.	Н. о.
	220	120	»	12,76	49,44	2,67	12,71	0,44	0,13	100	1	4
5	375	20	»	12,76	49,44	2,67	11,90	Н. о.	Н. о.	93	Н. о.	Н. о.
	375	25	Светло-серый	11,44	46,25	2,88	9,55	Нет	0,25	83	0	8
6	375	25	Серо-розовый	14,10	40,86	3,24	11,44	»	0,25	81	0	7
7	220	120	Палевый	19,79	30,22	1,43	14,87	2,17	0,26	75	7	18
8	220	120	Белый	17,52	33,72	1,64	14,32	1,22	0,26	81	3	15
9	375	25	»	17,52	33,72	1,64	14,55	Н. о.	Н. о.	83	Н. о.	Н. о.
	375	20	»	19,00	31,13	1,93	16,03	Нет	0,08	84	0	4

* Обр. 1, 2 — каменные красно-коричневые бокситы; обр. 3—5 — сухаристые кирпично-красные бокситы; обр. 6 — боксит глинистый, розовато-красный; обр. 7—9 — глины бокситовые кирпично-красные.

Таблица 5

Поведение SiO₂ при обработке бокситовых глин и красных шламов

№ обр.	Порода	Содержание, %			
		в образце		в вытяжке	
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃
1	Глина бокситовая	34,04	31,13	5,76	Нет
2	То же	34,63	30,22	5,99	2,17
3	Красный шлам	21,08	44,94	6,22	1,27

Al₂O₃ и TiO₂. Из рыхлых гиббситовых бокситов параллельно с Fe₂O₃ извлекалось 0—4% Al₂O₃ и 4—10% TiO₂, из каменных — 0—6 % Al₂O₃ и 17—20% TiO₂ в пересчете на исходное содержание.

SiO₂. Анализ вытяжек бокситовых глин обнаружил, что при фотолитической обработке наряду с Fe₂O₃ в раствор перешло около 18% исходного SiO₂ (табл. 5, обр. 1, 2). При обработке красного шлама гиббситовых бокситов (обр. 3) вынос SiO₂ в вытяжку был еще интенсивнее — примерно 28%. Al₂O₃ в вытяжку не переходит или переходит в таком незначительном количестве, что при пересчете на каолинит остается еще 3,5—4,5% свободной SiO₂, источником которой мог быть, вероятно, аморфный кремнезем.

Влияние величины рН и мощности кварцевой лампы на эффективность извлечения Fe₂O₃. Для выяснения влияния величины рН реагента на эффективность извлечения железа из бокситов и бокситовых пород образцы обрабатывались оксалатным раствором с рН 6,5; 4,4 и 3,25 (лампы 220 и 375 Вт) (табл. 6). Реагент с рН 6,5 за 2 час не оказал никакого заметного воздействия на глинистый красный боксит, а реагент с рН 3,25 за 1 час извлек из него 11,58% Fe₂O₃, т. е. около 82% исходного содержания. Обработка каменистого боксита реагентом с рН 4,4 в течение 4,5 час позволила извлечь 7,16%, т. е. только 34% исходного Fe₂O₃, в то время как реагент с рН 3,25 за половину этого времени удалил 60% Fe₂O₃. Полученные результаты свидетельствуют об эффективности реагента с рН 3,25, остальные растворы для бокситов непригодны.

Таблица 6

Влияние величины pH реагента и мощности лампы на извлечение Fe_2O_3 , Al_2O_3 и TiO_2

№ обр.	Порода	pH реагента	Мощность лампы, вт	Время обработки, мин	Цвет остатка	Содержание в вытяжке, %		
						Fe_2O_3	Al_2O_3	TiO_2
1	Боксит глинистый	6,5	220	120	Не изменяется	Следы	Нет	Нет
	То же	3,25	220	60	Серо-розовый	11,58	1,23	0,65
	» »	3,25	375	25	» »	11,44	Нет	0,25
2	Боксит каменистый	4,4	220	270	Розово-бежевый	7,16	2,13	0,06
	То же	3,25	220	135	» »	12,44	2,86	0,26
	» »	3,25	375	30	Светло-бежевый	11,23	Нет	0,25
3	Глина бокситовая	3,25	220	120	Светло-кремовый	14,87	2,17	0,26
	» »	3,25	375	15	» »	12,55	Нет	0,21

Под лампой в 375 вт за 15—30 мин из бокситов извлекается столько Fe_2O_3 , сколько за 1—2,25 час с лампой в 220 вт. Кроме того, было отмечено, что при использовании более мощной лампы в вытяжку переходит меньше TiO_2 и совсем не переходит Al_2O_3 .

Зависимость интенсивности обеления бокситов от степени их измельчения. Для установления оптимального размера частиц обрабатываемой пробы были взяты фракции размером 1—2; 0,5—1; <0,5 мм (лампа 220 вт, pH 3,25, навеска 1 г). Количество вынесенного при этом Fe_2O_3 оценивалось по потере веса, обработка длилась 2—3 час.

В результате оказалось, что для рыхлых разностей бокситов, глинистых и сухаристых, размерность частиц играла роль лишь в интервале 1—2 мм, во фракциях <1 мм комочки и агрегаты размокали в оксалатном реагенте, распадались на более мелкие частицы, которые полностью обелялись. В данном случае и потеря веса не зависела от размерности фракций.

Несколько иначе протекает обесцвечивание фракций разной размерности каменистых бокситов, не размокающих в реагенте. Для фракций 1—2; 0,5—1; 0,25—0,5 мм потеря веса после обработки в течение 3 час составила всего 0,06—0,1 г, цвет частиц изменился слабо. «Скачок» наблюдался при обработке фракции <0,25 мм, из которой выносятся около 0,2 г и процесс изменения окраски в которой протекает более заметно. Наилучшие результаты — потеря веса 0,45 г — были получены при обработке порошка каменистого боксита (<0,1 мм). Обработанный порошок имел розовато-палевую окраску.

Эти данные следует иметь в виду при обработке смесей рыхлых и каменистых бокситов. Например, при обработке под лампой 375 вт образцов, представлявших средние технологические пробы бокситов, т. е. смесь рыхлых и каменистых разностей, через 30 мин содержание Fe_2O_3 в них снизилось с 21,73 до 11,16% и с 18,98 до 9,53% соответственно. Полного выноса железа не произошло, так как в пробах было много обломков каменистых бокситов размером >0,25 мм, которые обесцвечивались частично.

Удаление Fe_2O_3 из структурных элементов бокситов (бобовин, стяжений и т. д.). Обработка черных магнитных бобовин каменистых бокситов, сложенных корундом, маггемитом, гематитом, магнетитом, гиббситом, показала, что они никогда полностью не обеляются, в вытяжку переходит примерно $\frac{1}{4}$ исходного Fe_2O_3 , цвет остатка обычно серо-бежевый, светло-бурый (табл. 7, обр. 1).

Стяжения и обломки гематита в бокситовых породах содержат в своем составе 10,25—22,54% Al_2O_3 (табл. 7, обр. 2, 3). При обработке обр. 2 происходит почти полное разрушение гематита, в вытяжку переходит 94% Fe_2O_3 и 55% Al_2O_3 , остается розовато-белый остаток, содержащий около 4% Fe_2O_3 и 4,58% Al_2O_3 . Обр. 3 гематита, содержащего 22,54% Al_2O_3 , растворяется гораздо хуже обр. 2 — всего на 60%. Еще

Результаты удаления Fe_2O_3 из структурных элементов бокситов

№ обр.	Образец	Содержание, %					
		в образце			в вытяжке		
		Fe_2O_3	Al_2O_3	TiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	TiO_2
1	Бобовины каменистого боксита, магнитные, черные	23,89	50,25	2,21	6,29	4,68	0,53
2	Гематит, стяжение в бокситовой глине	68,95	10,25	1,08	65,00	5,67	0,52
3	Al-гематит, обломок в бокситовой глине	58,07	22,54	1,26	36,47	8,00	0,51
4	Al-гетит, стяжение в бокситовой глине	80,80	5,56	0,04	21,10	1,08	0,02
5	Fe—Al-гель, прожилки в каменистом боксите	4,40	62,60	0,40	3,05	1,02	0

хуже растворяется обр. 4 — Al-гетит (Венгрия, месторождения Дарвашту), в котором 5,56% Al_2O_3 , в этом случае в вытяжку переходит только 21% Fe_2O_3 .

Обр. 5 представляет собой раскристаллизованный Fe—Al-гель из прожилков в каменистом боксите, сложенный криптокристаллическим гиббситом и гематитом с незначительной примесью бемита и диаспора. При обработке обнаружилась неожиданная «устойчивость» порошка геля, цвет его меняется слабо, а в составе нерастворимого остатка остается 1,35% Fe_2O_3 , которое не удается извлечь повторными обработками. Возможно, Fe^{3+} входит в решетку Al-минералов.

Удаление свободных окислов железа из бокситов бемитового и диаспорового составов. Эффективность фотолитического метода для бокситов бемитового и диаспорового составов оценивалась главным образом визуально. Хорошие результаты были достигнуты при обработке тихвинских и тиманских красных бокситов. В результате облучения в течение 1,5—2 час под лампой 220 вт из них были получены розовато-белые остатки. При этом из тихвинского боксита было вынесено около 100% Fe_2O_3 . Облучение марких, немарких и яшмовидных диаспоровых бокситов Северного Урала не приводит, как правило, к их полному побелению. Цвет остатков обычно остается серовато-бурым, буровато-кремовым.

ПРИМЕНЕНИЕ ФОТОЛИТИЧЕСКОГО МЕТОДА ДЛЯ ОБЕЛЕНИЯ ЖЕЛЕЗО-МАРГАНЦЕВЫХ КОНКРЕЦИЙ И ГЛИН

Обработка порошков железо-марганцевых конкреций Тихого океана под лампой 375 вт показала, что процесс их обесцвечивания у разных проб происходит по-разному. Так, обр. 1 (табл. 8) уже через 5 мин начал светлеть и через 10 мин стал белым. При этом происходит полный вынос Mn^{2+} , Mn^{4+} , содержание Fe_2O_3 снижается с 12,48 до 1,22%. В другой группе образцов (обр. 2) полного обеления не происходит даже при более длительном облучении, остаток из черного становится темно-бурым.

Таблица 8

Результаты обработки железомарганцевых конкреций Тихого океана

№ обр.	Химический состав, %					
	до обработки			после обработки		
	Fe_2O_3	MnO_2	SiO_2	Fe_2O_3	MnO_2	SiO_2
1	12,48	24,66	14,01	1,22	Нет	7,08
2	16,32	26,72	14,43	2,05	Н. о.	8,60

В результате обработки красной океанической глины Тихого океана через 20 мин получили светло-зеленовато-серый остаток, в котором было 2,81% Fe_2O_3 (в исходном образце — 11,79%). Следует сказать, что при этом наблюдался некоторый вынос SiO_2 , содержание которого снизилось с 38,8 до 31,38%. Как видно из табл. 8, из конкреций тоже выносятся часть SiO_2 . Учитывая тот факт, что фотолитический метод не разрушает такие минералы, как каолинит, иллит, Fe-монтмориллонит, можно предположить, что в данном случае основным источником растворимого SiO_2 был, по всей вероятности, аморфный кремнезем и, возможно, пирокластический.

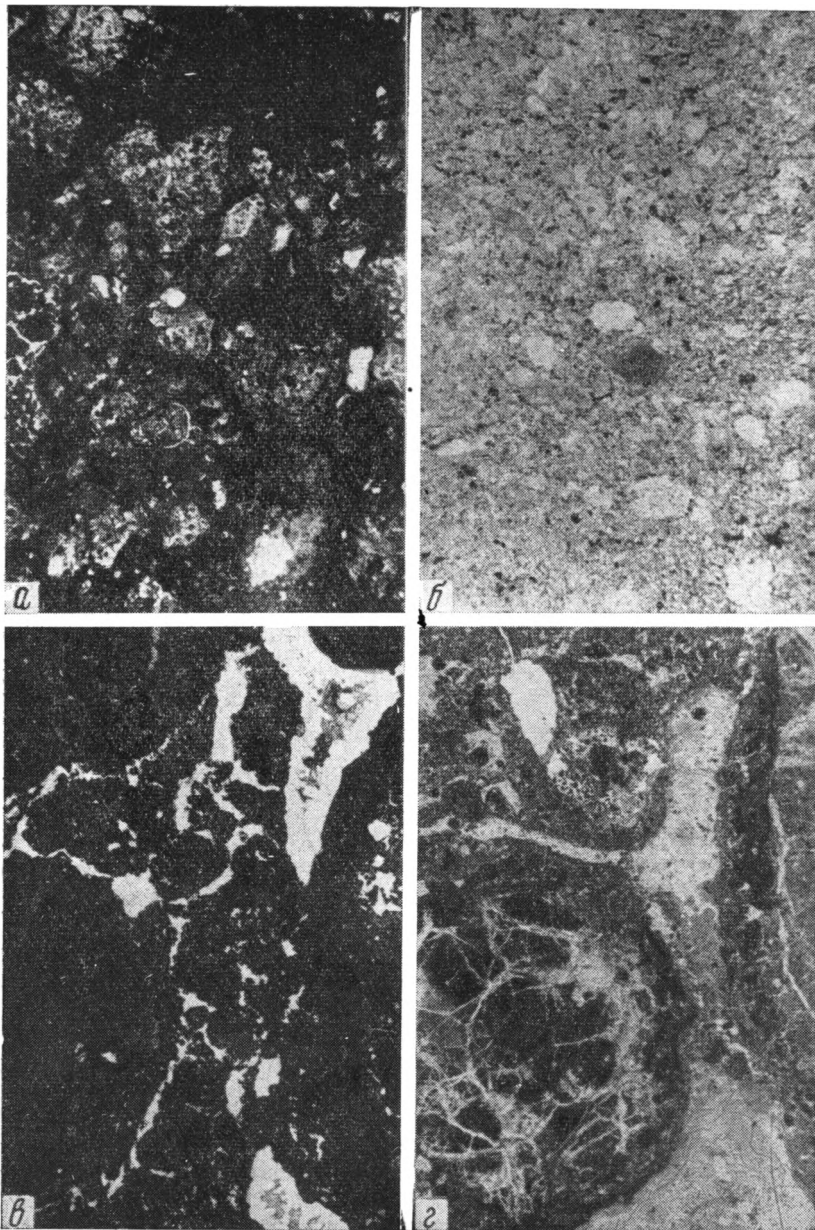
ОБЕСЦВЕЧИВАНИЕ ШЛИФОВ

Хорошие результаты дала обработка фотолитическим оксалатным методом прозрачных шлифов бокситов. Для этого были приготовлены открытые шлифы красных сухаристых и каменистых бокситов. Их поместили, как обычно, в оксалатный раствор под лампу 220 вт, а после того, как они побелели (через 1,5—2 час), покрыли стеклами. Изучение под микроскопом показало, что в шлифах сухаристых бокситов нацело, не затрагивая остальные компоненты породы, даже шамозит, удаляются окислы и гидроокислы железа, при этом «проявляются» такие детали структуры боксита, которые ранее были неразличимы (см. фигуру, а, б). Из шлифов каменистых бокситов, естественно, извлечение окисных соединений железа было менее полным, но даже такое частичное обесцвечивание позволяет рассмотреть внутреннюю структуру бобовин и цемента (см. фигуру, в, г).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Фотолитический оксалатный метод очень удобен и прост в применении. Весь процесс обработки и отмывка от реагента при использовании лампы мощностью не менее 375 вт занимал 20—30 мин. При оптимальных условиях обработки извлечение свободных окислов и гидроокислов из бокситов было полным. Об этом свидетельствует белый цвет остатков, а также практически полное растворение гематита (табл. 7, обр. 2). Если не всегда происходит полное извлечение Fe_2O_3 из боксита, то это говорит о селективном воздействии фотолиза на соединения Fe^{3+} . Неизвлеченное Fe^{3+} могло входить в состав таких минералов, как магнетит, титаномагнетит, находиться в решетках других минералов: гиббсита, бемита, каолинита, Ti-минералов и др., занимать внутрислоевые пространства в решетках глинистых минералов. Кроме того, сами окисные минералы Fe^{3+} , содержащие в кристаллической решетке Al^{3+} , менее чувствительны к растворению (Norrish, Taylor, 1961; Greenland et al., 1968). Детальное изучение остатков, полученных после обработки различных бокситов и особенно их отдельных составных частей (бобовин, обломков, гелей и др.), позволит в дальнейшем расшифровать особенности Fe^{3+} , не поддающегося растворению фотолитическим методом, а также его соотношение с Al^{3+} и другими химическими элементами бокситов. В данный момент можно только проинтерпретировать результаты обработки некоторых структурных элементов бокситов, а также чистых минералов, полученные нами и имеющиеся в литературе.

Как видно из табл. 9, тонкокристаллический гиббсит, содержащий незначительную примесь Fe_2O_3 и SiO_2 , не разрушается при обработке. Не разрушается и хорошо окристаллизованный каолинит. Каолинит с дефектной структурой частично растворяется, давая в вытяжку 2,25% SiO_2 . По данным А. Де Эндреди, обработка Fe-монтмориллонита фотолитическим методом не затрагивала железа в решетке этого минерала (De Endredy, 1963). При обработке Ti-минералов — рутила, анатаза и титаномагнетита — растворяются очень незначительные количества TiO_2 (табл. 9).



Микрофотографии шлифов бокситов до (а, в) и после (б, г) обеления фотолитическим методом, $\times 30$, николь один

а, б — боксит сухаристый, красный, с обломочной структурой основной массы, Верхнетобольское месторождение; в, г — боксит каменный, буро-красный, с бобово-обломочной структурой, Верхнетобольское месторождение

Что касается минералов окисного железа, то, как было показано, кристаллический гематит растворяется при обработке почти полностью (на 94%), а степень его растворения зависит от количества Al^{3+} , замещающего Fe^{3+} в его решетке. По мере возрастания содержания изоморфного Al^{3+} растворимость гематита падает (табл. 7, обр. 2, 3). Al-гетит, содержащий Al^{3+} , обладает еще более низкой растворимостью. Сходные данные о растворимости Al-гетитов можно найти в работе К. Норриша

Результаты обработки отдельных минералов фотолитическим методом

Минерал	Содержание компонентов, %							
	до обработки				в вытяжке			
	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	TiO ₂
Гиббсит	65,50	0,25	1,70	1,20	Нет	0,12	1,19	Нет
Каолинит *	39,20	46,40	0,62	0,43	»	Нет	0,95	»
Каолинит **	39,20	46,40	0,62	0,43	8,48	2,25	0,50	0,02
Рутил	He	опр.	8,91	91,25	Нет		1,74	0,12
Анатаз	»	»	He	опр.	»		0,91	0,20
Титаномагнетит	»	»	86,90	5,50	»		37,67	0,20

* Хорошо окристаллизованный.

** Тот же каолинит, но растривавшийся в шаровой мельнице 16 час.

и Р. Тейлора (Norrish, Taylor, 1961). Возможно, что именно присутствием Al³⁺ в кристаллических решетках гетитов и гематитов объясняется их различная растворимость в Na-дитионите и других реагентах, что в свою очередь явилось причиной расхождений во мнениях, встречающихся в литературе, относительно интенсивности растворения гетита и гематита (Mehra, Jackson, 1960; McKeague, Day, 1966).

Магнетит, по нашим данным, при обработке отдает в вытяжку около 50% своего железа. К сожалению, не удалось получить сведений о растворимости чистого маггемита γ-Fe₂O₃, входящего в состав черных магнитных бобовин каменных мезозойских бокситов и некоторых латеритов. Но если судить по растворимости Fe₂O₃ черных бобовин в целом или магнитной фракции каменных бокситов, в которых маггемит является основным минералом Fe³⁺, то при обработке их фотолитическим методом в вытяжку переходит только около 1/4 исходного Fe₂O₃. Возможно, что и в этом случае плохая растворимость маггемита объясняется присутствием Al³⁺ в его решетке.

Из чего же складывается сумма так называемых свободных окислов и гидроокислов железа, от которых «освобождается» боксит? Прежде всего растворяются, конечно, аморфные формы Fe₂O₃, затем частицы кристаллических минералов Fe³⁺ — гематита, гетита, их гидратированные формы, в меньшей степени магнетит, титаномагнетит, маггемит, а также Al—Fe-минералы — Al-гематит и Al-гетит. В рыхлых разностях бокситов растворяется Fe₂O₃ аутигенных бобовин гематитового состава с примесью лепидокрокита и маггемита. Интенсивно растворяются тонкодисперсные окислы и гидроокислы железа, пронизывающие основную массу бокситов.

Минералы железа и алюминия в основной массе бокситов имеют самую различную степень кристалличности. Они могут быть аморфными, плохо окристаллизованными, криптокристаллическими и кристаллическими. В работах последних лет, посвященных изучению свободных окислов железа в глинах, почвах, латеритах, показано, что свободные окислы железа чаще всего не образуют, как привыкли считать, коллоидные пленки или мостики между отдельными глинистыми и другими частицами, а слагают мелкие сферической формы частицы, размером 50—100 Å и их агрегаты, скапливающиеся на поверхности глинистых и других алюмосиликатных минералов в соответствии со знаком зарядов этих поверхностей и самих частиц гетита или гематита (Greenland et al., 1968; Deshpande et al., 1968).

И в боксите, особенно рыхлом, некоторое количество Fe³⁺ может сорбироваться на базальных отрицательно заряженных плоскостях пластинок каолинита или присутствовать в виде скоагулированных агрегатов на поверхности кристаллов гиббсита (Weiss, Russow, 1963; Follett, 1965).

Как было показано выше, извлечение свободных окислов железа из бокситов сопровождалось переходом в вытяжку некоторого количества Al_2O_3 и SiO_2 . Следует отметить, что при удалении железа из глинистых фракций почв, при разрушении железистых «рубашек» на минералах многие исследователи наблюдали переход в вытяжки иногда заметного количества Al_2O_3 и SiO_2 , не сопровождавшийся разрушением кристаллических решеток алюмосиликатных и других минералов (Follett et al., 1965; Deshpande et al., 1968). Просто эти Al_2O_3 и SiO_2 входили в состав комплекса свободных окислов наравне с железом. По данным К. Роса и др. (Roth et al., 1969), содержание Al_2O_3 в таком комплексе может составлять около 10%. Кроме того, окислы железа и алюминия способны сорбировать SiO_2 (Beckwith, Reeve, 1964; Acquage, Tinsley, 1965). При их растворении сорбированный SiO_2 высвобождается в раствор. Другим возможным источником SiO_2 в вытяжках может быть аморфный кремнезем, присутствие которого в бокситах и бокситовых породах является до сих пор спорным. Некоторое количество SiO_2 поступает в вытяжку при частичном растворении неупорядоченного, с дефектной структурой каолинита. Что касается Al_2O_3 в оксалатных вытяжках, то одним из его источников были растворяющиеся Al-гематит и Al-гетит; алюминий высвобождался при разрушении их решеток.

Источником некоторого количества TiO_2 в оксалатных вытяжках были обломочные зерна Ti-минералов, а также титан, входивший в состав свободных окислов железа и сорбированный на каолините.

ВЫВОДЫ

1. Фотолитический оксалатный метод в применении к бокситам, бокситовым породам, глинистым и другим осадочным породам, несомненно, имеет ряд преимуществ по сравнению с другими существующими методами удаления окислов железа, отличаясь от них простотой и быстротой выполнения. Являясь эффективным при удалении окислов железа из бокситов, этот метод практически не затрагивает минералы глинозема.

2. Метод позволяет не только удалить окисное железо, подготовив образец для дальнейшего минералогического изучения, но и может в какой-то мере служить методом селективного разделения различных форм Fe^{3+} , присутствующего в бокситах, что позволит в дальнейшем уточнить связь алюминия с Fe^{3+} , а также некоторых малых элементов с алюминием и железом.

3. Результаты, самые предварительные, полученные при обработке проб бокситов, а также быстрое и эффективное удаление железистых пленок с зерен минералов показывают, что фотолитический метод может оказаться полезным при некоторых процессах переработки сырья, в частности для улучшения качества железистых бокситов, очистки рудных концентратов.

ЛИТЕРАТУРА

- Бутузова Г. Ю., Дворецкая О. А., Степанец М. И. Опыт применения хлорированного спирта для удаления свободных окислов и гидроокислов железа из современных осадков Санторинской вулканической зоны.— Лitol. и полезн. ископ., 1967, № 4.
- Бушинский Г. И. Геология бокситов. М., «Недра», 1971.
- Рожкова Е. В. Применение центрифужного анализа для изучения минералогического состава бокситов.— В кн.: Современные методы минералогического исследования горных пород, руд и минералов. М., Госгеолтехиздат, 1957.
- Яшина Р. С., Гинзбург И. И. Проверка применения метода О. П. Мира и М. Л. Джексона по удалению окислов железа из почв и глин в минералогических целях.— Кора выветривания, вып. 5. М., Изд-во АН СССР, 1963.
- Acquage D., Tinsley J. Soluble silica in soils. In: Experimental pedology. Buttersworth, London, 1965, 126—149.
- Beckwith R., Reeve R. Studies on soluble silica in soils. The release of monosilicic acid from soils.— Austral. J. Soil Res., 1964, v. 2, No. 1.

- Blot A., Pédro G. Etude des relations entre la composition granulométrique et la constitution minéralogique des sols et horizons d'altération.— *Ann. Agron.*, 1967, v. 18(2), 203—216.
- Bromfield S. Studies of the relative importance of iron and aluminium in the sorption of phosphate by some Australian soils.— *Austral. J. Soil Res.*, 1965, v. 3, 31—44.
- Coffin D. A method for the determination of free iron in soil and clays.— *Canad. J. Soil Sci.*, 1963, v. 43, No. 1, 7—17.
- De Endredy A. Estimation of free iron oxides in soils and clays by a photolytic method.— *Clay Minerals Bull.*, 1963, v. 5, No. 29, 209—217.
- Deshpande T., Greenland D., Quirk J. Changes in soil properties associated with the removal of iron and aluminium oxides.— *J. Soil Sci.*, 1968, v. 19, No. 1, 108—122.
- Follett E. The retention of amorphous, colloidal, «ferric hydroxide» by kaolinites.— *J. Soil Sci.*, 1965, v. 16, 334—341.
- Follett E., McHardy W., Mitchell B., Smith B. Chemical dissolution techniques in the study of soil clays.— *Clay Minerals*, 1965, v. 6, No. 1.
- Gastuche M. L'aluminium libre en surface de la kaolinite.— *Bull. groupe franç. arg.*, 1957, t. 9, No. 4, 49—59.
- Greenland D., Oades J., Sherwin T. Electron-microscope observations of iron oxides in some red soils.— *J. Soil Sci.*, 1968, v. 19, No. 1, 123—126.
- McKee J., Day J. Dithionite and oxalate-extractable iron and aluminium as aids in differentiating various classes of soils.— *Canad. J. Soil Sci.*, 1966, v. 46, 13—22.
- Mehra O., Jackson M. Iron oxide removal from soils and clays by a dithionite-citrate system with sodium bicarbonate buffer.— *Clay and Clay Minerals*, 1960, v. 7, 317—327.
- Norrish K., Taylor R. The isomorphous replacement of iron by aluminium in soil goethites.— *J. Soil Sci.*, 1961, v. 12, No. 2, 294—306.
- Parker C. A new sensitive chemical actinometer. I. Some trials with potassium ferrioxalate.— *Proc. Roy. Soc. London, Ser. A, Math.-Phys. Sci.*, 1953, v. 220, No. 1140, 104—116.
- Parker C. Induced Autoxidation of Oxalate in relation to the photolysis of potassium ferrioxalate.— *Trans. Faraday Soc.*, 1954, v. 50, pt. 11, No. 383, 1213—1221.
- Robichet O. Recherches sur les oxides de fer et de manganèse dans les sols.— *Ann. Agron.*, 1957, 511—572.
- Roth C., Jackson M., Syers J. Differration effect on strurtural ferrous-ferric iron ratio dna CEC of vermiculites and soils.— *Clays and Clay. Minerals*, 1969, v. 17, No. 5.
- Saunders W. Aluminium extracted by neutral citrate-dethionite reagent.— *Nature*, 1959, v. 184, No. 4704, 2037.
- Sawhney B. Aluminium interlayers in clay minerals.— *Trans. 7th Internat. Congr. Soil Sci.*, 1960, v. 4, 476—481.
- Tamm O. Eine Method zur Bestimmung der anorganischen Komponenten des Gelkomplex in Boden.— *Meddl. Skogsförsök.*, Stockholm, 1922, v. 19, 385.
- Weaver R., Syers J., Jackson M. Determination of silica in citrae bicarbonate-dithionite extracts of soils.— *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 1968, v. 32, 497—501.
- Weiss A., Russow J. Über die Lage der austauschbaren kationen bei kaolinit.— *Proc. Internat. Clay Conf. Stockholm*, 1963, 1, 203—213.

ВИМС,
Геологический институт АН СССР
Москва

Дата поступления
10.V.1972

ХИМИКО-МИНЕРАЛЬНЫЙ СОСТАВ КОНКРЕЦИЙ И ВМЕЩАЮЩИХ ПОРОД *

П. В. ЗАРИЦКИЙ

Обосновывается положение, что химико-минеральный состав конкрециеобразователя (К) — основной признак, отличающий конкреции от вмещающих пород (осадков) и позволяющий в комплексе с другими признаками и особенностями формирования конкреций выделять их в особую группу аутигенных минеральных агрегатов, изучение которых имеет большой теоретический и практический интерес. В составе К, наряду с ведущим минералом могут участвовать и второстепенные по значению аутигенные минералы. По составу К среди конкреций можно выделить моно-, би- и полиминеральные агрегаты. В сложении современных и ископаемых конкреций участвуют почти все известные типы и классы минералов. Широко распространены также конкреции смешанного состава (карбонатно-сульфидные и т. п.). Кроме главных минералообразующих элементов в сложении конкреций участвуют многие малые химические элементы, включая радиоактивные. Качественный состав и содержание малых элементов в конкрециях определяется многими причинами: составом и структурой К, количеством и характером материала субстрата, захваченного в процессе роста конкреций, фаціальными условиями осадконакопления — диагенеза вмещающих пород и формой нахождения элементов в осадке, что определяет геохимическую подвижность и степень участия элементов в перераспределении вещества в осадке. Анализ соотношения состава конкреций и состава рассеянных аутигенных минералов вмещающих пород показал, что в ходе перераспределения вещества и конкрециеобразования имеет место химическая дифференциация. Химико-минеральные типы конкреций образуют закономерные минералого-парагенетические ассоциации с вмещающими их породами. Обнаруживается также приуроченность характерных по составу конкреционных комплексов к определенным формациям осадочных пород.

В наши дни большое значение минеральных включений конкреционной природы в осадочных породах и осадках осознано широкими кругами геологов и литологов. Показатель этого — все нарастающий поток публикаций и особенно первое в мире совещание по проблеме «Конкреции и конкреционный анализ», состоявшееся в Ленинграде в 1970 г.

В дальнейшем изложении мне придется оперировать в основном материалом по изучению конкреций из угленосных отложений по той причине, что этот материал мне больше знаком и многие вопросы, затронутые в настоящей статье, были поставлены и в той или иной мере решены при изучении конкреций из угленосных отложений.

ОСОБЕННОСТИ МИНЕРАЛЬНОГО СОСТАВА КОНКРЕЦИИ

По составу конкрециеобразователя среди конкреций выделяются моно-, би- и полиминеральные разновидности. В составе их наряду с ведущим минералом (или минералами) могут быть и второстепенные по значению аутигенные минералы.

Неоднородность минерального состава конкреций может проявляться двояко: когда конкрециеобразующие минералы более или менее рав-

* Доклад, прочитанный на семинаре «Конкреции и конкреционный анализ» в 1970 г., в Ленинграде.

номерно распределены в теле конкреции и когда разные минералы слагают полностью или преимущественно отдельные части конкреций, например, концентрически-зонального строения. Естественно, между этими крайними типами могут быть и промежуточные, с постепенными переходами.

Зональное строение конкреций, обусловленное изменением состава конкрециеобразователя в радиальном направлении, по нашим представлениям отражает эволюцию состава и физико-химических условий среды иловых растворов во времени, в ходе диагенеза. Поэтому маловероятны представления А. А. Чумакова (1947) о метасоматическом замещении одних конкрециеобразующих карбонатов другими как причине зональности конкреций. Тем более, что каких-либо явных следов замещения наблюдать не удастся. Нельзя согласиться и с утверждением К. А. Баранова (1960), что конкрециеобразующие минералы — результат диагенетической перекристаллизации соответствующих смесей карбонатных компонентов: доломит, например — перекристаллизация кальцита и магнезита, анкерит — кальцита, магнезита, сидерита и т. п. Трудно допустить, чтобы в ходе диагенеза в одних и тех же условиях среды в осадке одновременно образовывались и даже стягивались в одни и те же участки (конкреции) столь различные по условиям образования минералы, как кальцит, сидерит и магнезит.

Специальным исследованием показано наличие кальцита в конкрециях существенно Fe-карбонатных (Зарицкий, 1965; Эренбург, 1962). Если считать их первичными, то совместное нахождение кальцита и сидерита трудно объяснить, учитывая известный антагонизм этих карбонатов в диагенезе (Страхов, 1960; Македонов, 1957; Зарицкий, 1956, 1959). Весьма вероятно, что присутствие свободного CaCO_3 в образцах конкреций магнезиосидеритов с повышенным валовым содержанием углекислого кальция не является первичной их особенностью, а представляет собой результат частичного распада твердого поликомпонентного раствора. С течением времени избыточный против известного предела углекислый кальций обособлялся в виде диффузно рассеянных кристаллитов в массе магнезиосидерита. Если это так, то перекристаллизация изначально криптокристаллического конкрециеобразующего материала приводила не к интеграции, как считают К. А. Баранов (1960) и Г. Н. Перозин и Н. Т. Мандрикова (1966), а напротив, способствовала отделению избыточной части растворенного кальция, т. е. сопровождалась очисткой магнезиосидерита от CaCO_3 . Подобный процесс экссолюции доломита из кальцита в метаморфизованных породах был исследован ранее (Goldsmith a. o., 1955).

В сложении современных и ископаемых конкреций участвуют почти все известные типы и классы минералов: самородные элементы, сернистые и им подобные соединения, галоиды, окислы и гидроокислы, кислородные соли (карбонаты, сульфаты, фосфаты, бораты, силикаты и др.). Широко распространены конкреции смешанного состава: сульфидно-карбонатные, сульфатно-карбонатные, карбонатно-фосфатные, силикатно-карбонатные, и т. п., с широкими пределами содержания компонентов.

В сложении конкреций кроме вещества конкрециеобразователя обычно принимает участие захваченный в ходе роста конкреций в среде осадка (породы) материал. Количественные соотношения между конкрециеобразователем и материалом субстрата могут колебаться в широких пределах, однако вещественный состав конкреций как главный классификационный признак их определяется наличием и характером конкрециеобразователя (Македонов, 1966).

Минеральный состав глинистого вещества в конкрециях и вмещающих породах различный (Зарицкий, 1971; Füchtbauer, Goldschmidt, 1963; и др.). Это свидетельствует о возможности использования конкреций не только для изучения процессов аутигенного минералообразования, но и

для выяснения характера и степени преобразования исходного глинистого материала («законсервированного» в конкрециях) вмещающих пород в диагенезе и постдиагенетические этапы литогенеза. Сказанное справедливо не только по отношению к глинистым, но и ко многим другим минералам.

Давно замечено, что органические остатки в телах конкреций лучше сохранены, чем во вмещающих их породах. Конкреции, даже позднедиагенетические, отличаются также в целом повышенным содержанием рассеянного органического вещества по сравнению с содержанием последнего во вмещающих породах. Конечно, не может быть и речи о стягивании органического вещества в участки осадка, где формировались конкреции. Органическое вещество, как и обломочный материал, механически захватывалось растущими в среде осадка конкрециями. Причина, по нашему мнению, заключается в лучшей сохранности при консервации органического вещества в телах конкреций по сравнению с боковой породой. И это легко представить, если иметь в виду раннедиагенетический характер изученных конкреций и то обстоятельство, что изменение органического вещества, сопровождавшееся частичным его разложением (проще говоря, уменьшением количества), происходит в породах и в позднем диагенезе и в катагенезе. Следовательно, правильнее говорить о сходстве, а не о тождестве, материала в конкреции и материала субстрата.

ОСОБЕННОСТИ ХИМИЧЕСКОГО И ИЗОТОПНОГО СОСТАВА КОНКРЕЦИИ

Кроме главных конкрециеобразующих в сложении конкреций участвуют многие малые химические элементы, включая радиоактивные. Возрастающая год от года детальность изучения химизма конкреций позволяет открывать в них концентрацию или присутствие все большего числа химических элементов.

Обзор представлений за последние два-три десятилетия об участии малых элементов в диагенетической миграции вещества и в сложении конкреций, а также результаты исследований автором карбонатных, сульфидных и кремнистых конкреций угленосных отложений изложены ранее (Зарицкий, 1971).

Количественным спектральным анализом изучены конкреции и вмещающие их породы, а для карбонатных конкреций — дополнительно растворимая и нерастворимая в соляной кислоте часть их. Оказалось, что содержание кластогенных и сорбированных коллоидами элементов в карбонатных конкрециях любого состава определяется количеством и характером минерального нерастворимого остатка. Такие элементы, как Ti, Zr, Sr, V и др., связаны с обломочным алеврито-глинистым материалом, а Ni, Co, Cu, Mo, As, Hg и др. — преимущественно с аутигенными дисульфидами железа. Гели природных карбонатов имеют положительный заряд, вследствие чего они не могут сорбировать катионы металлов. Весьма вероятно, что именно сорбцией карбонатными гелями аниона $(\text{PO}_4)^{3-}$ объясняется постоянная концентрация фосфора в конкрециях карбонатных и практически полное отсутствие фосфора в стяжениях дисульфида железа и кремнистых конкрециях.

Различие в составе и содержании малых элементов конкреций из отложений различных фаций касается прежде всего марганца и стронция. Причины различия по содержанию марганца не всегда достаточно определенные в силу его способности замещать как железо, так и кальций в карбонатах. Относительная концентрация стронция в конкрециях — индикатор фациальной обстановки образования вмещающих конкреции пород. Чем больше условия осадконакопления приближались к нормально-морским, тем выше относительное содержание стронция в конкрециях, т. е. стронций концентрируется в существенно Са-карбонатных конкре-

циях. Хорошим показателем является и фосфор, хотя он и не связан непосредственно с карбонатами.

Распределение элементов между аутигенными минералами пород определяется химической дифференциацией вещества, кристаллохимическим отбором, возможностью фиксации их в той или иной форме в диагенетических минеральных образованиях, равно как и возможностью элементов переходить в иловый раствор в условиях диагенеза. Нельзя поэтому на том основании, что такие элементы, как Ni, Co, Cu, Pb, Zn, Mo, Hg и др. не концентрируются в карбонатных конкрециях, делать вывод об их неподвижности в диагенезе. В сульфидных конкрециях концентрируются именно эти элементы, и их следует относить к группе подвижных. Несомненное свидетельство участия в диагенетической миграции вещества, в том числе и в особенности в позднем диагенезе, многих малых элементов — широко распространенные позднедиагенетические минеральные новообразования по контракционным трещинам конкреций-септарий (барит, галенит, сфалерит, халькопирит и др.), содержащие в свою очередь в своем составе ряд элементов-примесей.

Таким образом, многие малые и редкие элементы входят в состав диагенетических образований в качестве минералообразующих элементов или элементов-примесей и принимают участие в диагенетическом перераспределении вещества.

В последние годы появились новые данные по содержанию малых и редких элементов в конкрециях различного состава (Бровков, 1964; Данчев и др., 1969; Гирин и др., 1970, и др.). Быстро растет число работ о содержании редких и рассеянных элементов в Fe — Mn-конкрециях со дна океанов, в которых уже обнаружены в повышенных концентрациях десятки элементов: U, Th, Ra, Hg, Cu, Ni, Co, Pb, Zn и др. Факт концентрации их имеет большое значение для выяснения вопросов об участии химических элементов в миграции вещества в ходе конкрецеобразования и о связи химико-минерального состава конкреций с составом и условиями образования вмещающих их пород.

Изучение изотопов имеет большое значение при решении ряда сложных вопросов геохимии и генезиса конкреций. Уже первые работы в этом направлении показывают широкие возможности такого изучения и порождают надежды на получение в будущем интересных результатов. Приведем некоторые примеры. При изучении изотопного состава углерода стяжений сидерита из сланцев пенсильванского возраста (Weber а. о., 1964) установлено, что пресноводные сидериты содержат более легкий углерод по сравнению с сидеритами морскими и солоноватоводными. Правда, последние две группы не удается надежно различать по соотношению изотопов $C^{13} : C^{12}$. Авторы считают метод удовлетворительным и применимым для целей фациального анализа и палеогеографии, особенно там, где нет фауны.

В процессе роста карбонатных конкреций в байосских отложениях Дагестана изменялся изотопный состав углерода (Галимов, Гирин, 1968). Максимально обогащены C^{12} центральные части зональных конкреций, тогда как к периферии кальцитовых и сидеритовых стяжений происходит утяжеление углерода. Однако, углерод сидерита, образовавшегося одновременно с кальцитом, всегда тяжелее углерода кальцитового ($\delta C^{13} = +0,25 \div +0,30$). Для более поздних конкреций и кальцита трещин синерезиса вновь наблюдается облегчение углерода. Таким образом, распределение изотопов в процессах диагенетического минералообразования — установленный факт (Чухров, 1970).

Интересные данные были получены при изучении изотопного состава сульфатной серы баритовых конкреций из мергеля киевского яруса палеогена Донецкого бассейна (Виноградов, Зарицкий, 1968). Образование баритовых конкреций в стадии раннего диагенеза осадка, однородный состав вмещающий толщи мергелей, отсутствие зараженности ее органи-

ческим веществом, ничтожное количество пирита — все эти особенности киевских мергелей указывают как будто бы на слабое развитие процессов сульфатредукции в илах и на условия, которые соответствуют представлению о неограниченном запасе сульфатов. Поэтому следовало ожидать равномерного распределения изотопов серы в баритовых конкрециях и отношения $S^{32}:S^{34}$, близкого к океаническому: 21,7 ($\delta S^{34} = +20\text{‰}$).

Полученные результаты, однако, опровергли эти предположения. Сера барита отличается исключительным непостоянством изотопного состава в различных конкрециях и в пределах одной и той же конкреции. Общий разброс изотопных отношений превышает 30‰ (от +13 до +46‰). Другая важная особенность изотопного состава серы баритов — общая обогащенность тяжелым изотопом S^{34} по сравнению со средним составом серы Земли, что с несомненностью подтверждает очевидную роль океанического сульфата (обогащенного S^{34}) в формировании баритовых конкреций. В то же время пестрота изотопных отношений сульфатной серы требует объяснения.

Единственная причина, которая могла привести к дальнейшему утяжелению сульфатной серы баритов по сравнению с океанической ($\delta S^{34} = +20\text{‰}$), — ее восстановление в условиях ограниченного запаса сульфатов в осадке. А это означает, что в илах, где формировались баритовые конкреции, интенсивно шел процесс сульфатредукции, хотя следов его во внешнем облике осадка (породы) почти не обнаруживается. По-видимому, общая обедненность илистого осадка железом приводила к тому, что почти весь возникающий при восстановлении сульфатов сероводород удалялся, а вместе с ним и легкая сера; сульфатный остаток относительно обогащался тяжелым изотопом S^{34} .

Вывод об интенсивной сульфатредукции позволяет подойти к объяснению более сложного случая: облегчению изотопного состава серы баритов относительно исходной серы морской воды. Сероводород, беспрепятственно удалявшийся из восстановительной зоны илистого осадка, мог попадать в зоны или участки относительной аэрации, где он снова окислялся до сульфата. А так как окисление сероводорода не сопровождается изотопным сдвигом, возникал сульфат, обогащенный легким изотопом серы, в такой же степени как и сера сероводорода исходного. Легкий вторичный сульфат мог смешиваться в различной пропорции с нормальным океаническим сульфатом, давая промежуточные пестрые значения изотопных отношений серы в иловых водах, а следовательно, и в баритовых конкрециях. Если бы окисление сероводорода и смещение вторичного сульфата происходило не в условиях относительно затрудненного водообмена, т. е. не в самом иловом осадке, а в придонной воде, то изотопный состав баритовых конкреций скорее всего соответствовал бы составу серы океанического сульфата.

На этом примере, как нам представляется, можно видеть, что целый ряд тонких сторон геохимии диагенеза осадков и конкрециеобразования удастся расшифровать только благодаря применению нового и весьма перспективного метода: изучению изотопного состава химических элементов минеральных образований.

СООТНОШЕНИЕ СОСТАВА КОНКРЕЦИЙ И СОСТАВА РАССЕЯННЫХ АУТИГЕННЫХ МИНЕРАЛОВ ВМЕЩАЮЩИХ ПОРОД

Очень интересно сопоставить состав конкреций с составом диффузно рассеянных минералов вмещающих пород. Данных по изучению этих групп минеральных образований очень мало. Сравнительное изучение аутигенных минералов угленосных отложений (конкреций, минералов цемента пород и минеральных новообразований в теле конкреций-сепарий) показало, что конкреционные образования в отношении химико-

минерального состава занимают в известной мере особое положение (Зарицкий, 1956, 1959). Если основная масса цементирующего вещества пород сложена глинистыми минералами и кремнеземом с подчиненным развитием карбонатов, то в конкрециях, напротив, карбонаты доминируют. Интересно было выяснить соответствие рассеянных в породах карбонатов карбонатам конкреций и тем самым возможность использования обоих в качестве показателя условий осадконакопления и раннего диагенеза заключающих их угленосных отложений. Подробные сведения по этому вопросу изложены нами ранее (Зарицкий, 1971), здесь же мы приведем некоторые основные выводы.

Изучались специально подобранные парные (конкреции — вмещающая порода) образцы из различных фаций угленосных отложений. Результаты позволяют говорить о сходстве в целом, но не о тождестве аутигенных карбонатных образований в виде конкреций, с одной стороны, и в виде рассеянных карбонатов в цементе вмещающих пород — с другой. Сравнительное изучение показало, что процесс конкрециеобразования нельзя рассматривать как простое стягивание через фазу раствора в определенных точках (участках) осадка рассеянных аутигенных карбонатов, что в ходе диагенетического перераспределения вещества проявляется тенденция к преимущественной концентрации в конкрециях одного из карбонатных компонентов. Соотношения составов конкреций и рассеянных карбонатов определяются в конечном счете действием двух категорий причин.

С одной стороны, сходство составов обусловлено тесной связью обоих карбонатов как образований в основном раннедиагенетических с фациальными условиями осадконакопления и геохимической обстановкой стадии диагенеза заключающих их осадков; с другой — известное различие их состава — результат химической дифференциации карбонатного вещества в ходе перераспределения и конкрециеобразования. Рассеянные в породах карбонаты и в последиагенетический этап развития и существования пород могут в той или иной мере изменяться под действием циркулирующих в породах растворов, что является еще одной причиной отлгичия состава их от состава конкреционных образований. В то же время зона катагенеза наследует состав конкрециеобразующих минералов, сформировавшихся в стадии раннего диагенеза. Поэтому именно карбонатные конкреции среди аутигенных карбонатов — наиболее чувствительные индикаторы условий образования и раннего диагенеза вмещающих их пород.

ПЕРЕРАСПРЕДЕЛЕНИЕ ВЕЩЕСТВА В ДИАГЕНЕЗЕ

Есть и вторая, не менее важная, сторона сравнительного изучения конкреций и аутигенных минералов, рассеянных во вмещающих породах. Если конкреционная продуктивность отложений оценивается коэффициентом конкрециеносности ($кг/т$ или $кг/м^3$), то показателями интенсивности миграции элементов в диагенезе являются коэффициенты относительной и абсолютной концентрации элементов в конкрециях. На примере карбонатных конкреций из различных в фациальном отношении отложений установлена четкая корреляция между последними двумя коэффициентами (Зарицкий, 1971). Вместе с тем показано, что для количественной оценки диагенетического перераспределения вещества в осадках необходимо вычислять оба коэффициента, поскольку они не заменяют, а дополняют друг друга. Нельзя также, по нашему мнению, рассматривать коэффициент относительной концентрации в качестве прямого показателя миграционной способности элементов в диагенезе, как это делают Э. В. Тимофеева (1963) и Ч. М. Халифа-заде и С. М. Аббасова (1963), или утверждать, что «геохимически более подвижным нужно считать тот компонент, который обнаруживает большую склонность к накоплению в конкрециях» (Шурубор, 1967).

В таком случае кремний и железо в кремнистых и сульфидных конкрециях среди известняков следовало бы считать более подвижными, чем кальций. Обычно кальция мало в железисто-карбонатных конкрециях именно по причине высокой его подвижности при диагенезе осадков, в которых формируются эти конкреции. Сказывается также действие кристаллохимического отбора, ограниченная возможность изоморфного вхождения кальция в структуру Fe-карбоната. Поэтому степень концентрации элементов в диагенетических конкрециях, выражаемая коэффициентом относительной концентрации, определяется не только миграционной способностью их в диагенезе, но также и возможностью перехода их в твердую фазу в конкретных физико-химических условиях среды.

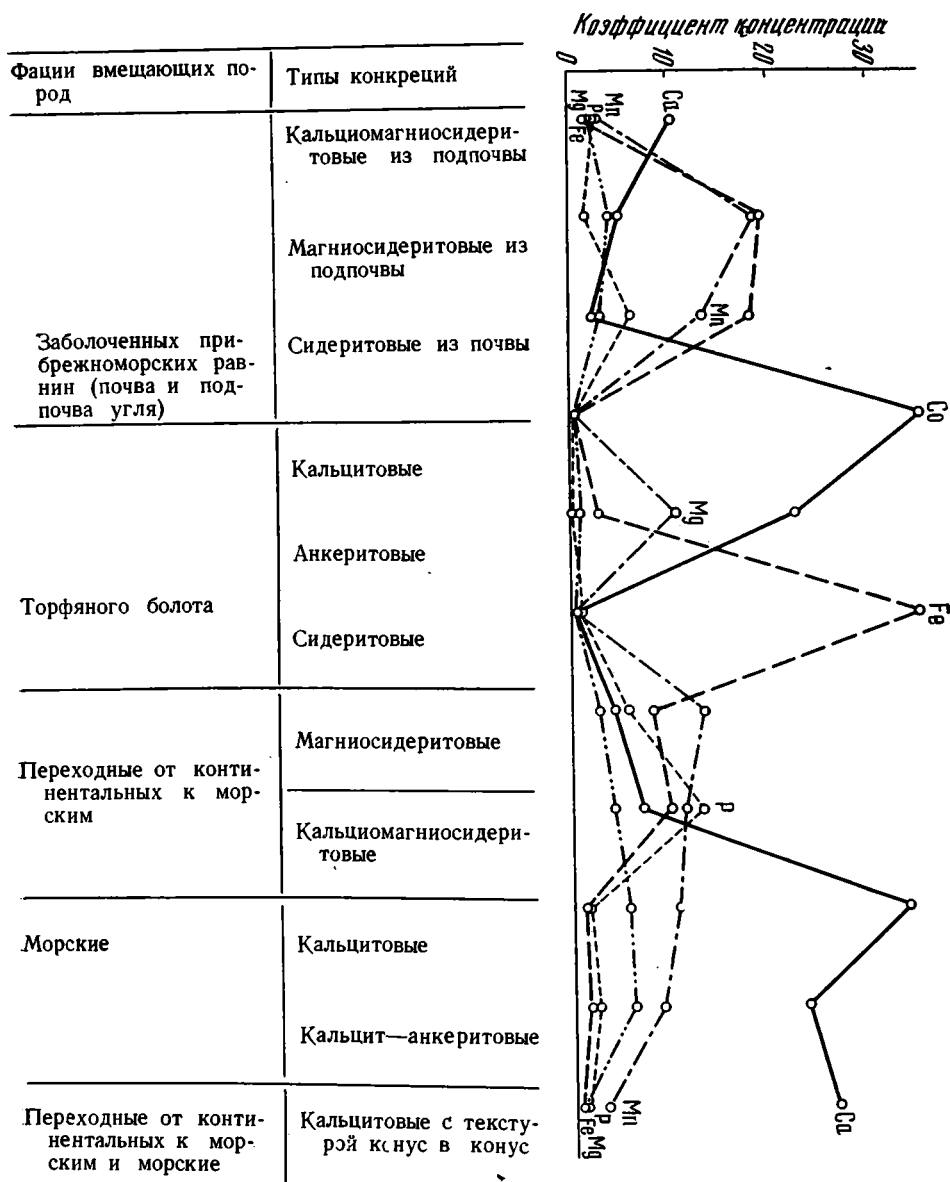
Материал, которым мы располагаем, позволяет сделать вывод, что образуют конкреции такие элементы, для которых в раннем диагенезе реализуются благоприятные условия как для мобилизации (перехода в иловые растворы), так и для осаждения их в виде диагенетических минералов.

Приведенные соображения показывают, что миграционная способность элементов и состав компонентов выпадающих из растворов, регулируются, с одной стороны, свойствами элементов или их соединений, а с другой — физико-химическими условиями среды в осадках в раннем диагенезе, которые в свою очередь «закладывались» еще в стадии седиментогенеза. На фигуре можно видеть изменения коэффициентов концентрации одних и тех же элементов в конкрециях разных фаций угленосных отложений Донецкого бассейна. Эти данные позволяют, как нам кажется, увидеть, насколько сложна и в то же время вполне определена связь химико-минерального состава конкреций с составом и условиями образования вмещающих их пород. Изменение геохимической подвижности элементов во времени, обусловленное изменением физико-химических условий в осадках в течение диагенеза, неизбежно приводит к изменению состава разновременных диагенетических минералов. Это особенно хорошо можно видеть на конкрециях зонального строения, в различии состава карбонатов конкреций и карбонатов септарных трещин. На этих примерах со всей определенностью вскрывается стадийный характер диагенетического минералообразования.

Концентрации химических элементов в карбонатных конкрециях различных фаций угленосных отложений создаются обычно на кларковом фоне, т. е. для возникновения концентрации главных элементов карбонатных конкреций любого состава первичное избыточное обогащение осадков не является необходимым (Зарицкий, 1971). Наши данные не позволяют согласиться с утверждением А. В. Сокольской и М. Т. Кучеренко (1963), изучавших конкреции карбона Донбасса, о том, что химико-минеральный состав карбонатных конкреций определяется содержанием Ca, Mg, Fe и Mn в первоначальном осадке.

В заключение следует подчеркнуть, что вследствие отмеченных выше особенностей перераспределения вещества в диагенезе химико-минеральные типы конкреций образуют закономерные минералого-парагенетические ассоциации с вмещающими их породами. Факторами, определяющими вещественный состав конкреций, являются: петрографический и химико-минеральный составы и фациальные условия осадконакопления и диагенеза вмещающих пород.

В свою очередь наблюдается приуроченность характерных по составу сообществ конкреций — конкреционных комплексов — к определенным формациям осадочных пород. Иллюстрация этого — многокилометровая толща каменноугольных отложений Донецкого бассейна. В ней известно два максимума угленакопления в интервалах свиты C_2^5 — C_2^7 среднего и свиты C_1^3 нижнего карбона. Теперь установлено, что этим максимумам в точности соответствуют два максимума образования конкреций.



Изменение коэффициента относительной концентрации элементов (K_k) в конкрециях из пород различных фаций

В разрезе карбона отчетливо выделяются два резко различных типа угленакопления, тесно связанных с различиями палеогеографических и тектонических условий (Феофилова, Левенштейн, 1963). Эти различия их настолько значительны, что позволяют говорить о двух типах угленосных формаций Донецкого бассейна. Сравнение химического состава конкреционных комплексов указанных выше интервалов разреза карбона дает основание поддержать вывод о различии ниже- и среднекарбоновой угленосных формаций. Если конкреции части разреза, заключающей нижекарбоновый максимум промышленного угленакопления, характеризуются относительным однообразием состава, определяемым высоким содержанием железистого карбоната (FeCO_3 — 68,82; CaCO_3 — 11,65; MgCO_3 — 19,36%), то конкреционный комплекс, соответствующий

интервалу свит C_2^5 — C_2^7 среднего карбона, отличается бóльшим разнообразием химико-минерального состава конкрециеобразующих карбонатов ($FeCO_3$ — 54,75; $CaCO_3$ — 31,56; $MgCO_3$ — 12,85%), что является отражением отмеченного выше различия условий осадко- и угленакопления в нижнем и среднем карбоне.

Из сказанного следует, что различие вещественного состава конкреционных комплексов сравниваемых интервалов разреза — дополнительный, но имеющий и самостоятельное значение, аргумент в пользу вывода о двух типах угленосных формаций в донецком карбоне.

Этот пример, как и материалы по другим бассейнам, показывает значение изучения конкреций не только для фациального, но и для формационного анализа осадочных толщ.

ЛИТЕРАТУРА

- Баранов К. А. Геохимия конкреций.— В сб.: Материалы по геологии, петрографии и металлогении некоторых районов Якутской АССР. Тр. Ин-та геол. Якутск. фил. СО АН СССР, Якутск, 1960.
- Бровков Г. Н. Рассеянные элементы в отложениях среднего палеозоя Тувинского межгорного прогиба.— Литол. и полезн. ископ., 1964, № 3.
- Виноградов В. И., Зарицкий П. В. Изотопный состав серы баритовых конкреций в киевском мергеле Донбасса.— Докл. АН СССР, 1968, т. 180, № 2.
- Галимов Э. М., Гирин Ю. П. Изменение изотопного состава углерода в процессе образования карбонатных конкреций.— Геохимия, 1968, № 2.
- Гирин Ю. П., Балашов Ю. А., Братишко Р. Х. Перераспределение редкоземельных элементов в процессе диагенеза гумидных осадков.— Геохимия, 1970, № 5.
- Данчев В. И., Стрелянов Н. В., Васильева Г. Л., Некрасова Л. П. Бериллий в угленосных отложениях и сидеритовых конкрециях третичного возраста.— Литол. и полезн. ископ., 1969, № 5.
- Зарицкий П. В. Карбонатные конкреции угленосных отложений как показатели фациальных условий осадконакопления.— Докл. АН СССР, 1956, т. 110, № 4.
- Зарицкий П. В. Конкреции угленосных отложений Донецкого бассейна. Изд-во Харьковского ун-та, 1959.
- Зарицкий П. В. Изоморфизм железа, магния и кальция в карбонатных конкрециях угленосных отложений Донецкого бассейна.— Литол. и полезн. ископ., 1965, № 3.
- Зарицкий П. В. Минералогия и геохимия диагенеза угленосных отложений, ч. II, Изд-во Харьковского ун-та, 1971.
- Македонов А. В. Парагенезис углей и конкреций воркутской серии Печорского бассейна.— Изв. АН СССР, сер. геол., 1957, № 8.
- Македонов А. В. Современные конкреции в осадках и почвах. Л., «Наука», 1966.
- Перозин Г. Н., Мандрикова Н. Т. Изоморфизм в карбонатах и его значение для решения некоторых генетических вопросов.— В сб.: Физические методы исследования минералов осадочных пород, М., «Наука», 1966.
- Сокольская А. В., Кучеренко М. Т. Литолого-фациальная характеристика каменноугольных отложений.— В кн.: Закономерности угленакопления на территории западного Донбасса, М., Госгориздат, 1963.
- Страхов Н. М. Основы теории литогенеза, т. II, М., Изд-во АН СССР, 1960.
- Тимофеева З. В. Фациально-геохимические условия образования диагенетических сидеритовых руд.— Литол. и полезн. ископ., 1963, № 1.
- Феофилова А. П., Левенштейн М. Л. Особенности осадко- и угленакопления в нижнем и среднем карбоне Донецкого бассейна. М., Изд-во АН СССР, 1963.
- Халифа-Заде Ч. М., Аббасова С. М. Сидеритовые залежи Дагестана. М. Изд-во АН СССР, 1963.
- Чумаков А. А. Нижнекаменноугольные сидериты р. Кожима (Приполярный Урал).— Уч. зап. Карело-Финск. ун-та, сер. геол., 1947, т. II, в. 2.
- Чухров Ф. В. К вопросу об изотопном фракционировании серы в литогенезе.— Литол. и полезн. ископ., 1970, № 2.
- Шурубор Ю. В. Подвижность компонентов и ее влияние на образование диагенетических конкреций.— Докл. АН СССР, 1967, т. 172, № 3.
- Эренбург Б. Г. Рентгенометрическое исследование кальцийсодержащих сидеритов.— Зап. Всес. минералог. о-ва, 1962, ч. 91, в. 5.
- Füchtbauer H., Goldschmidt H. Beobachtungen zur Tormineral — Diagenese.— Internat. Clay Conf., Stockholm, 1963, v. 1.
- Goldschmidt J. R., Graf D. L., Joensuu O. I. The occurrence of magnesian calcites in nature.— Geochim. et cosmochim. acta, 1955, v. 7, N 516.
- Weber J. H., Williams E. G., Keith M. L. Paleoenvironmental significance of carbon isotopic composition of siberite nodules in some shales of Pennsylvanian age.— J. Sediment. Petrol., 1964, v. 34, No. 4.

УДК 550.4 : 546.791

СОДЕРЖАНИЕ УРАНА В НЕИЗМЕНЕННЫХ ОСАДОЧНЫХ ПОРОДАХ РАЗЛИЧНЫХ ТИПОВ И ЗОНАХ ОКИСЛЕНИЯ

Е. М. ШМАРИОВИЧ

Дается характеристика содержаний урана в мезозойско-кайнозойских отложениях разных генетических и геохимических типов; устанавливается, что эти содержания в целом соответствуют кларковым значениям ($1-4 \cdot 10^{-4}\%$). Несколько повышенной ураноносностью (иногда до $2 \cdot 10^{-4}\%$) выделяются породы, богатые сорбентами и осадителями, в особенности те из них, для которых можно предполагать наложение дополнительных концентраций на стадии диагенеза континентальных осадков. На основе сопоставления данных по ураноносности неизменных пород и пород, подвергшихся поверхностному и пластовому окислению, делается вывод, что первичные рассеянные содержания во вмещающей осадочной толще не являлись существенным источником урана при формировании изученных пластообразных эпигенетических месторождений.

Кларки урана для осадочных пород, вычисленные различными исследователями, колеблются в пределах $1,8-4,0 \cdot 10^{-4}\%$ и в среднем близки к $3,0 \cdot 10^{-4}\%$. По А. П. Виноградову (1955), среднее содержание урана в глинистых породах $3,2 \cdot 10^{-4}\%$; по В. И. Баранову — $4,1 \cdot 10^{-4}\%$, по Х. Холланду — $3,1 \cdot 10^{-4}\%$ (Евсеева, Перельман, 1962); кларк урана для песчаников, по Х. Холланду — $2 \cdot 10^{-4}\%$. К. К. Турекьян и К. Х. Ведеполь (Turekian, Wedepohl, 1961) приводят следующие значения кларковых содержаний урана: в глинах — $3,7 \cdot 10^{-4}\%$, в песчаниках — $4,5 \cdot 10^{-5}\%$, в карбонатных породах — $2,2 \cdot 10^{-4}\%$.

Значительный материал накоплен в настоящее время по ураноносности современных донных осадков рек, озер и морей. По данным А. В. Коченова и С. Д. Расуловой (1971), содержание урана в илах морских бассейнов с нормальным газовым режимом весьма стабильно — $2-4 \cdot 10^{-4}\%$. Надкларковые концентрации урана (до $18 \cdot 10^{-4}\%$) приурочены к участкам бассейнов с зараженным сероводородом слоем наддонной воды (Черное и Балтийское моря, фиорды Норвегии и Швеции).

Содержания урана в современных континентальных осадках варьируют в широком интервале ($n \cdot 10^{-5}\%$ — $n \cdot 10^{-2}\%$) в зависимости от многих причин: климата, состава коренных пород, физико-химических условий среды и т. д. В отложениях крупных рек они возрастают в целом от гумидной зоны к аридной (от $0,8 \cdot 10^{-4}\%$ в осадках р. Северная Двина до $4,0 \cdot 10^{-4}\%$ в осадках р. Чу в Южном Казахстане). Наиболее обогащены ураном осадки речных пойм, заболоченных стариц и болот, богатые органическим веществом ($5 \cdot 10^{-4}\%$, тысячные и даже сотые доли процента).

Для выяснения роли вмещающих осадочных формаций как возможного источника урана при эпигенетическом рудообразовании нами было проведено изучение первичной ураноносности мезозойско-кайнозойских отложений одного из крупных районов. Исследованию были подвергнуты

породы различных генетических и геохимических типов, не затронутые процессами поверхностного и пластового окисления или иными эпигенетическими преобразованиями, возникшими после тектонической деформации осадочных толщ. При этом использовались отобранные из керна скважин усредненные точечные пробы пород, удаленных не менее чем на несколько сотен метров от участков проявления каких-либо наложенных (на стадии катагенеза) изменений. Наряду с этим были проанализированы пробы тех же осадочных пород, но отобранные из зон поверхностного и пластового окисления. Определение содержания урана в пробах проводилось методом количественного люминесцентно-перлового анализа, обладающего высокой чувствительностью в интервале $1 \cdot 10^{-4}\%$ — $5 \cdot 10^{-3}\%$ (аналитики А. А. Летунова, Л. Н. Иванов, Л. М. Осипова)¹. Всего было проанализировано 1434 пробы эпигенетически неизмененных безрудных осадочных пород и 924 пробы пород из зон окисления.

СОДЕРЖАНИЕ УРАНА В ПОРОДАХ РАЗЛИЧНЫХ ГЕНЕТИЧЕСКИХ ТИПОВ И КОМПЛЕКСОВ

Задача исследований заключалась прежде всего в том, чтобы получить подробную характеристику сингенетической ураноносности различных генетических типов и комплексов² осадков — континентальных (отложения предгорной равнины, крупных транзитных рек, мелких рек и оврагов, озер и болот, делювиальные накопления) и морских (отложения зоны прибоя, затишных участков побережья, подводных дельт, отмелей и подводных поднятий, зоны течений, мелкого моря со спокойным гидродинамическим режимом, мелководные удаленные от берега и относительно глубоководные осадки). Генетическая типизация изучавшихся мезозойско-кайнозойских отложений, предварительно выполненная путем проведения региональных литолого-фациальных исследований, дана в табл. 1.

Помимо первичных, собственно сингенетических, концентраций в процессе изучения ураноносности различных типов пород могли быть встречены концентрации, сформированные наложенными процессами на стадии диагенеза континентальных осадков или в седиментационную, до складчатую, стадию развития артезианских бассейнов, характеризующуюся «отжиманием» захороненных вод (Головин, Легошин, 1970).

Естественно, что различные генетические типы и комплексы отложений оказались охвачены анализами неравномерно, причем эта неравномерность грубо соответствует распространенности каждого из этих типов и комплексов в изучавшейся мезозойско-кайнозойской толще. Так, наиболее подробно удалось изучить первичную ураноносность русловых и пойменных отложений крупных палеорек (соответственно 258 и 214 проб), озерно-болотных отложений (171 проба), элювиально-делювиальных мелкоземов (135 проб), мелководно-морских песчаных (всего 110 проб) и глинистых (всего 169 проб) отложений. В то же время такие редко встречавшиеся генетические типы пород, как осадки засоляющихся лагун или мелких усыхающих озер, были охарактеризованы единичными пробами (соответственно 6 и 12).

¹ Исходная навеска анализировавшихся проб бралась равной 0,2 г. Точность люминесцентно-перловых определений характеризовалась среднеквадратичной ошибкой $\pm 3 \cdot 10^{-5}\%$ U (относительная ошибка $\pm 17\%$). Измерения производились на приборе ЛЮФ-51.

² Под «генетическим типом» пород, согласно Т. Н. Давыдовой и Ц. Л. Гольдштейн (1947), понимается естественная группа пород, обладающая характерным сочетанием основных первичных признаков, отражающих определенные условия отложения; под «генетическим комплексом», совокупность пород различных типов, фациально замещающих друг друга и соответственно сочетающихся в вертикальном разрезе. Генетические комплексы объединяются в генетические ассоциации.

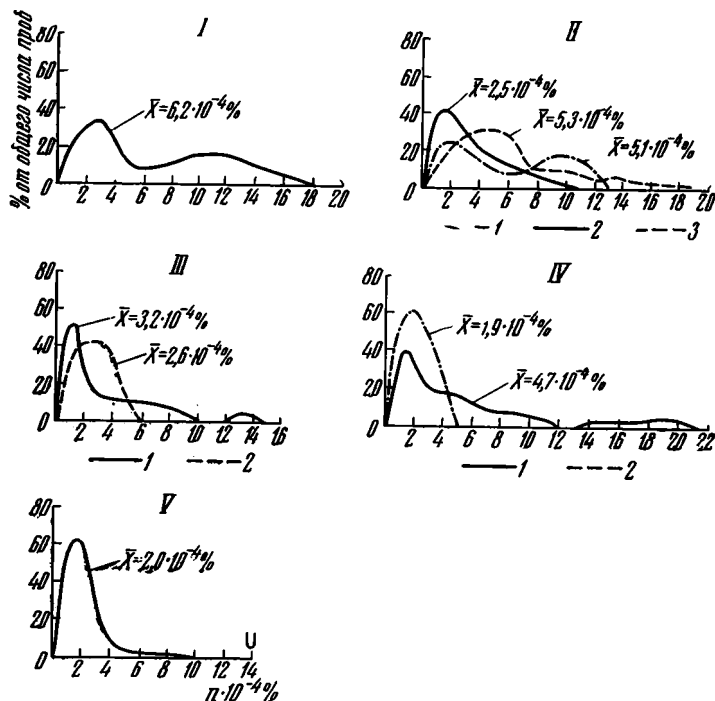
Таблица 1

Средние содержания урана в различных генетических типах и комплексах пород мезозойско-кайнозойской толщи

Генетическая ассоциация	Генетический комплекс отложений	Генетический тип отложений	Среднее содержание урана, $\mu\text{г} \cdot 10^{-4} \%$	Количество проб
Предгорной равнины	Предгорной равнины	Отложения русел предгорных долин и междуречных участков: конгломераты, несортированные пестроцветные песчано-глинистые и глинистые породы с примесью гальки и гравия	6,2	25
Озерно-аллювиальной равнины	Крупных транзитных рек	Отложения стержневых частей русел: разнозернистые неслоистые или косослоистые пески с гравием и галькой, обломками древесины и костей животных	5,1	30
		Отложения пристержневых и краевых частей речных русел: пески мелкозернистые (реже средне- и крупнозернистые), красноватые или сероватые, с косой однонаправленной слоистостью, иногда с углистым детритом	2,5	238
		Отложения речных пойм, припойменных озер и болот: переслаивающиеся сероватые или пестроцветные алевроито-глинистые (реже песчано-глинистые) породы с тонкой волнистой, линзовидной, струйчатой и горизонтальной слоистостью, иногда обогащенные обуглившимися растительными остатками	5,3	214
	Мелких рек и оврагов	Отложения, образовавшиеся преимущественно в условиях влажного климата: песчаники и алевролиты сероватые с обуглившимися растительными остатками	3,2	35
		Преимущественно в условиях сухого климата: пески и песчаники красноватые или буроватые, иногда с примесью гравия, алевролиты косослоистые или неслоистые	2,6	57
	Континентальных водоемов	Отложения озер и болот (в условиях влажного климата): глины и алевролиты темно-серые неслоистые или с тонкой горизонтальной и струйчатой слоистостью, обогащенные обуглившимися остатками растений, иногда с пропластками бурого угля	4,7	171
		Отложения мелких озер в условиях сухого климата: глины и алевролиты пестроцветные неслоистые или с неясной горизонтальной слоистостью, иногда с трещинами усыхания и текстурами подводных оползней	1,9	12
	Пологонаклонных равнин	Отложения «сухих» равнин (нерасчлененный делювий, пролювий и элювий): красноватые неслоистые мелкозернистые, алевролиты, тонкозернистые песчаники с отпечатками корней растений	2,0	135
Прибрежно-морская	Зоны приоб	Отложения скалистого побережья: конгломераты, гравелиты, разнозернистые песчаники с гравием и галькой, иногда с битой ракушкой, обломками древесины и костей животных	5,1	56

Таблица 1 (продолжение)

Генетическая ассоциация	Генетический комплекс отложений	Генетический тип отложений	Среднее содержание урана, $\mu\text{г} \cdot 10^{-4} \%$	Количество проб
Прибрежно-морская	Зоны прибоя	Отложения относительно крутого побережья: пески и песчаники мелкозернистые неслоистые или с асимметричной волнистой слоистостью, иногда с норами раков	2,5	20
		Отложения отлогого, временами осушавшегося, побережья: тонкопереслаивающиеся пестроцветные глины и алевролиты с асимметричной пологоволнистой слоистостью, с трещинами усыхания	3,1	9
	Затишных участков побережья, заливов и лагун	Отложений затишных участков побережья и заливов: глины безалефритистые голубовато-серые (реже пестроцветные) неслоистые	1,6	42
		Отложения засолявшихся лагун в условиях сухого климата: алевролиты и глины неслоистые или с тонкой горизонтальной слоистостью, доломитистые, иногда пестроцветные	2,1	6
Мелководно-морская, непосредственно не связанная с берегом	Подводных дельт	Неслоистые и косослоистые пески и песчаники, часто с размытыми прослойками глин и углистым детритом	2,9	21
	Зоны отмелей и подводных поднятий	Пески и песчаники серые известковистые с остатками раковин моллюсков	2,0	23
		Неслоистые алевроито-глинисто-песчаные породы иногда пестроцветные с «размытой» текстурой и обильными ходами роющих	2,7	51
		Песчаники алевроито-глинистые с текстурами смешения	2,3	36
	Зоны течений	Пески и песчаники тонкозернистые и мелкозернистые неслоистые горизонтально и косослоистые с глауконитом и иногда фосфатными костными осадками	3,3	30
	Зоны моря со спокойным гидродинамическим режимом	Глины с прерывисто-горизонтальными прослойками алевроита, голубовато-серые, иногда темно-серые, содержащие углистый детрит	2,6	114
	Зоны моря со спокойным гидродинамическим режимом	Глины и алевролиты песчанистые с текстурами смешения	2,4	32
		Алевриты и пески тонкозернистые известковистые светло-серые с отпечатками раковин моллюсков	2,2	23
Морская, относительно глубоководная	Зоны мелководья, относительно удаленной от берега	Глины алевроитовые и алевролиты глинистые с пятнистой текстурой	2,0	23
	Морская, относительно глубоководная	Глины известковистые и мергели голубовато-серые и темно-серые с чешуей рыб и обильными выделениями пирита	4,3	81



Фиг. 1. Вариационные кривые содержаний урана в различных генетических типах неизмененных континентальных отложений мезозоя — кайнозоя

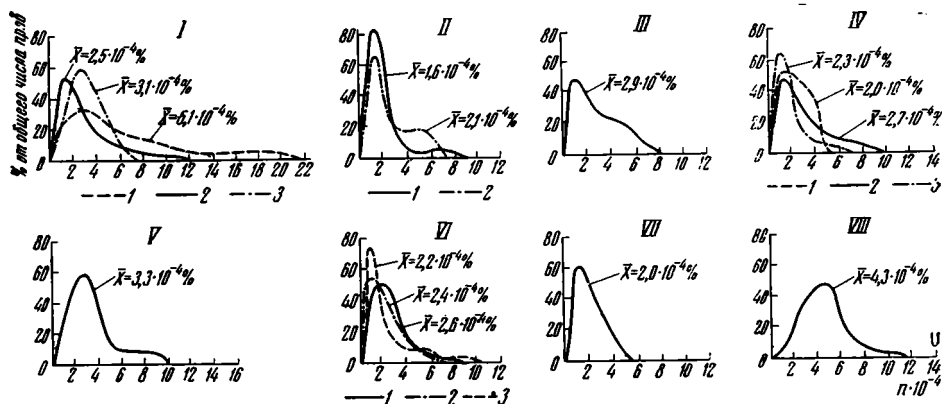
I — комплекс отложений предгорной равнины (25 проб); II — комплекс отложений крупных транзитных рек; отложения: 1 — стержневых частей русел (30 проб), 2 — прибрежных и краевых частей русел (238 проб), 3 — речных пойм, припойменных озер и болот (214 проб); III — комплекс отложений мелких рек и оврагов: 1 — сероцветные песчаники (в условиях главным образом влажного климата) (36 проб), 2 — красноцветные песчаники (в условиях главным образом сухого климата) (57 проб); IV — комплекс отложений континентальных водоемов; отложения: 1 — болот и зарастающих озер (171 проба), 2 — мелких озер в условиях сухого климата (12 проб); V — комплекс субаэральных отложений полого наклоненных равнин (135 проб)

Полученные данные обработаны в виде вариационных кривых (фиг. 1, 2)³. Средние содержания урана в породах отдельных генетических типов и комплексов приведены также в табл. 1.

Рассмотрение таблицы и диаграмм позволяет установить следующее. Отложения различных генетических типов и комплексов, не измененные процессами постскладчатого приповерхностного, пластового и трещинного эпигенеза, континентальные и морские, глинистые и песчаные, красноцветные и сероцветные, обладают содержаниями урана, близкими к его кларку в осадочных породах. Максимумы вариационных кривых отвечают содержаниям $(1-4) \cdot 10^{-4}\%$; среднее содержание урана для различных генетических типов и комплексов пород изученной мезозойско-кайнозойской толщи колеблется в пределах $(1,6-6,2) \cdot 10^{-4}\%$, а для подавляющего большинства типов — $(2,0-3,5) \cdot 10^{-4}\%$.

Несколько повышенной ураноносностью выделяются пестроцветные разнообломочные отложения предгорной равнины (среднее содержание — $6,2 \cdot 10^{-4}\%$), стречневые русловые и пойменные осадки крупных рек, обогащенные органическим веществом (средние содержания, соответственно $5,1 \cdot 10^{-4}$ и $5,3 \cdot 10^{-4}\%$), озерно-болотные отложения (среднее содержание — $4,7 \cdot 10^{-4}\%$), а также разнотернистые морские отложения

³ Диаграммы построены в линейном масштабе с выделением классов через $2 \cdot 10^{-4}\%$.



Фиг. 2. Вариационные кривые содержания урана в различных генетических типах неизмененных морских отложений мезозоя — кайнозоя

I — комплекс отложений зоны прибоя; отложения: 1 — скалистого побережья (56 проб), 2 — относительно крутого побережья (20 проб), 3 — отлогого, временами осушавшегося побережья (9 проб); II — комплекс отложений затишных участков побережья заливов и лагун; отложения: 1 — затишных участков побережья и заливов (42 пробы), 2 — засолонившихся лагун (6 проб); III — комплекс отложений подводных дельт; IV — комплекс отложений отмелей и подводных поднятий: 1 — песчаники известковистые (23 пробы), 2 — неслоистые алевроито-песчаные породы с размывной текстурой, с обильными ходами роющих (51 проба), 3 — песчаники алевроито-глинистые с текстурами смешения (36 проб); V — комплекс отложений зоны течений; VI — комплекс отложений зоны моря со спокойным гидродинамическим режимом: 1 — глины с прерывисто-горизонтальными прослойками алевролита (114 проб), 2 — глины и алевролиты песчаные с текстурами смешения (32 пробы), 3 — алевроиты и пески тонкозернистые известковистые (23 пробы); VII — комплекс отложений зоны мелководья, относительно удаленной от берега; VIII — комплекс морских относительно глубоководных отложений

зоны прибоя, обычно содержащие фосфатные костные остатки, обломки древесины, гальки глин и сидеритов (среднее содержание $5,1 \cdot 10^{-4}\%$), т. е. главным образом те типы пород, которые сравнительно богаты сорбентами и осадителями урана. Заметим, однако, что даже для этих типов средние содержания урана почти не выходят за пределы первой половины десятитысячных долей процента, а моды вариационных кривых соответствуют значениям $(1-4) \cdot 10^{-4}\%$. Интересно, что наиболее бедны сингенетическим ураном глинистые осадки затишных участков побережья, заливов, лагун и мелководных относительно удаленных от берега частей морских палеобассейнов (средние содержания урана в этих разностях пород не более $2,0 \cdot 10^{-4}\%$), т. е. как раз те типы отложений, которые, по мнению некоторых исследователей, например Я. Д. Готмана (1955) (накопление в заливах) и В. И. Попова и др. (1963) (накопление в «застойных зонах фациальных поясов»), должны бы быть наиболее металлоносными.

Более богаты ураном по сравнению с терригенными отложениями побережья и мелководья карбонатно-глинистые осадки относительно глубоководной зоны. Здесь среднее содержание урана $4,3 \cdot 10^{-4}\%$ при значениях моды вариационной кривой $5,0 \cdot 10^{-4}\%$. Эти данные согласуются с общим выводом Н. М. Страхова (1962) о повышении кларковых концентраций элементов по направлению к пелагическим частям бассейнов.

Таким образом, среди мезозойско-кайнозойских отложений изученного региона не обнаружено каких-либо типов пород, которые бы резко, на порядок или более, выделялись своей повышенной ураноносностью. Различия в рассеянных содержаниях урана, наблюдающиеся между отдельными литологическими разностями, не выходят в основном за пределы первых десятитысячных долей процента и являются нор-

мальными кларковыми колебаниями. В целом среднее содержание урана в неизмененных породах мезозоя — кайнозоя по изученному региону составило $3,5 \cdot 10^{-4}\%$, в том числе в песчаных породах — $2,9 \cdot 10^{-4}\%$, в глинистых — $4,0 \cdot 10^{-4}\%$.

Приведенные вариационные кривые (фиг. 1, 2) разнятся между собой не только значениями своих максимумов и средних содержаний, но и по форме. При этом выделяются две группы кривых.

К *первой группе* относятся кривые, полученные для всех разновидностей морских отложений, а также для континентальных красноцветных и некоторых сероцветных осадков. Эти кривые обладают простой симметричной или близкой к ней формой с одним четко выраженным максимумом, обычно отвечающим значениям $(1-4) \cdot 10^{-4}\%$. Нисходящие ветви этих кривых круто наклонены к оси абсцисс, хотя в некоторых случаях и отмечается слабое выполаживание, обусловленное выбранным линейным масштабом.

Однотипность таких вариационных кривых свидетельствует о том, что возникновение рассматриваемых содержаний урана в данном случае обязано единому сингенетическому процессу, т. е. в строении этих кривых отсутствуют какие-либо усложнения, для объяснения которых следовало бы привлекать влияние эпигенетического накопления или перераспределения.

Специфичность кривой *второй группы* состоит в том, что в области сравнительно высоких содержаний урана $(6-20) \cdot 10^{-4}\%$ они испытывают постепенное выполаживание, образуя длинные «хвосты», параллельные оси абсцисс, иногда с появлением второго максимума. Поэтому, хотя их главный максимум обычно отвечает тем же значениям, что и у кривых первой группы, т. е. $(1-4) \cdot 10^{-4}\%$, среднее содержание урана в породах генетических типов и комплексов с «хвостатыми» вариационными кривыми оказывается ощутимо повышенным (до $6,2 \cdot 10^{-4}\%$).

Таковы вариационные кривые, полученные нами для пестроцветных разнообломочных отложений предгорной равнины (два максимума со значениями $3 \cdot 10^{-4}$ и $10 \cdot 10^{-4}\%$), стержневых русловых и пойменных отложений крупных транзитных рек, сероцветных осадков мелких рек и озерно-болотных осадков. Естественно предположить, что в данном случае помимо собственно осадочного, сингенетического процесса, в формировании концентраций урана участвовал еще и какой-то другой процесс, определивший возникновение правых удлиненных ветвей кривых, а иногда и появление второй моды.

Обращает на себя внимание то, что в рассматриваемую группу входят литологические разности, для которых характерно сочетание динамичных условий седиментации с восстановительной обстановкой диагенеза, т. е. такие типы осадков, которые сразу же после своего накопления могли активно извлекать уран (путем восстановления или сорбции) из фильтровавшихся по ним грунтовых вод. Известные в мире месторождения и рудопоявления урана, сформированные грунтовыми водами в процессе диагенеза вмещающих континентальных отложений приурочены как раз к тем же генетическим типам и комплексам пород, с которыми в нашем случае связано появление дополнительных максимумов и «хвостов» вариационных кривых.

Примерами таких образований, названных Е. А. Головиным «месторождениями экзодиагенеза» (Батулин и др., 1965), являются: в пролювиальных отложениях — Нингё — Тогё, N₂, Япония (Катаяма, 1959); в аллювиальных отложениях, богатых органическим веществом — некоторые отечественные месторождения; в озерно-болотных отложениях, прорезаемых системой мелких рек — современные накопления в торфяниках (Коченов и др., 1965).

Это позволяет предположить, что повышенные (до $20,0 \cdot 10^{-4}\%$) содержания урана, встреченные нами в некоторых типах континенталь-

ных отложений мезозоя — кайнозоя и дающие усложнения на вариационных кривых второй группы, имеют не сингенетическое происхождение, а возникли в результате осаждения урана из грунтовых вод в заболоченных низинах и долинах рек и временных водотоков вскоре после накопления вмещающих осадков. Этот процесс активно протекает в настоящее время во влажноклиматических поясах (Кочетов и др., 1965). По-видимому, он имел место и в палеоландшафтах нашего района, в частности, в эпоху существования здесь влажного климата с обилием рек и заболоченных низин.

Вышесказанное может быть синтезировано следующим выводом. В изученных мезозойско-кайнозойских отложениях осадочный сингенетический процесс создавал кларковые содержания урана — $(1-4) \cdot 10^{-4}\%$. Несколько повышенная первичная ураноносность разнообломочных отложений зоны приобья обусловлена обилием в них фосфатных остатков, обломков древесины и других компонентов, активно извлекавших уран из морской воды. Сравнительно высокие, надкларковые, концентрации металла (до 0,002%), отмечаемые спорадически в некоторых типах континентальных отложений (пролювиальных, аллювиальных, озерно-болотных), сформированы в основном процессами древнего грунтового эпигенеза.

СОДЕРЖАНИЯ УРАНА В ПОРОДАХ РАЗЛИЧНЫХ ГЕОХИМИЧЕСКИХ ТИПОВ

Для выяснения зависимости содержаний урана в породах от степени их диагенетической восстановленности полученные данные были проанализированы нами в несколько иной плоскости: по отдельным геохимическим типам («геохимическим фациям», по Л. В. Пустовалову, 1933 и Г. И. Теодоровичу, 1958). В основу геохимической типизации изученных отложений были положены данные литологических, минералогических наблюдений, а также аналитические данные по балансу форм железа в породах и содержанию в них $C_{орг}$. При этом было выделено шесть геохимических типов.

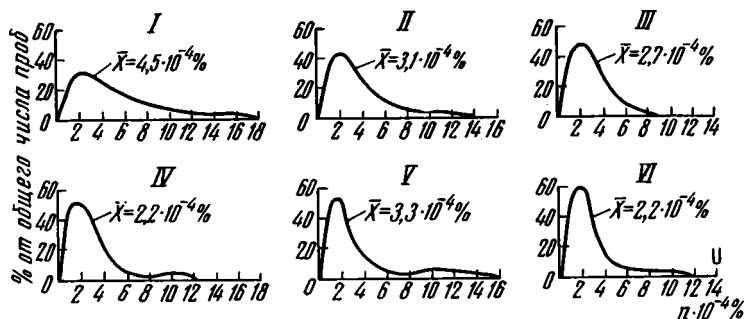
1. **Пиритовый.** Он характеризуется преобладанием в балансе форм железа $Fe_{пир}^{2+}$ (40 — 70% от $Fe_{вал}$ при содержании $Fe_{вал}$ в породе 1 — 4%), высоким содержанием $C_{орг}$ (десятые доли и проценты), серым и темно-серым цветом пород, ведущей ролью среди аутигенных минералов сульфидов железа (пирит, марказит, мельниковит).

2. **Хлорит-сидеритовый.** В нем среди аутигенных минералов преобладают карбонаты закисного железа (сидерит, анкерит) и аутигенный хлорит; в балансе форм железа господствующая роль принадлежит $Fe_{раст}^{2+}$ (40 — 90% от $Fe_{вал}$ при содержании $Fe_{вал}$ 1 — 4%). Цвет пород серый, голубовато- или зеленовато-серый, $C_{орг}$ — обычно десятые или сотые доли процента.

3. **Глауконитовый.** Главный аутигенный железосодержащий минерал — глауконит, в балансе форм железа преобладает $Fe_{раст}^{3+}$ (35 — 70% от $Fe_{вал}$) при существенных количествах $Fe_{раст}^{2+}$ (10 — 40%). Пирит и углистое вещество обычно отсутствуют; $C_{орг}$ — сотые доли процента и ниже. Цвет пород зеленовато-серый.

4. **Красноцветный (гидрогематит-гидрогетитовый).** В балансе форм железа резко преобладает $Fe_{раст}^{2+}$ (40 — 90% от $Fe_{вал}$ при содержании последнего 0,5 — 3,5%). Цвета пород розовые, сиреневые, кирпично-красные. Аутигенная минерализация представлена главным образом гидрогематитом; $C_{орг}$ — тысячные доли процента и ниже.

5. **Пестроцветный (смешанный).** В балансе форм железа преобладает $Fe_{раст}^{3+}$, однако могут присутствовать значительные количества железа закисного (двухвалентного растворимого и пиритного) при содержании $Fe_{вал}$



Фиг. 3. Вариационные кривые содержаний урана в различных геохимических типах неизмененных отложений мезозоя — кайнозоя: I — пиритовый (509 проб); II — хлорит-сидеритовый (409 проб); III — глауконитовый (82 пробы); IV — красноцветный (172 пробы); V — пестроцветный (112 проб); VI — безжелезистый (59 проб).

0,5 — 3,5% и выше. Красноцветные окраски в породе чередуются с сероцветными; последние распространены в виде локальных пятен, полос и т. д.

6. Безжелезистый. Он характеризуется весьма низким содержанием $Fe_{вал}$ ($< 0,2\%$), белесыми окрасками пород, почти полным отсутствием в них аутигенных минералов железа и $S_{орг}$.

Результаты анализа ураноносности отложений различных геохимических типов даны в виде вариационных кривых на фиг. 3. Мы видим, что средние содержания урана в породах хлорит-сидеритового, глауконитового, красноцветного, пестроцветного и безжелезистого типов оказались близкими и составили соответственно 3,1; 2,7; 2,2; 3,3; 2,2 · 10⁻⁴%. Существенно повышенными концентрациями выделились лишь породы пиритового геохимического типа, относительно богатые органическим веществом; среднее содержание урана здесь 4,5 · 10⁻⁴%. Это, очевидно, обусловлено тем, что в состав пиритового типа входят морские отложения относительно глубоководной зоны и континентальные осадки с экзодиагенетическим накоплением урана (озерно-болотные, пойменные и т. д.).

В целом результаты проведенного нами изучения ураноносности древних мезозойско-кайнозойских осадков согласуются с данными о содержаниях урана в современных илах. В обоих случаях более ураноносными при прочих равных условиях оказываются осадки, накопление которых происходило в восстановительной и слабокислой среде (сероводородные зоны морей, торфяные болота, заболоченные поймы рек и др.).

СОДЕРЖАНИЯ УРАНА В ПОРОДАХ ЗОН ОКИСЛЕНИЯ

Следующий вопрос, который мы попытались решить, касается извлечения рассеянного урана из осадочных пород кислородными подземными водами. Мы исходили из предположения, что при развитии окислительных эпигенетических процессов, т. е. при наложении на породы зон поверхностной и пластовой лимонитизации, содержания урана в этих породах должны в какой-то мере понижаться.

Для характеристики ураноносности зоны поверхностного окисления (лимонитизации)⁴, охватывающей отложения различных генетических и геохимических типов, было отобрано из керна скважин с глубин 0—80 м от поверхности и из разных участков 538 проб. Результаты исследований представлены в виде вариационной кривой, изображенной на фиг. 4.

⁴ Зоны поверхностного окисления (поверхностной лимонитизации) формируются выше уровня подземных вод, в области просачивания, и в сфере деятельности безнапорных грунтовых кислородных вод.

Как видно, среднее содержание урана в поверхностно-окисленных отложениях мезозоя — кайнозоя составило $3,6 \cdot 10^{-4}\%$ при моде около $3,0 \cdot 10^{-4}\%$. Сравнение с кларком эпигенетически не окисленных осадков ($3,5 \cdot 10^{-4}\%$) свидетельствует о том, что процессы поверхностной лимонитизации не сопровождаются в целом сколько-нибудь заметным выносом урана из пород. Последний остается здесь примерно в тех же количествах, в каких он содержался в неизмененных разностях. В связи с этим зона поверхностного окисления пород, обладающих кларковой ураноносностью, едва ли может рассматриваться как поставщик урана при формировании эпигенетических месторождений в проницаемых осадочных толщах.

Зоны пластового окисления (лимонитизации)⁵, которые в пределах исследованного региона развиты вблизи областей инфильтрации артезианских бассейнов, сопровождаются на своем выклинивании резко повышенными концентрациями урана (от $5 \cdot 10^{-4}$ до десятых долей процента и целых процентов). С границами этих зон связаны многие эпигенетические урановые месторождения; большинство из них располагается в пределах аридных провинций (Батулин и др., 1965; Шмаринович, 1970).

Проблема источников урана при формировании таких месторождений до сего дня дискуссионна. Многие исследователи в качестве ведущего источника выдвигали породы рудовмещающих водоносных горизонтов, содержащие уран в количествах, близких к кларковым или лишь незначительно превышающих кларк (гипотеза «убогого сингенеза»). В связи с этим представлялось желательным получить ответы на два вопроса: являются ли отложения вмещающих водоносных горизонтов главным или по крайней мере важным источником урана при его накоплении на выклинивании зон пластового окисления; происходит ли в процессе развития зон пластового окисления мобилизация сингенетического урана из вмещающих пород и принимает ли участие этот уран в образовании эпигенетических рудных залежей?

Для этих целей нами были изучены соотношения между концентрациями урана в пластовоокисленных и неокисленных безрудных породах (одних и тех же генетических типов) на пяти разных эпигенетических месторождениях исследуемого региона, связанных с зонами пластовой лимонитизации. Содержание урана в кислородных пластовых водах этих зон во всех пяти анализировавшихся случаях составляло примерно $1 \cdot 10^{-5}$ г/л⁶.

Полученные данные обработаны в виде вариационных кривых (фиг. 5).

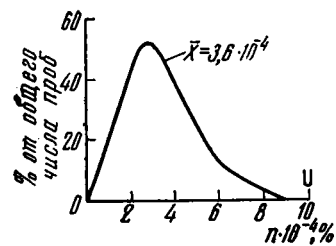
Как следует из приведенных диаграмм, содержания урана в лимонитизированных породах зоны пластового окисления почти на всех изучавшихся объектах оказались выше, чем в зоне неокисленных безрудных пород. Таким образом, дефицит урана в зоне пластового окисления сравнительно с неизмененными зарудными породами, который обязан иметь место с позиций упоминавшейся гипотезы «убогого сингенеза», как правило, отсутствует. Более того, типична обратная картина.

Следовательно, *первичные содержания урана во вмещающих породах не могли быть в изученных случаях источником этого элемента при эпигенетическом рудообразовании.*

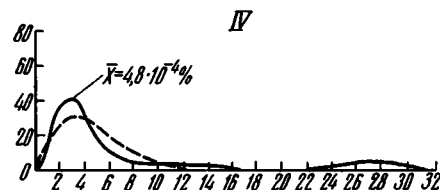
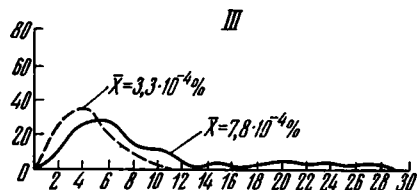
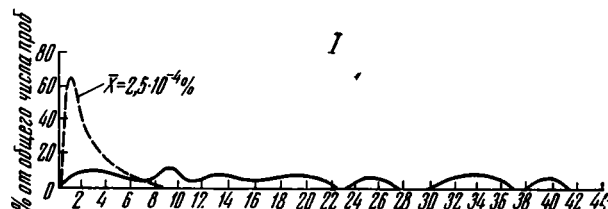
Далее, сравнение составленных графиков показывает, что по ураноносности пород зоны пластового окисления анализируемые месторождения намечают закономерный ряд, крайними членами которого являются месторождение 1, с одной стороны, и месторождение 5 — с другой.

⁵ Под зонами пластового окисления понимаются участки водоносных горизонтов, где минералы двухвалентного железа частично или полностью замещены гидроокислами в результате деятельности напорных кислородных вод артезианских бассейнов.

⁶ Среднее содержание урана в кислородных подземных водах аридных районов.

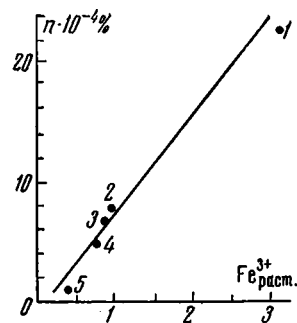


Фиг. 4

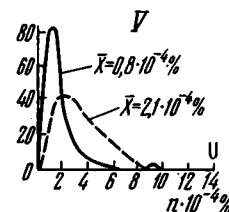
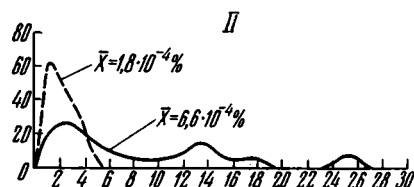


— 1 --- 2

Фиг. 5



Фиг. 6



Фиг. 4. Вариационная кривая содержаний урана в породах зоны поверхностного окисления (538 проб)

Фиг. 5. Вариационные кривые содержания урана в лимонитизированных породах зоны пластового окисления и зоны неизмененных безрудных пород на различных участках эпигенетических месторождений

I, II, III, IV, V — соответственно месторождения 1, 2, 3, 4, 5. Породы: I — пласто-воокисленные, число проб: для I — 44, II — 20, III — 130, IV — 75, V — 117; 2 — неокисленные безрудные, число проб: для I — 27, II — 20, III — 63, IV — 46, V — 26

Фиг. 6. Зависимость между средними содержаниями окисного железа и урана в лимонитизированных породах зон пластового окисления на различных месторождениях
Цифрами обозначены месторождения

Так, на месторождении 1 содержание урана в пластовоокисленных породах подвержено резким колебаниям ($0-0,051\%$) и в целом весьма высоко. Среднее арифметическое значение концентрации урана в лимонитизированной зоне водоносного горизонта превышает кларк неизменных пород почти в 10 раз ($22 \cdot 10^{-4}$ против $2,5 \cdot 10^{-4}\%$). Сходная картина, хотя и менее явно выраженная, устанавливается и для месторождения 2 (правда, по небольшому числу проб). Породы зоны пластового окисления здесь обогащены ураном по сравнению с неизмененными разностями в 4 раза ($6,6 \cdot 10^{-4}$ против $1,8 \cdot 10^{-4}\%$). На месторождении 3 вариационные кривые для пластово-окисленных и неокисленных пород оказываются уже сближенными; относительное обогащение лимонитизированных пород здесь составляет два кларка. Наконец, в породах месторождения 4 максимумы вариационных кривых содержаний первичного и «остаточного» урана, как и их средние значения, практически совпадают, хотя кривая, характеризующая ураноносность пластово-окисленных пород, сохраняет свою «хвостатую» форму. Последний член намеченного ряда — месторождение 5, где лимонитизированные породы обеднены ураном ($0,8 \cdot 10^{-4}$ против $2,1 \cdot 10^{-4}\%$) сравнительно с безрудными неокисленными.

Таким образом, при почти одинаковой кларковой ураноносности эпигенетически неизменных пород на разных месторождениях содержание урана в этих породах при их пластовой лимонитизации может изменяться в разные стороны: от резкого обогащения (месторождение 1) до некоторого обеднения (месторождение 5). В чем причина этого явления?

Естественно предположить, что она кроется в различной степени обогащенности отдельных пластово-окисленных зон компонентами, способными осаждать уран из инфильтрационных кислородных вод. Такими осадителями не могут быть органическое вещество и фосфаты кальция, отсутствующие или почти полностью отсутствующие в лимонитизированных породах. Однако таковыми могут быть новообразованные гидроокислы железа, обладающие в ряде случаев хорошей сорбционной способностью (Старик и др., 1958; Яковлева, Шарков, 1971).

Для уточнения этого предположения нами составлена диаграмма (фиг. 6), где по оси абсцисс нанесены средние содержания $\text{Fe}^{3+}_{\text{раст}}$ в зонах пластового окисления разных месторождений (зависящие от содержаний $\text{Fe}_{\text{вал}}$ в неизмененных породах), а по оси ординат — средние значения концентраций урана в тех же зонах.

Полученная закономерность достаточно отчетлива. Концентрации урана в пластово-окисленных породах оказываются в прямой зависимости от содержаний в них окисного железа (при примерно одной и той же ураноносности кислородных вод). Это может рассматриваться как показатель того, что уран в пластовоокислительном инфильтрационном процессе активно извлекается из кислородных вод новообразованными гидроокислами железа, обогащая отдельные зоны лимонитизации, как это имеет место на месторождении 1, в десятки раз по сравнению с безрудными неокисленными породами. Такое обогащение происходит лишь в высокожелезистых горизонтах; при содержании $\text{Fe}^{3+}_{\text{раст}} < 0,8\%$, напротив, имеет место пониженная ураноносность окисленной зоны.

Пример месторождения 5 — также свидетельство того, что в процессе развития зон пластового окисления происходит выщелачивание некоторого количества урана из вмещающих пород. Вопрос о том, примет ли этот уран (вместе с ураном, принесенным из области питания) участие в формировании эпигенетических накоплений на выклинивании зоны лимонитизации, решается (в чисто арифметическом смысле) в зависимости от концентрации железа в породах водоносного горизонта. При кларковых и вышекларковых содержаниях железа этот уран (вместе с частью урана, поступившего с инфильтрационными водами из области

питания) будет оставаться в зоне пластового окисления, сорбируясь на лимонитах. И лишь в маложелезистых водоносных горизонтах может иметь место накопление урана, выщелоченного из вмещающих пород, на восстановительном барьере, за выклиниванием зоны лимонитизации. Однако в этом случае возможности его концентрации здесь, очевидно, лимитируются низкими восстановительными свойствами пород безжелезистого геохимического типа, почти не содержащих органического вещества (см. выше). Следовательно, данные о выносе некоторых количеств урана из зон пластового окисления безжелезистых горизонтов не могут принципиально изменить вывода о том, что уран при формировании изученных эпигенетических месторождений поступал во вмещающую мезозойско-кайнозойскую осадочную толщу извне.

ЛИТЕРАТУРА

- Батулин С. Г., Головин Е. А., Зеленова О. И., Каширцева М. Ф., Комарова Г. В., Кондратьева И. А., Лисицин А. К., Перельман А. И., Сидельникова В. Д., Черников А. А., Шмаринович Е. М. Экзогенные эпигенетические месторождения урана (условия образования). М., Атомиздат, 1965.
- Виноградов А. П. Распространение химических элементов в земной коре.— *Геохимия*, 1955, № 1.
- Головин Е. А., Легошин В. П. Об эпигенетических (наложенных) процессах в осадочных породах.— В кн.: *Состояние и задачи советской литологии*, ч. I, М., «Наука», 1970.
- Готман Я. Д. Осадочные месторождения урана.— В кн.: *Геология, поиски и разведка урана (руководство для геологов)*, ч. I, М., Госгеолтехиздат, 1955.
- Давыдова Т. Н., Гольдштейн Ц. Л. Выделение генетических типов отложений как основа литогенетических исследований угленосных толщ.— *Тр. ИГН АН СССР*, М., угольная серия, 1947, № 2, вып. 90.
- Евсеева Л. С., Перельман А. И. *Геохимия урана в зоне гипергенеза*. М., Атомиздат, 1962.
- Катаяма Н. Генезис уранового месторождения в третичных отложениях Нингё-Тоге.— *Тр. II междунар. конф. по мирному использованию атомной энергии*, т. 8, М., Главатомиздат, 1959.
- Коченов А. В., Зиновьев В. В., Ковалева С. А. Некоторые особенности процесса накопления урана в торфяниках.— *Геохимия*, 1965, № 1.
- Коченов А. В., Расулова С. Д. Факторы, контролирующие распределение урана между водной фазой и донными осадками в различных природных условиях.— В кн.: *Поиски урановых месторождений в условиях горной тайги*, М., Атомиздат, 1971.
- Попов В. И., Макарова С. Д., Станкевич Ю. В., Филиппов А. А. Руководство по определению осадочных фациальных комплексов и методика фациально-палеогеографического картирования. Л., Гостоптехиздат, 1963.
- Пустовалов Л. В. Геохимические фации и их значение в общей и прикладной геологии.— *Пробл. Сов. геологии*, т. I, № 1, 1933.
- Старик И. Е. Адсорбция микроколичеств урана гидроокисью железа и десорбция его карбонатным методом.— *Ж. неорганической химии*, 1958, № 1.
- Страхов Н. М. Основы теории литогенеза. М., Изд-во АН СССР, 1962.
- Теодорович Г. И. Учение об осадочных породах. Л., Гостоптехиздат, 1958.
- Шмаринович Е. М. Концентрации редких элементов, связанные с кислородной пластовой зональностью водоносных горизонтов.— В кн.: *Состояние и задачи советской литологии*, т. II, М., «Наука», 1970.
- Яковлева М. Н., Шарков Ю. В. К вопросу о происхождении повышенной радиоактивности гидроокислов железа в коре выветривания.— В кн.: *Поиски урановых месторождений в условиях горной тайги*. М., Атомиздат, 1971.
- Turekian K. K., Wedepohl K. H. Distribution of the elements in some major units of the earth's crust. *Bull. Geol. Soc. America*, v. 72, No. 2, 1961.

Дата поступления
6.X.1971

УДК 549.905.1 + 551.8(575.12)

**ПАЛЫГОРСКИТ МЕЛОВЫХ ОТЛОЖЕНИЙ
ФЕРГАНСКОЙ ВПАДИНЫ, ЕГО РАСПРОСТРАНЕНИЕ,
ГЕНЕЗИС И ПАЛЕОГЕОГРАФИЧЕСКОЕ ЗНАЧЕНИЕ**

Н. Н. ВЕРЗИЛИН, О. А. МИРОНЕНКО, Р. А. МИХАЙЛОВИЧ

На основании изучения состава глинистого материала из меловых отложений Ферганы показано, что образование палыгорскита происходило в обстановке солёности вод, промежуточной между характерной для гипсо-накопления и благоприятной для обитания пресноводной фауны. Водосборы палеобассейна располагались в зоне аридного климата, благодаря чему из них не мог выноситься в достаточном количестве растворённый кремнезём. Сделано предположение о том, что необходимый для палыгорскитообразования кремнезём поступал за счёт собственных ресурсов осадков вследствие частичного растворения в них обломочного материала.

**СУЩЕСТВУЮЩИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ ОБ ОБЩИХ УСЛОВИЯХ
ОБРАЗОВАНИЯ ОТЛОЖЕНИЙ, СОДЕРЖАЩИХ ПАЛЫГОРСКИТ**

Многие исследователи считают, что толщи, содержащие палыгорскит, образуются только в водоемах аридного климата. Другая особенность образования палыгорскита — щелочная среда осадконакопления. Соответственно палыгорскитсодержащие осадочные толщи могут рассматриваться как индикаторы аридного климата и щелочной обстановки формирования осадков.

Менее определено можно судить о солёности вод бассейнов, в которых происходило образование палыгорскита. Чаще всего толщи, содержащие палыгорскит, морские. На это указывает нередкое присутствие в них остатков морской фауны. Однако имеются данные и о формировании их в лагунах и озерах (Зхус, 1966; Милло, 1968; Овчаренко и др., 1963; Ратеев, 1964_{1,2}; Страхов, 1962, 1963 и др.).

Ещё менее ясна преобладающая климатическая обстановка, существовавшая в пределах водосборных пространств во время образования палыгорскита. Относительно этого вопроса распространены совершенно противоположные точки зрения. Так, из данных ряда работ (Зхус, 1966; Ратеев, 1964₁; Страхов, 1962; Швецов, 1958 и др.) следует, что при относительно значительном палыгорскитообразовании на прилегающих водосборах существовали отчетливо выраженные засушливые климатические условия. В ряде случаев даже предполагается, что некоторая часть палыгорскита выносилась из развитых на суше пустынных почв и, следовательно, имеет аллотигенное происхождение (Ратеев, 1964₁).

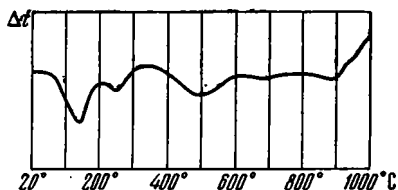
В то же время другие исследователи, в частности Ж. Милло (Милло, 1968; Millot, 1967), пришли к заключению, что палыгорскит образуется в водоемах с щелочными водами в том случае, если в них приносится кремнезём из латеритных кор выветривания, формирующихся на прилегающих областях сноса в обстановке гумидного климата. Этот же исследователь, ссылаясь на материалы ряда авторов, утверждает, что палыгорскит не может переотлагаться из почв. Таким образом, согласно

Ж. Милло, возникновение палыгорскитов не связано с соленостью бассейнов. Они могут образовываться в озерных и морских водоемах нормальной и повышенной солености. Необходимыми же условиями являются лишь щелочная среда осадконакопления и развитие латеритного выветривания на прилежащей суше. Образование прослоев с палыгорскитом не может происходить за счет перетотложения почвенного материала или более древних палыгорскитсодержащих пород.

Уже приведенные данные показывают, что относительно условий формирования палыгорскитсодержащих осадочных толщ имеется еще много неясных вопросов. Поскольку особенности древнего осадочного породообразования наиболее полно и достоверно могут быть выявлены при изучении осадочных толщ в пределах единой естественной седиментационной области, а не какой-то ее части, то и вопросы проблемы образования палыгорскита целесообразно рассматривать также на основе изучения осадочных толщ единой седиментационной области¹. В этом случае на основании особенностей распределения палыгорскита во времени и пространстве можно более однозначно выявить связь его образования с конкретными изменениями физико-химической и физико-географической обстановок осадконакопления.

ОСОБЕННОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПАЛЫГОРСКИТА В МЕЛОВЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ ФЕРГАНСКОЙ ВПАДИНЫ

Для суждения о распространенности в меловых отложениях Ферганской впадины палыгорскита прежде всего использовались данные многочисленных (2219) дифференциальных термических анализов. Анализы выполнялись для фракций $<0,01$ мм, выделенных путем отмучивания из глинистых, алевроит-песчаных и грубообломочных пород. Поскольку породы обычно карбонатные, фракция подвергалась обработке 3%-ной соляной кислотой комнатной температуры с последующей промывкой материала горячей водой. Время обработки соляной кислотой зависело от скорости удаления карбонатного материала (обычно 20—40 мин.). Дифференциальные термические анализы производились в стандартных условиях на термической приставке ТП-I или термической установке ТУ-I при скорости нагревания $80\text{--}100^\circ\text{C}/\text{мин}$ с использованием хромель-алюмелевых термопар². Дифференциальные кривые нагревания расшифровывались путем сравнения их с эталонными кривыми, полученными при тех же условиях анализа, приводимыми в работе В. П. Ивановой (1961). Пример дифференциальной кривой нагревания, типичной для палыгорскита из меловых отложений Ферганы, приводится на фиг. 1.



Фиг. 1. Дифференциальная кривая нагревания, типичная для палыгорскита из меловых отложений Ферганы

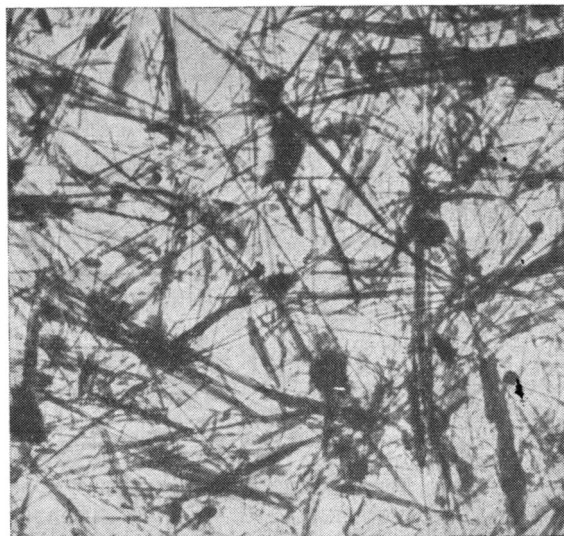
Заключения о составе глинистого материала, сделанные на основании дифференциальных кривых нагревания, контролировались электронно-микроскопическими и электронографическими исследованиями. Было произведено более 200 электронно-микроскопических и около 100 электронографических анализов. Они подтвердили заключения, основанные на данных термических анализов, и показали, что в изученных отложениях часто присутствует глинистый материал, состоящий из палыгорскита или палыгорскита с незначительной примесью других глинистых ми-

¹ Под естественной седиментационной областью мы понимаем, согласно Н. М. Страхову (1960^{1,2}), депрессию вместе с поднятиями, питающими ее осадочным материалом.

² Около 800 кривых нагревания было выполнено в термической лаборатории ВСЕГЕИ, остальные — в Институте земной коры ЛГУ.

нералов (фиг. 2). Электронографические исследования показали, что у палыгорскита из меловых отложений Ферганской впадины $a=5,21$ кх; $b=18,00$ кх; $c \approx 12,7$ кх; $\beta \approx 95^\circ$.

Для палыгорскитового материала были выполнены и химические анализы (анализы произведены в химической лаборатории Института земной коры В. Е. Потоцкой). Они показали (табл. 1), что изученный материал имеет состав, сходный с выявленным для палыгорскита из других районов.



Фиг. 2. Электроно-микроскопический снимок пелитового материала, сложенного палыгорскитом, $\times 9000$

Для выяснения закономерностей распределения палыгорскита в меловых отложениях Ферганы по площади и в какой-то мере по разрезу нами сначала были намечены районы (фиг. 3), в пределах которых в разновозрастных отложениях состав глинистых минералов разных разрезов обладает относительным сходством. Это было сделано для получения более достоверных средних данных о составе глинистых минералов меловых отложений той или иной части Ферганской впадины. При использовании же данных по отдельным разрезам реальная картина могла быть сильно искажена из-за воздействия случайных факторов в связи с незначительным количеством образцов, могущих быть использованными при подсчете процентных содержаний отдельных ассоциаций глинистых минералов.

Таблица 1

Химический состав (%) фракции <1 мк, состоящей из палыгорскита, выделенной из красных глин меловых отложений ферганской впадины

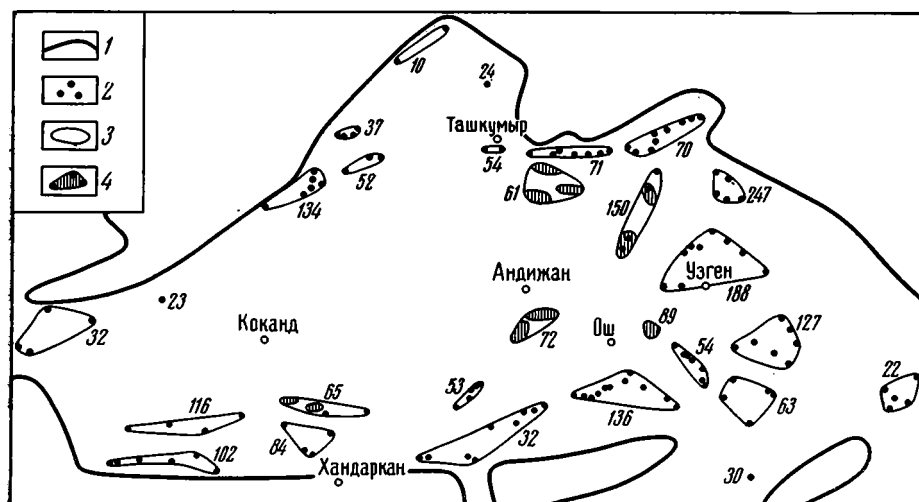
№ образца	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	SO ₃	П. п. п.	Сумма
1	54,46	0,81	12,36	5,92	0,64	0,06	7,93	0,16	3,76	0,18	0,12	0,12	11,03	100,01
2	52,75	0,86	14,93	4,95	1,55	0,08	6,66	0,20	3,81	0,14	0,12	0,12	10,45	99,86

Для каждого из таких районов производился подсчет частоты встречаемости выделенных ассоциаций глинистых минералов. Всего было выделено 9 основных ассоциаций (Верзилин, 1963, 1967; Верзилин, Мироненко, 1968): монтмориллонит-каолининовая, каолининовая, каолинит-гидрослюдистая, гидрослюдистая, гидрослюдисто-монтмориллонитовая, монтмориллонитовая, монтмориллонит-палыгорскитовая, палыгорскитовая, палыгорскит-гидрослюдистая.

Указанный прием был уже применен нами ранее (Верзилин, Мироненко, 1968), правда, на несколько меньшем материале. Однако ранее мы составляли схемы распределения не собственно ассоциаций глинистых минералов, а изменения частот встречаемости в мономинеральном виде или в виде значительной примеси отдельных групп минералов (гидрослюды, монтмориллонита, палыгорскита, каолинита). Здесь же мы приве-

дим схемы изменений частот встречаемости для практически мономинеральной палыгорскитовой и монтмориллонит-палыгорскитовой ассоциаций, а также для сравнения — схему изменения частот встречаемости каолининовой ассоциации. Кроме того, если мы раньше составляли схемы лишь для нижнемеловых и верхнемеловых отложений, то теперь они составлены для более дробных временных интервалов.

Полученные для каждого из показанных на фиг. 3 районов значения средних частот встречаемости соответствующих ассоциаций в дальнейшем рассматривались как неизменяющиеся в пределах этих районов. Поэтому границы зон разных значений частот встречаемости находились



Фиг. 3. Расположение разрезов, из которых брали глинистые минералы для изучения их состава

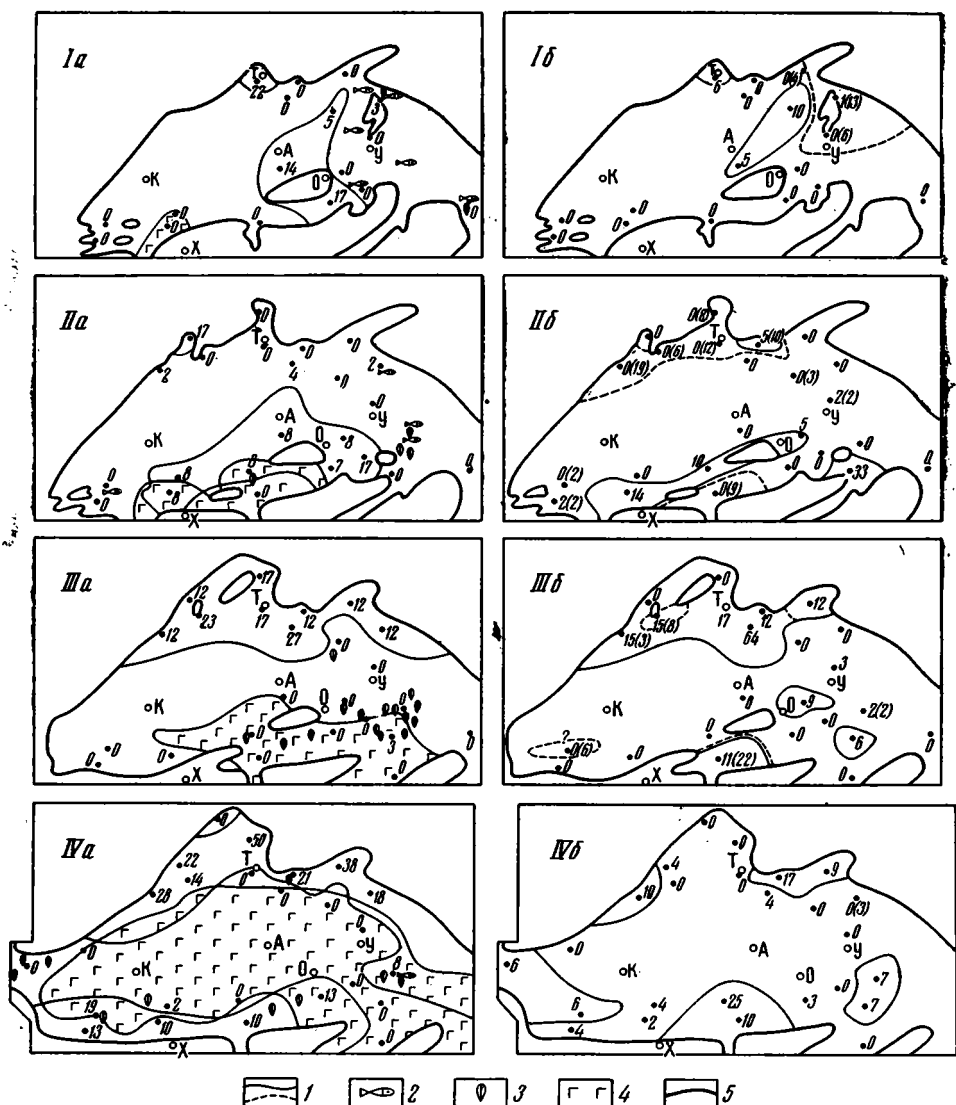
1 — границы постоянного существования в позднемеловую эпоху областей сноса; 2 — обнажения; 3 — границы районов, для которых распределение глинистых минералов по площади принято постоянным; 4 — группы скважин; числа на схеме: число определений состава глинистых минералов, использованных по району

путем интерполирования данных по близлежащим районам. Так как изолинии не всегда могли быть нанесены однозначно, на составленных схемах мы ограничились показом одной из них, с цифровыми значениями.

Распространение наиболее часто встречающихся ассоциаций, содержащих палыгорскит, — палыгорскитовой и монтмориллонит-палыгорскитовой — показано на фиг. 4.

На карте для неокон-аптских отложений (фиг. 4, I) видно, что обе эти ассоциации встречаются лишь в двух районах: на севере и в центральной части впадины. Площадь распространения палыгорскитовой ассоциации больше, чем монтмориллонит-палыгорскитовой. В неокон-аптское время в Ферганской впадине существовал бассейн с водами пониженной солености (Верзилин, 1963, 1967), исключая западную часть Южной Ферганы, для которой в апте было характерно эпизодическое существование вод повышенной солености, фиксируемое присутствием сульфатных осадков. Следовательно, и формирование палыгорскитсодержащих осадков также происходило в обстановке в общем пониженной солености.

В альбских отложениях рассматриваемые ассоциации распространены уже более широко (фиг. 4, II). Они отчетливо тяготеют к южной части впадины. Конфигурации площадей их распространения иные, чем в предшествовавшие века. В альбском водоеме юга Ферганы нередко



Фиг. 4. Карты распределения частот встречаемости (%) минералогических ассоциаций в меловых отложениях Ферганской впадины

I — неком — апт; II — альб; III — сеноман; IV — турон — дат; ассоциации: а — палыгорскитовая, б — монтмориллонит-палыгорскитовая и каолининовая; 1 — изолинии 5%-ного распространения палыгорскитовой и монтмориллонит-палыгорскитовой (сплошная линия) и каолининовой (пунктирная линия) ассоциаций; остатки пресноводных: 2 — рыб, 3 — пелеципод; 4 — гипсоносные отложения; 5 — граница областей сноса и осадконакопления; точка с числом на схемах — средние значения частот встречаемости минералогических ассоциаций (%) для группы разрезов (в скобках — для каолининовой ассоциации); кружок с буквой на схемах — города, указанные на фиг. 3

появлялись воды повышенной солености, приводившие к накоплению гипса. Контуры максимального для альбского века распространения таких вод показаны на фиг. 4, IIa. Для остальной акватории впадины можно ожидать распространения вод пониженной солености. Как видно из данных фиг. 4, как правило, палыгорскит возникал в участках Ферганского бассейна с пониженной соленостью вод — ниже солености, необходимой для садки гипса.

В сеноманский век (фиг. 4, III) палыгорскитовая ассоциация практически образовывалась лишь в северной половине Ферганской впадины,

накопление же гипсов происходило только в ее южной части. К северной половине впадины приурочивается и наиболее обширная зона распространения монтмориллонит-палыгорскитовой ассоциации. Два южных пятна присутствия этой ассоциации попадают и в пределы контура существования вод повышенной солености. Однако это вызвано осреднением материалов для отрезка времени, отличавшегося резкими изменениями палеогеографической обстановки. В действительности эти участки палыгорскитообразования и зоны существования вод с повышенной соленостью также разобщены между собой, так как формирование осадков с монтмориллонит-палыгорскитовой ассоциацией происходило в первую половину сеномана, а гипсодержащих отложений — только во вторую.

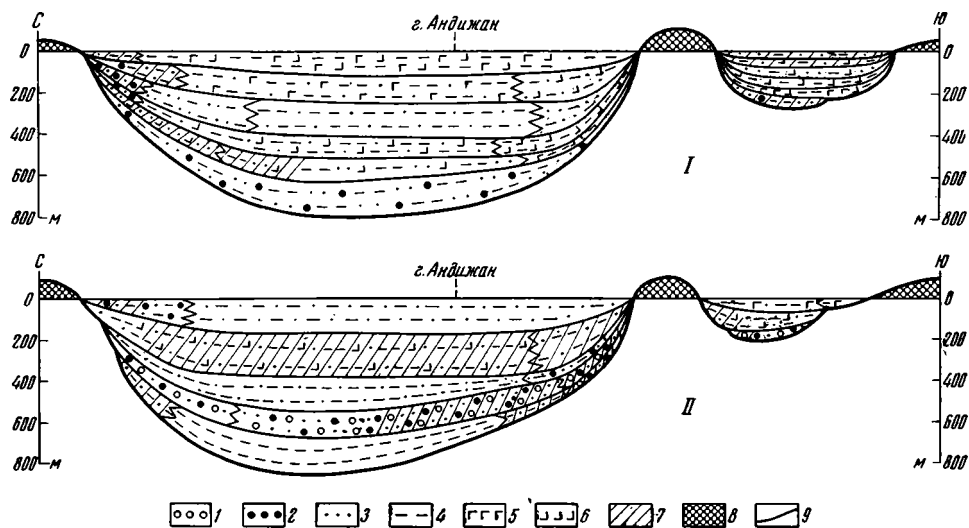
Для туронско-датских отложений (фиг. 4, IV) отмечается наиболее широкое развитие палыгорскитовой и монтмориллонит-палыгорскитовой ассоциаций. В этих отложениях палыгорскитосодержащие ассоциации имеют широкие площади распространения в различных частях впадины, однако, как правило, они тяготеют к периферийным ее участкам, т. е. и в этом случае обе рассматриваемые ассоциации преимущественно имеют значительное распространение в зонах впадины, характеризовавшихся относительно пониженной соленостью вод, так как зона вод повышенной солености в это время в основном занимала несколько удаленные от берега участки бассейна.

Необходимо подчеркнуть, что в туронско-датский этап развития Ферганского бассейна характер его неоднократно резко менялся. На большей части акватории Ферганской впадины существовали то нормально морские, то воды с пониженной, то с повышенной соленостью. При этом весьма показательно, что в этап наиболее устойчивого существования нормально морских условий (ранний турон) в собственно морских осадках палыгорскит не возникал. Не встречается он в пачках, содержащих остатки морских моллюсков, и другого возраста. Наибольшее распространение палыгорскита для отложений туронско-датского возраста и меловых в целом в Ферганской впадине отмечается в толще, формировавшейся в позднем сантоце-дате. Показательно, что именно в этот этап в Фергане воды с повышенной соленостью возникали наиболее часто и имели наибольшее площадное распространение. Однако опять-таки подчеркиваем, что в пластах и пачках с гипсами палыгорскит, особенно в чистом виде, почти не встречается.

ОСОБЕННОСТИ УСЛОВИЙ ФОРМИРОВАНИЯ ОТЛОЖЕНИЙ, СОДЕРЖАЩИХ ПАЛЫГОРСКИТ

Из приведенных данных следует, что если рассматривать Ферганскую впадину в целом, то наблюдается определенная связь между распространенностью сульфатных пород и палыгорскита. Эта связь проявляется и в отложениях палеогена. Так, наибольшая роль палыгорскита для мел-палеогеновых осадочных толщ Ферганской впадины отмечается у терригенных пород бухарских слоев, являющихся одновозрастными образованиями с толщей гипсов Гознау. Однако, если перейти к более детальному рассмотрению особенностей распределения во времени и пространстве сульфатных и палыгорскитосодержащих пород, оказывается, что гипсоносность и палыгорскитоносность как бы избегают друг друга (фиг. 5). При этом, как правило, отмечается приуроченность повышенной гипсоносности и палыгорскитоносности к сменяющим друг друга во времени или пространстве толщам. Это показывает, что палыгорскитообразование происходило преимущественно в обстановке, близкой к образованию сульфатных осадков, но при меньшей солености вод.

В пользу такого заключения говорит и то, что палыгорскит не возникал в осадках, накапливавшихся в водах явно пониженной солености. Это следует из того, что в меловых отложениях Ферганской впадины в пачках, содержащих остатки пресноводной фауны (моллюсков, рыб),



Фиг. 5. Литолого-фациальные профили через Ферганскую впадину по меридиану г. Анджиан для верхнемеловых (I) и нижнемеловых (II) отложений

1 — конгломераты; 2 — гравелиты; 3 — песчаники; 4 — глины; 5 — гипсы; 6 — карбонатные породы; 7 — отложения, содержащие палыгорскит; 8 — области сноса; 9 — границы свит и подсвит

палыгорскит не распространен. Эта закономерность в какой-то мере нашла отражение на фиг. 4, однако в данном случае надо иметь в виду, что на составленных схемах значки находок остатков пресноводной фауны иногда попадают в зоны распространения палыгорскита из-за проектирования на схемах данных из разновозрастных и потому разнофациальных пачек. Этим же объясняется и попадание соответствующих значков в поля распространения сульфатных пород.

В этом отношении показательна схема, составленная для сеноманских отложений. На ней значки местонахождений пресноводных моллюсков относятся к породам нижней части сеноманской толщи. Для нее характерно и незначительное распространение палыгорскита в северной половине Ферганы (частота встречаемости на ее площади палыгорскитовой ассоциации всего 2,8%, а монтмориллонит-палыгорскитовой — 1,9%). Широкое же распространение гипсоносных отложений в южной половине Ферганы в верхней части сеноманской толщи коррелируется с резко повышенным распространением палыгорскита в одновозрастных отложениях северной части Ферганы (для этих отложений отмечается частота встречаемости палыгорскитовой ассоциации 16%, а монтмориллонит-палыгорскитовой — 19%).

Из вышеотмеченного следует, что образование палыгорскита наиболее интенсивно происходило при каких-то промежуточных условиях солености вод Ферганского водоема — между явно повышенными с гипсообразованием и пониженными с развитием пресноводной фауны. Для мелового бассейна Ферганской впадины было характерно, что в нем зона вод повышенной солености, в пределах которой накапливались гипсоносные осадки, возникала на периферии зоны морских вод, предшествуя или завершая трансгрессии моря. Зона же опресненных вод как бы оконтуривала сушу, лишь прорываясь в местах существования проливов, через которые проникали морские воды или воды с повышенной, относительно морской, соленостью (Верзилин, 1967). Таким образом, для смены вод с различной соленостью обычно была характерна следующая последовательность: нормально морские — повышенной солености — пониженной солености.

Такая последовательность, очевидно, вызывалась тем, что в Ферганскую впадину в меловом периоде водные массы поступали одновременно из двух источников: из соседних водоемов через проливы иногда значительной протяженности (преимущественно морские или воды повышенной солености) и с окружающих впадину водосборов (пресные воды). Естественно, что зоны всд с повышенной соленостью возникали в таких условиях за счет испарения масс вод, поступающих из соседних бассейнов, а не с суши, поскольку последние были несравненно меньше минерализованными, чем первые. Поэтому смена вод повышенной солености водами с пониженной должна объясняться распресняющим воздействием поступавших в бассейн наземных вод на воды повышенной солености, возникшие при интенсивном испарении морских вод в Ферганском водоеме или еще до поступления их в него.

В таком случае можно полагать, что в Ферганском водоеме в зонах смешивания вод повышенной и пониженной солености нередко возникали обстановки, по характеру солености в общем близкие к морским водам. По-видимому, именно в таких условиях в основном и образовывался палыгорскит. В пользу такого мнения указывает и то, что значительная часть пресноводных моллюсков, остатки которых иногда широко распространены в изученных меловых отложениях, по данным Г. Г. Мартинсона (1961), являлась организмами полуморского — полупресноводного типа, а по мнению З. Н. Поярковой (1966), азиатские внутренние бассейны, в которых обитали эти моллюски (тригонииды), больше напоминали морские, чем озерные. Обильное же образование палыгорскита, как указывалось, отмечается лишь в отложениях, формировавшихся в водах с более высокой соленостью, чем там, где обитали упомянутые пресноводные моллюски. Поэтому близость солености вод водоема к морской в местах образования палыгорскита становится еще более вероятной. Однако, несомненно, условия накопления палыгорскитсодержащих осадков чем-то отличались от таковых для нормально морских, так как в отложениях собственно морского генезиса палыгорскит в Фергане не отмечается.

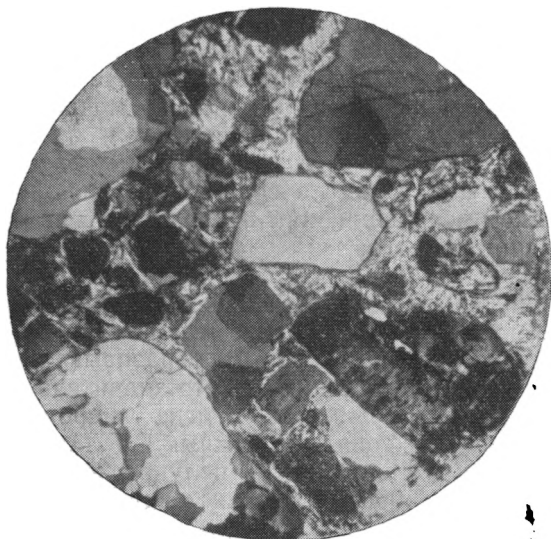
Основным отличием обстановки палыгорскитообразования от нормально морской, вероятно, была повышенная щелочность придонных и иловых вод во время формирования палыгорскита. Представления об образовании палыгорскита в условиях щелочной среды, как мы уже указывали, широко распространены. Для рассматриваемого случая они подтверждаются и парагенетической связью палыгорскита с монтмориллонитом и доломитовым или кальцитовым, с примесью магнезита, материалом.

ИСТОЧНИК КРЕМНЕЗЕМА ДЛЯ ОБРАЗОВАНИЯ ПАЛЫГОРСКИТА

Связь палыгорскитообразования с повышенной щелочностью среды, по-видимому, не случайна. В настоящее время вполне очевидно, что в меловом периоде Ферганская впадина и окружающие ее водосборы располагались постоянно в обстановке сугубо аридного климата (Верзилин, 1967). Это, в частности, следует из широкого распространения в соответствующих отложениях карбонатных красноцветов, гипсов, доломитов, высокого содержания в обломочных породах свежих обломков полевых шпатов, аридного характера кор выветривания мелового возраста, развитых на палеозойских породах. Естественно, что при существовании аридного климата на водосборах Ферганской впадины из них в бассейн осадконакопления не мог поступать в значительном количестве кремнезем, необходимый для образования палыгорскита. Не мог он поступать в зону осадконакопления и с морскими водами, так как известно, что содержание его в морских водах очень незначительно и весьма далеко от насыщения (Виноградов, 1967; Страхов, 1960₂, и др.).

Поэтому нам представляется, что источником кремнезема для образования палыгорскита в рассматриваемом случае были сложенные крем-

неземом и присутствующие в осадке обломочные зерна, которые в условиях повышенной щелочности среды подвергались частичному растворению. Относительно возможности частичного растворения в обстановке



Фиг. 6. Сильно глинистая песчано-гравийная порода с палыгорскитовым цементом
Николи +, $\times 15$

повышенной щелочности обломков тонкозернистых кремнистых пород и в меньшей мере кварца уже приводились соображения ранее (Верзилин, 1963; Верзилин, Окнова, 1965), поэтому здесь мы хотим лишь подчеркнуть, что, возможно, этот процесс сам в какой-то мере мог стимулироваться одновременным образованием палыгорскита. На возможность связи данных процессов, вероятно, указывает и то, что иногда в шлифах отмечались следы частичного замещения обломочных зерен палыгорскитом (фиг. 6) или смесью его с монтмориллонитом. В пользу высказанного предположения о поступлении кремнезема при палыгор-

скитообразовании за счет одновременного частичного растворения обломочных зерен, присутствующих в осадках, по-видимому, свидетельствует и более частое присутствие палыгорскита в цементе обломочных пород (фиг. 6), чем в собственно глинистых породах (табл. 2).

Таким образом, на основании анализа особенностей распределения палыгорскита в меловых отложениях Ферганской естественной седиментационной области можно прийти к заключению, что не всегда надо искать источник кремнезема для образования палыгорскита в значительном количестве за пределами области осадконакопления и предполагать разную климатическую обстановку в зоне осадконакопления и ее водосборах. Образование палыгорскитосодержащих толщ могло происходить и при расположении всей естественной седиментационной области в обстановке аридного климата. Более того, не исключено, что именно такая обстановка типична для палыгорскитообразования.

ПАЛЕОГЕОГРАФИЧЕСКОЕ ЗНАЧЕНИЕ ПАЛЫГОРСКИТА

Для меловых отложений Ферганской впадины общие условия формирования палыгорскитосодержащих осадков выявлены вполне однозначно. Поэтому обнаружение в том или ином разрезе палыгорскитосодержащих пород может рассматриваться как показатель накопления соответствующих осадков в водной среде, обладавшей соленостью, близкой к характерной для областей накопления гипссодержащих толщ, но несколько более опресненной.

Следует указать, что для рассматриваемых отложений терригенный генезис палыгорскита исключается. Во-первых, он отсутствует в более древних породах, которые могли размываться в меловом периоде. Во-вторых, он не мог поступать в рассматриваемые осадки и из кор выветривания, так как проведенное изучение последних (Верзилин, 1967) показало, что образование его для них нехарактерно. Лишь в редких случаях была отмечена незначительная примесь палыгорскита в монтмориллонитовом материале кровли кор выветривания, обнаруживаемая

Таблица 2

Частота встречаемости ассоциаций глинистых минералов, содержащих палыгорскит
(% от общей распространенности ассоциаций), в типах пород меловых
отложений Ферганской впадины

Возраст отложений	Породы	Северная Фергана			Южная Фергана		
		палыгорскитовая	монтмориллонит-палыгорскитовая	гидрослюда-палыгорскитовая	палыгорскитовая	монтмориллонит-палыгорскитовая	гидрослюда-палыгорскитовая
Верхний сантон — дат	1	16	9	8	14	4	6
	2	22	10	6	11	13	—
	3	20	—	—	—	—	—
Верхний турон — нижний сантон	1	11	—	4	1	3	5
	2	16	2	—	7	8	1
	3	17	—	8	—	—	—
Нижний турон	1	—	—	—	2	2	—
	2	3	—	—	14	—	—
	3	11	—	—	—	—	—
Сеноман (верхняя часть)	1	5	5	—	—	—	—
	2	19	34	—	—	3	—
	3	42	25	—	—	—	—
Сеноман (нижняя часть)	1	4	—	—	—	3	2
	2	—	3	—	2	4	1
	3	4	4	—	—	—	1
Альб (верхняя часть)	1	2	—	—	3	3	3
	2	—	2	—	—	3	3
	3	7	7	—	—	—	—
Альб (нижняя часть)	1	1	—	1	4	4	2
	2	3	—	—	9	3	1
	3	—	—	—	—	—	—
Неоком — апт	1	2	—	—	4	2	2
	2	4	4	—	9	6	—
	3	17	—	—	—	—	—

Примечание. 1 — глины, 2 — песчаники, 3 — гравелиты.

лишь под электронным микроскопом (Верзилин, Михайлович, 1967). При этом представляется, что этот палыгорскит скорее возник не при выветривании, а как наложенное образование при вовлечении соответствующих частей областей сноса в зону осадконакопления. В-третьих, в рассматриваемом случае возможность терригенного генезиса палыгорскита исключается в связи с отчетливой резкой изменчивостью его распределения во времени (табл. 2, фиг. 5) и пространстве (фиг. 4) и более частым присутствием не в глинистых, а в песчаных и грубообломочных породах (табл. 2). Естественно, что при терригенном генезисе палыгорскит, как минерал чрезвычайно транспортабельный, накапливался бы только с тонкозернистыми осадками, а не с обломочными.

Против терригенного генезиса палыгорскита, по-видимому, указывает и то, что его распределение по площади (фиг. 4), как правило, диаметрально противоположно распределению каолинита, хотя оба эти минерала тяготеют к обломочным породам, а не глинистым. Антагонизм их распределения, вероятно, указывает на аутигенное происхождение палыгорскита. В то же время терригенный генезис каолинита для осадочных пород аридных зон, вообще (Страхов, 1962), и для меловых отложений Ферганской впадины, в частности (Верзилин, 1967), несомненен. К этому надо добавить, что палыгорскит и каолинит в меловых породах Ферганской впадины совместно не встречаются. Этот факт, очевидно, обусловлен тем, что палыгорскит возникал в осадках только в условиях щелочной среды, т. е. среды, в которой каолинит неустойчив и поэтому, как правило, уничтожался. Такой вывод хорошо согласуется с изменчивостью во времени ареалов распространения каолинита по площади (фиг. 4). Поскольку в меловом периоде в Ферганской седиментационной области состав областей сноса и их распределение не испытывали суще-

ственных изменений, можно полагать, что вынос каолинита в зону осадконакопления и распределение по ее площади в этот период происходили по сходному плану (заметно могло меняться лишь общее его количество, но не характер разноса). Поэтому изменения ареалов распространения каолинита или полное исчезновение в отложениях могло быть вызвано только влиянием условий осадконакопления на его устойчивость в осадке. Приуроченность же ареалов распространения каолинита к периферийным участкам Ферганской впадины показывает, что он легче всего мог сохраниться в наиболее опресненных участках бассейна. Итак, в рассматриваемом случае наличие в породах каолинита и палыгорскита может использоваться как определенный показатель особенностей условий осадконакопления.

Таким образом, полученные нами данные полностью согласуются с представлениями о том, что палыгорскитсодержащие осадочные толщи могут служить индикаторами существования аридного климата и щелочной обстановки формирования осадков. В то же время они показывают, что, возможно, нет необходимости искать источник кремнезема, идущего на палыгорскитообразование, за пределами области осадконакопления и предполагать существование качественно различных типов климата в области осадконакопления и водосборов ее. Палыгорскит мог образовываться (а, возможно, чаще всего и образовывался) в значительном количестве и при расположении всей естественной седиментационной области в зоне сугубо аридного климата.

ЛИТЕРАТУРА

- Верзилин Н. Н. Меловые отложения севера Ферганской впадины и их нефтеносность. Л., Гостоптехиздат, 1963.
- Верзилин Н. Н. Меловые отложения юга Ферганской впадины и их нефтеносность. Л., «Недра», 1967.
- Верзилин Н. М., Мироненко О. А. Особенности пространственного распределения глинистых минералов в меловых отложениях Ферганской межгорной впадины.— Вестн. Ленингр. ун-та, 1968, № 12.
- Верзилин Н. Н., Михайлович Р. А. К вопросу об аутигенном глинообразовании в водоемах аридных зон.— Докл. АН СССР, 1967, т. 174, № 4.
- Верзилин Н. Н., Окнова Н. С. Терригенно-минералогические подпровинции меловых отложений северной половины Ферганской межгорной впадины.— Сов. геология, 1965, № 4.
- Виноградов А. П. Введение в геохимию океана. М., «Наука», 1967.
- Зхус И. Д. Глинистые минералы и их палеогеографическое значение. М., «Наука», 1966.
- Иванова В. П. Термограммы минералов.— Зап. Всес. минералог. о-ва, 2 серия, 1961, ч. 90, вып. 1.
- Мартинсон Г. Г. Мезозойские и кайнозойские моллюски континентальных отложений Сибирской платформы, Забайкалья и Монголии. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1961.
- Милло Ж. Геология глин. М., «Недра», 1968.
- Овчаренко Ф. Д., Куковский Е. Г., Ничипоренко С. П. Коллоидная химия палыгорскита. Киев, Изд-во АН УССР, 1963.
- Пояркова З. Н. Палеогеография Южной Киргизии в меловом периоде.— В сб.: Материалы по палеогеографии и тектонике Тянь-Шаня, Фрунзе, Изд-во «Илим», 1966.
- Ратеев М. А. Закономерности размещения и генезис глинистых минералов в современных и древних морских бассейнах. М., «Наука», 1964.
- Ратеев М. А. О соотношении аллотигенного и аутигенного глинообразования в различных типах литогенеза.— Литол. и полезн. ископ., 1964, № 2.
- Страхов Н. М. Основы теории литогенеза, т. 1. М., Изд-во АН СССР, 1960.
- Страхов Н. М. Основы теории литогенеза, т. 2. М., Изд-во АН СССР, 1962.
- Страхов Н. М. Основы теории литогенеза, т. 3. М., Изд-во АН СССР, 1962.
- Страхов Н. М. Типы литогенеза и их эволюция в истории Земли. М., Госгеолтехиздат, 1963.
- Шведов М. С. Петрография осадочных пород. М., Госгеолтехиздат, 1958.
- Millot G. Signification des etudes recentes sur les roches argileuses dans l'interpretation des facies sedimentaires.— Sedimentology, 1967, v. 8, No. 4.

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 550.4 : 553.499

**ПРОЖИЛКОВЫЕ БИТУМЫ И НЕРАСТВОРИМОЕ
ОРГАНИЧЕСКОЕ ВЕЩЕСТВО ВМЕЩАЮЩИХ ПОРОД РТУТНЫХ
МЕСТОРОЖДЕНИЙ СЕВЕРО-ЗАПАДНОГО КAVKAZA**

**А. И. GERMAHOV, Л. А. БАННИКОВА, В. А. УСПЕНСКИЙ,
Л. С. СОЛНЦЕВА**

В последнее время появляется много работ, посвященных описанию органического вещества в гидротермальных образованиях, в том числе и на ртутных месторождениях (Глотов и др., 1969; Бабкин и др., 1971 и т. д.). Это вещество — закономерный член в ряду гидротермальных минералов и вследствие своей высокой химической активности не может не влиять на условия минералообразования.

Нами изучено органическое вещество (ОВ), обнаруженное в относительно большом количестве на ртутных месторождениях северо-западного Кавказа, и сделана попытка установить характер взаимодействия ОВ осадочных пород с гидротермальными растворами, сформировавшими сульфидную минерализацию. С этой целью изучен состав рассеянного ОВ в глинах, измененных под воздействием сульфидообразующих растворов. Для сравнения исследован состав ОВ из аналогичных глин в зоне влияния гидротермальных растворов, имевших приблизительно ту же температуру, но не отлагавших сульфидных минералов, а сформировавших кальцитовые прожилки. В качестве исходного вещества проанализировано ОВ глин с периферии рудного поля, не измененных гидротермальным процессом. Кроме того, исследован состав прожилковых битумов гидротермального происхождения, отличающихся по времени выделения.

Объектом исследования послужили богатые ОВ глины нижнего мела (готерив — баррем), вмещающие сульфидное ртутное оруденение.

Ртутные месторождения расположены в области северо-западного окончания мегаантиклинория Большого Кавказа. Осадочные породы района в ходе альпийского тектогенеза приобрели сложное складчатоглыбовое строение. Проявления ртутной минерализации приурочены к зонам крупных разломов общекавказского простирания. Месторождения и рудопроявления ртути образуются, как правило, в узлах пересечения продольных нарушений поперечными разрывами, в тех местах, где такие узлы пересекают антиклинальные структуры. Сульфидное оруденение располагается в зонах дробления на наиболее приподнятых участках антиклиналей (Нетреба и др., 1971).

На месторождениях установлено одновременное формирование двух зон: внутренней — сульфидной минерализации и окаймляющей ее более мощной внешней — бессульфидной минерализации (Германов, Банникова, 1972). Во внешней зоне глинисто-алевритистые породы подвергались

Минералы	Стадии				Зоны	
	Досульфидная	Сульфидная (карбонатная)				Послесульфидная
Кварц	■				■	Внутренняя
Диксит		■	■	■	■	
Пирит I		■	■	■	■	
Киноварь		■	■	■	■	
Антимонит		■	■	■	■	
Пирит II		■	■	■	■	
Пирит III		■	■	■	■	
Кертинизит		■	■	■	■	Внешняя
Люминесцирующий битум		■	■	■	■	
Кварц	■				■	
Диксит		■	■	■	■	
Керит		■	■	■	■	
Кальцит		■	■	■	■	
Киноварь		■	■	■	■	
Пирит I		■	■	■	■	
Пирит II		■	■	■	■	
Пирит III		■	■	■	■	

Фиг. 1. Схема последовательности минералообразования

уплотнению и слабому окварцеванию: кварца в них 40—70%, в неизменных породах на краю рудного поля кварца 20—30%. В трещинах уплотненных глин образовывались кальцитовые прожилки различной ориентации с незначительным содержанием пирита последней генерации.

По мере приближения к сульфидной зоне количество кварца возрастает. На контакте с рудоносной брекчией породы представлены мелкозернистым кварцем (до 90%) с редкими межзерновыми включениями глинистой массы. Внутренняя зона — рудоносная — представляет собой однородную плотную массу кварца (размер зерен 0,01—0,02 мм) без признаков глинистого материала. В этой массе рассеяны пирит, киноварь, дисперсное ОВ (фиг. 1).

По мере приближения к рудной зоне с возрастанием окварцевания падает карбонатность от 15,1 в неизменных породах до 1,5% в рудном теле.

Температура гидротермальных растворов в обеих зонах была примерно одинаковой. В сульфидной зоне основная масса киновари (по данным гомогенизации включений) отложилась при 120—180°C (Демин и др., 1968). Отложение кальцита в бессульфидной зоне происходило при температуре 100—120°C (Тендер, 1967).

МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ И РЕЗУЛЬТАТЫ АНАЛИЗОВ

Органическое вещество для исследования выделялось из пород путем последовательной обработки их соляной и плавиковой кислотами с кипячением для удаления минеральных компонентов. Остаток с целью освобождения от растворимых органических компонентов проэкстрагирован в аппарате Сокслета. Оставшееся после такой обработки вещество подвергалось химическому анализу¹. Прожилковые битумы для удаления карбонатов обработаны 10%-ной HCl на холоду. Для всех образцов на приборе УР-10 были получены инфракрасные спектры поглощения сухих порошков, осажденных из взвеси в бензоле на пластинку бромистого калия, а также эмульсий этих же порошков в вазелиновом масле.

Содержание $C_{орг}$ в глинах 0,21—0,56% и повышается в зоне бессульфидной минерализации (табл. 1).

Элементарный состав органического вещества трех типов глин отличается в первую очередь по содержанию гетероатомов. Минимальным содержанием гетероатомов характеризуется органическое вещество неизменных глин — 16,6%. Для органического вещества глин из зоны бессульфидной минерализации среднее содержание гетероатомов 17,9%, а для органического вещества из зоны сульфидной минера-

¹ Это вещество в дальнейшем именуется в тексте «органическим веществом» (ОВ).

лизации — до 25,9%. Возрастание степени окисления органического вещества в зависимости от характера воздействовавших растворов хорошо прослеживается и по изменению отношения $C + H/O + S + N$ (5,0 для неизменных глин; в среднем 4,6 для бессульфидной и 2,8 для сульфидной зоны).

Выход дегтя при сухой перегонке закономерно уменьшается в 10 раз при переходе к зоне сульфидной минерализации, что также свидетельствует о большей степени окисления органического вещества в этой зоне.

Как видно по отношению C/H и выходу кокса при сухой перегонке, органическое вещество из глин зоны бессульфидной минерализации отличается большей степенью карбонизации, чем органическое вещество неизменных глин и глин из зоны сульфидной минерализации.

Инфракрасные спектры образцов (фиг. 2) характеризуются полосами поглощения (cm^{-1}), относящимися к следующим структурным группам вещества.

а) 3400 (и 1000—1300)—валентные и деформационные колебания OH .

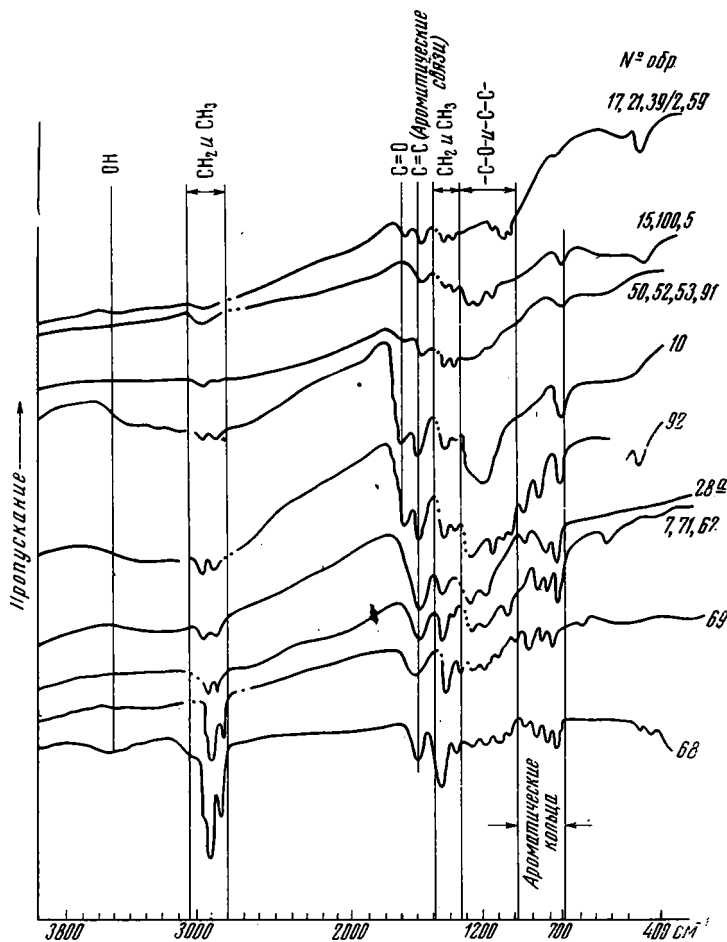
б) 3030, 1620—1690, 880, 820, 750 — колебания замещенных ароматических колец. При увеличении степени полимеризации ароматических колец исчезают полосы 880, 820, 750; смещаются полосы 1620, 1580; уменьшается интенсивность всех узких полос; неизбирательный «фон» поглощения, зависящий от длины волны из-

Таблица 1

Химический состав рассеянного органического вещества (%), выделенного из различных пород месторождения «Перевальное»

Зона	№ образца	Порода	В об- разце, C _{орг}	В лабораторной пробе				В горючей массе, %							
				влага W _a	зола A _a	угле- род C _a	водо- род H _a	угле- род C _г	водо- род H _г	O+S+N	деготь D _г	кокс K _г	$\frac{C}{H}$	$\frac{C+H}{O+S+N}$	cO
Бессульфидной минерализа- ции	91	Глина C _{г1} , не затронутая гидротермальными рас- творами	0,26	1,44	23,36	60,01	2,68	79,80	3,56	16,64	11,5	61,0	22,4	5,0	-0,056
	17	Глины и песчаники, тонко переслаивающиеся	0,15	2,30	16,74	64,82	1,86	80,06	2,30	17,64	6,2	66,5	34,8	4,6	-0,004
	50	Глины с обломками мер- гелей	0,46	2,01	20,27	62,48	1,88	80,39	2,42	17,19	3,7	68,8	33,2	4,8	-0,010
	52	Глины аргиллитизирован- ные	0,56	2,18	15,33	66,07	2,22	80,09	2,69	17,22	4,0	69,7	29,8	4,8	-0,020
	53	Глины слабоокварцован- ные	0,55	1,88	11,80	67,54	2,68	78,31	3,10	18,59	6,1	67,5	25,2	4,4	-0,029
Сульфидной ми- нерализации	29	Глины сильно окварцован- ные с вкрапленностью и прожилками сульфидов	0,21	2,04	17,64	56,34	3,17	70,14	3,95	25,91	1,7	66,5	17,8	2,8	-0,035

Примечание. Анализы А. А. Деникина.



Фиг. 2. Инфракрасные спектры поглощения рассеянного органического вещества и прожилковых битумов

лучения, увеличивается с уменьшением длины волны. При увеличении содержания групп С—О, непосредственно присоединенных к ароматическим кольцам, интенсивность полосы 1600 увеличивается.

в) 2960, 2935, 2860, 1470—1450, 1380 — валентные и деформационные колебания CH_2 , CH_3 .

г) 1720—1700 — колебания $\text{C}=\text{O}$ в сочетании с поглощением 1200—1300 (это группы сложных эфиров) с дополнительным поглощением 2200—2400, ~ 900 (карбоновые кислоты).

д) 1000—1300 — С—О; в сочетании с увеличением интенсивности полосы 1600 характеризуют ароматические полимеризованные кольца, соединенные между собой кислородными группами.

Согласно приведенной интерпретации полос поглощения, рассеянное органическое вещество из глин исследованных типов характеризуется в основном полимеризованными ароматическими кольцами и относительно незначительным содержанием групп CH_2 , CH_3 и $\text{C}=\text{O}$ (эфирных соединений). Доли различных структурных групп, т. е. относительные интенсивности полос поглощения соответствующих групп, в этих органических веществах незначительно различаются между собой. В органических веществах из слабоокварцованных глин (обр. 53) и глины, не затронутой гидротермальным процессом (обр. 91), содержится относительно большее количество групп CH_2 и CH_3 , а в веществе из зоны бессуль-

фидной минерализации (обр. 17) кислород распределяется в структуре несколько иначе, чем в других веществах: в нем относительно меньше групп C—O и больше C=O .

Классификационная диаграмма (фиг. 3) органических веществ представлена в координатах: содержание углерода в органическом веществе (C^*) — степень окисленности (с O), вычисляемая по результатам элементарного анализа по формуле (Веселовский, 1963):

$$\text{сO} = \frac{1/8 (\text{O} + \text{N} + \text{S}) - \text{H}}{1/3 \text{C}}$$

Результаты химического исследования и инфракрасной спектроскопии показывают, что рассеянное органическое вещество глин в основной своей части сингенетично осадку и до наложения гидротермальных изменений было однотипным с ним. Оно представлено полимеризованными ароматическими структурами со значительным количеством метиленовых и метильных групп, несколько окислено и содержит карбонильные и фенольные группы.

В зоне воздействия гидротермальных растворов, отлагавших кальцит, ОВ изменяется в основном в сторону увеличения степени карбонизации. Окисление проявляется слабо.

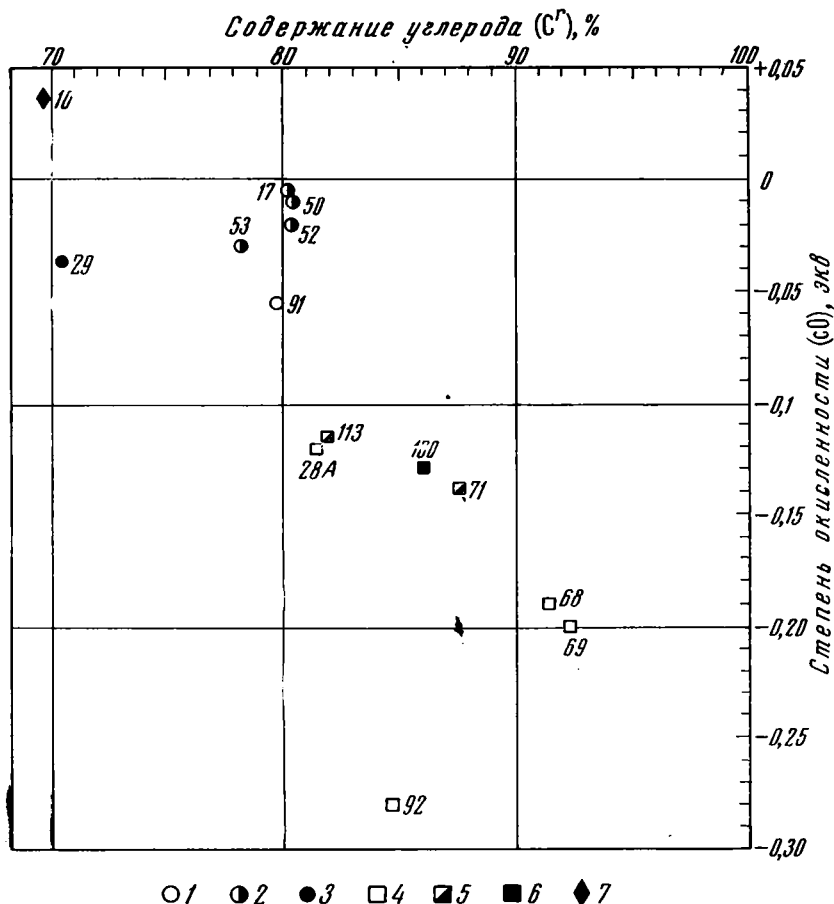
В зоне воздействия гидротермальных растворов, отлагавших сульфиды, происходят весьма ощутимые изменения ОВ. Эти растворы вызвали значительное его окисление, сопровождающееся некоторым падением степени карбонизации.

Эти данные показывают, что рассеянное органическое вещество глинистых пород не безразлично к контактирующим с ним гидротермальным растворам и является весьма чувствительным индикатором, запечатлевшим характер происходивших процессов.

Прожилковые битумы вторичны по отношению к ранее описанным породам. Среди этих битумов различается несколько разновидностей. Для зоны бессульфидной минерализации характерно вещество типа керита (Германов, Банникова, 1972). Кериты образуют прожилки и линзочки в слабо окварцованных породах и ассоциируют с небольшими количествами гидротермальных минералов. Иногда кериты пересекаются тонкими прожилками пирита и киновари, что позволяет считать их досульфидными образованиями. Однако большая часть керитов пространственно разобщена с сульфидной минерализацией (нет непосредственных пересечений или замещений) и не исключено, что часть их возникла одновременно с сульфидами в прогретой гидротермами околорудной зоне.

Кериты черные, углеподобные, блеск яркий, черта от буро-черной до черной, излом раковистый до неровного, хрупкие, твердость 2,0—2,5, удельный вес 1,2—1,4. Керит (обр. 92), отобранный в прослое песчаника в ассоциации с кальцитом, просвечивает в тонких осколках красноватым цветом. Кериты частично растворяются в органических растворителях. Цвет экстрактов темно-желтый, под ультрафиолетовым светом они люминесцируют светло-голубым цветом. Керит (обр. 92) выделяет 57,6% дегтя, 18,4% газа и 5,7% воды. От него остается только 18,3% кокса — спекшегося, сплавленного, очень сильно вспученного. Кериты из гидротермально измененных пород при сухой перегонке в стеклянной трубке выделяют (в пересчете на горючую массу) 12—15% газа, 1—4% пиро-генной воды и 9—16% дегтя. В трубке остается 69—72% спекшегося, сплавленного и вспученного кокса.

В зоне сульфидной минерализации, непосредственно в рудном теле, встречено твердое органическое вещество, условно относимое нами к группе «кертизита» (обр. 68, 69). Это вещество ассоциирует с пиритом, киноварью, диккитом, взаимоотношения с которыми позволяют считать его послесульфидным. Цвет «кертизита» темно-коричневый до коричне-



Фиг. 3. Классификационная диаграмма по результатам элементарного анализа

Рассеянное органическое вещество в зоне: 1 — не затронутой гидротермальными изменениями, 2 — бессульфидной минерализации, 3 — сульфидной минерализации; прожилковое органическое вещество месторождений: 4 — Перевальное, 5 — Сахалинское; 6 — Дальнее, 7 — Белокаменное. Цифры рядом с обозначениями — номера образцов

вого, излом раковистый, блеск жирный, твердость около 1, удельный вес 1,2—1,25. Полностью растворим в хлороформе, раствор темно-коричневого цвета, люминесценция желто-коричневая. При нагревании в трубке расплавляется, а затем возгоняется с частичным разложением. При сухой перегонке выход дегтя 61,5%, газа 9,3% и воды 1,1%, кокса 28,1% — спекшегося, сплавленного сильно вспученного.

Наблюдается тенденция в изменении состава керитов в зависимости от ассоциирующих с ними минералов. Керит, отобранный на контакте с прослоем песчаника (обр. 92), отличается наибольшим содержанием водорода, минимальным содержанием гетероатомов и самой небольшой степенью карбонизации из всех изученных образцов керитов (табл. 2, фиг. 3). Керит, найденный в 20 м от рудного тела (обр. 28A) в ассоциации с кальцитом и очень небольшим количеством киновари, а также кериты обр. 113, 71, 100, ассоциирующие с сульфидами, характеризуются значительно бóльшим содержанием гетероатомов и меньшим — водорода. Керит обр. 10 весьма сильно изменен гипергенными процессами и находится на высокой стадии окисления, приближаясь к гуминокеритам.

Таблица 2

Химический состав органического вещества (%) из жил месторождений Северного Кавказа

Месторождение	№ образца	Порода	В лабораторной пробе					В горючей массе						
			влага W ^a	зола A ^a	угле- род C ^a	водо- род H ^a	угле- род C ^г	водо- род H ^г	O+S+N	деготь Д ^г	кокс K ^г	$\frac{C}{H}$	$\frac{C+H}{O+S+N}$	сО
Перевальное	69	«Кертизит» из зоны сульфид- ной минерализации	0,41	Следы	91,70	6,33	92,07	6,35	1,59	61,5	28,1	14,1	62,3	—0,20
	68	То же	1,32	0,99	89,09	5,91	91,26	6,04	2,06	—	—	13,4	47,2	—0,19
	92	Керит в ассоциации с каль- цитом	1,86	3,43	80,10	8,29	84,57	8,75	6,68	57,6	18,3	9,6	13,9	—0,28
	28A	Керит в ассоциации с каль- цитом	2,59	2,59	78,11	4,78	81,11	4,96	13,93	—	—	16,1	6,1	—0,12
Сахалинское	113	Керит в ассоциации с кино- варью, пиритом и дикки- том	1,31	24,82	60,17	3,65	81,45	4,94	13,61	8,6	72,2	16,4	6,3	—0,12
	71	Керит в ассоциации с пири- том и диккитом	1,11	10,56	77,38	4,40	87,60	4,98	7,42	13,6	72,4	17,5	13,8	—0,14
Дальнее	100	Керит в ассоциации с пири- том	1,02	11,78	75,01	4,02	86,02	4,62	9,36	16,2	69,0	18,6	9,7	—0,12
Белокамен- ное	10	Керит сильно окисленный	6,96	1,40	64,08	2,37	69,92	2,58	27,50			27,0	2,5	+0,036

Примечание. Аналитик А. А. Денискина.

В керитах, ассоциирующих с сульфидами, наблюдается увеличение степени окисления органического вещества (фиг. 3).

Послесульфидный «кертзит» отличается от керитов помимо растворимости в органических растворителях низким содержанием гетероатомов и высоким — углерода. Отношение С/Н высокое. Это вещество содержит 8,7% нейтральных углеводов, 20,8% бензольных смол, 5,3% спиртобензольных смол, 1,3% асфальтогеновых кислот, остальное — асфальтены — 64,0%². Таким образом, результаты элементарного и группового анализов свидетельствуют о довольно высокой степени карбонизации этого вещества и низкой степени окисленности. В инфракрасных спектрах поглощения образцов «кертзита» отмечаются алифатические группы CH_2 и CH_3 и замещенные ароматические кольца.

Кериты, ассоциирующие с сульфидами (обр. 71, 28 А) отличаются большей степенью полимеризации ароматических колец. Содержание групп CH_2 , CH_3 в них меньше, а группы $\text{C}=\text{O}$ — больше. Керит в ассоциации с кальцитом (обр. 92) характеризуется еще большей степенью полимеризации ароматических колец и появлением групп $\text{C}=\text{O}$. Основу строения керита (обр. 100), с которым ассоциирует пирит, составляют сильно полимеризованные ароматические кольца, с незначительным содержанием групп CH_2 , CH_3 и $\text{C}=\text{O}$ эфирных соединений.

Прожилковые битумы отличаются от рассеянного органического вещества глини преимущественным содержанием в них алифатических групп CH_2 и CH_3 , меньшей степенью полимеризации ароматических колец, отсутствием групп COOH (кислотных) и $\text{C}=\text{O}$ (сложноэфирных). Битумы могут быть отнесены (Веселовский, 1963) к нафтоидам и возникли из каких-то первичных осадочных образований под влиянием повышения температуры и других факторов в соответствующие стадии гидротермального процесса.

ВЫВОДЫ

В ходе гидротермального минералообразования изменения органического вещества (вмещающих пород и прожилков) под воздействием горячих растворов протекали различно. Под воздействием растворов, отлагавших сульфиды, происходило окисление органического вещества, а под влиянием растворов, отлагавших кальцит — его карбонизация.

Изменения ранних прожилковых битумов (керитов) аналогичны превращениям рассеянного органического вещества вмещающих пород.

Окислительные изменения органического вещества в зоне сульфидообразования невозможны, если предположить, что сера поступает к месту рудоотложения в сульфидной форме, так как в присутствии сероводорода окисление органического вещества происходить не может. Приходится предположить, что сера поступает к месту взаимодействия с органическими компонентами в сульфатной форме и восстанавливается до сульфидной, а органическое вещество пород окисляется.

Органическое вещество послесульфидного минерала типа «кертзита» не подвергалось окислению, так как его отложение происходило после образования сульфидов, в то время, когда указанные окислительные-восстановительные реакции уже закончились.

Следовательно, органическое вещество осадочных пород в районе сульфидного оруденения принимало активное участие в гидротермальном процессе рудоотложения, участвуя в формировании необходимой для него среды.

² Анализ проведен в лаборатории кафедры геологии и геохимии горючих ископаемых МГУ В. А. Чиненовым.

- Бабкин П. В., Клубов Б. А., Сыромятников А. Л., Федотов Д. Н. Находки битумов в рудопроявлениях ртути на Чукотке.— Докл. АН СССР, 1971, т. 198, № 2.
- Веселовский В. С. Методы испытания горючих ископаемых. М., Госгеолтехиздат, 1963.
- Германов А. И., Банникова Л. А. Некоторые особенности формирования ртутных битумосодержащих месторождений Краснодарского края.— Сов. геология, 1972, № 5.
- Глотов В. Е., Москвин Я. Г., Костылев Е. Н. О связи сульфидного телетермального оруденения с битуминозностью на примере Корякско-Камчатской складчатой области Северо-Востока СССР.— Литол. и полезн. ископ., 1969, № 6.
- Демин В. М., Труфанов В. Н., Ушак А. Т. О термодинамике образования ртутных минералов в месторождениях северо-западного Кавказа.— В сб.: Тез. докладов III конф. по геологии и полезным ископаемым Северного Кавказа, Ессентуки, 1968.
- Нетреба А. В., Хурин М. Л., Хомяков В. Б., Шишкунов М. Г. Геологическая позиция ртутного оруденения северо-западного Кавказа.— Сов. геология, 1971, № 5.
- Тендер О. В. О газово-жидких включениях в кристаллах углекислого кальция некоторых ртутных месторождений Северного Кавказа.— Геология и разведка, 1967, № 7.

ВСЕГИНГЕО
Москва

Дата поступления
12.XI.1971

УДК 553.97(470.5)

ВЕЩЕСТВЕННЫЙ СОСТАВ ТОРФА И СТРОЕНИЕ ЗАЛЕЖИ В РАЙОНЕ ВОЛЧАНСКА НА УРАЛЕ

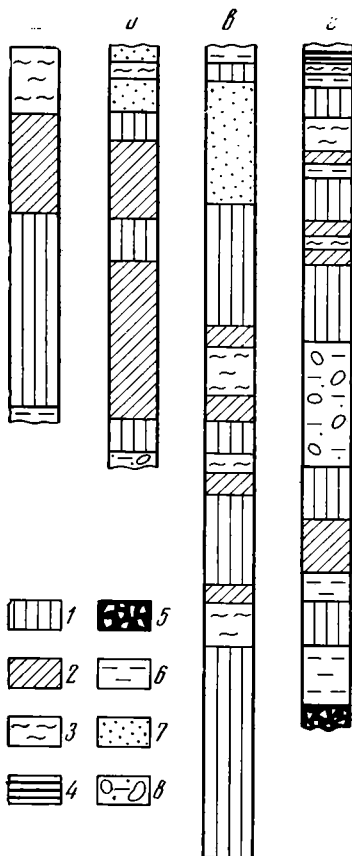
Е. И. ТАРАКАНОВА

Относительно спокойный тектонический режим современного торфо-накопления на Урале нашел отражение в закономерной смене торфов по разрезу залежи: от низинного через переходный к верховому при отсутствии прослоев пород (фиг. 1, а). Существенно иные условия накопления растительной массы были на торфянике, расположенном на площади Волчанского бурогоугольного месторождения (фиг. 1, б—г), приуроченного, как известно, к осевой части Нижнетагильского синклинария.

В тектоническом отношении Волчанское бурогоугольное месторождение представляет собой две синклинали: северо-западную и более крупную юго-восточную, разобщенные антиклинальным поднятием и вытянутые параллельно складчатости палеозоя. Синклинали осложнены складчатостью второго порядка и дизъюнктивными нарушениями, разбивающими их на блоки. Юго-восточная синклиналь, на площади которой образовался торфяник, в участке воздымания ее оси нарушена: угленосные отложения с заключенными в них углями брекчированы.

Длина зоны брекчированных углей 1300 м, ширина 400 м (Бежаев, Князев, 1959). В указанных границах углесодержащий горизонт на глубину 50—80 м превращен в беспорядочное нагромождение обломков углей и аргиллитов разного диаметра: от тонких частиц до глыб в 5—7 м в поперечнике. В разрезе зона брекчированных углей имеет форму провала (фиг. 2).

По мнению М. М. Бежаева и В. А. Князева, ее образование связано с процессом карстообразования: длительного выщелачивания девонских известняков, подстилающих угленосную толщу. В. И. Тужикова (1968) рассматривает эту зону как результат сложно сочетающихся тектонических, эрозионных и обвально-оползневых процессов. Торфяник образовался в центральной части рассматриваемой зоны вокруг оз. Малого, ныне осушенного. Озеро было сравнительно небольшим, площадью около

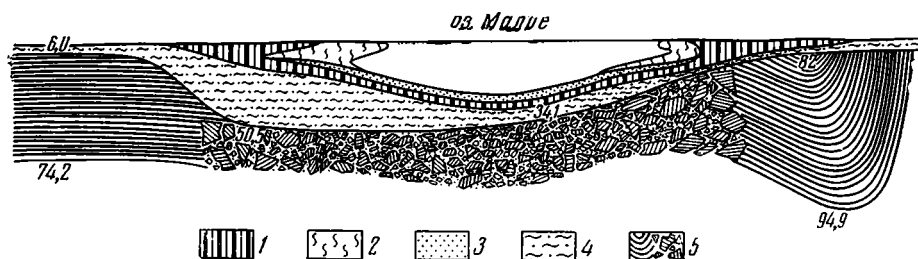


Фиг. 1

Фиг. 1. Схема строения торфяной залежи
а — месторождения восточного склона
Урала; б—г — Волчанское месторожде-
ние; торф: 1 — низинный, 2 — переход-
ный, 3 — верховой; 4 — угленосные отло-
жения с прослоями углей; 5 — брекчиро-
ванный уголь; 6 — ил, глина, суглинок;
7 — супесь, песок; 8 — песчано-глинистые
отложения с галькой кварца и пород

Фиг. 2. Торфяная залежь на нижнемезо-
зойской угленосной толще Волчанского
буроугольного месторождения (по мате-
риалам Волчанской геологоразведочной
партии)

1 — торф; 2 — планктон; 3 — песок; 4 —
глина песчаная; 5 — уголь



Фиг. 2

25 га, но глубоким (до 35 м), с почти отвесными берегами. По данным бу-
ровых работ на уголь, мощность торфа вблизи озера достигала 25 м и
быстро сокращалась к периферии торфяника. Мощность глин, подстила-
ющих торфы, также возрастала к центральной части озера, достигая 35 м.
С северо-запада в озеро впадала р. Озерная. Вытекая из него в южной
части, она меняла направление на меридиональное, а затем снова текла
на юго-восток.

К сожалению, ко времени изучения рассматриваемый торфяник
(в дальнейшем будем называть его Волчанским) был в значительной
части выработан; лишь на отдельных участках сохранились целики тор-
фа, послужившие предметом изучения. В опробованных целиках торфа,
мощность которых в осушенном состоянии не более 5 м, залежь имеет
сложное строение: она разобрана прослоями очень плотных пород, пре-

имущественно тонкоотмученных, участками с большим количеством хорошо окатанной гальки; мощность прослоев 1 м. В местах выклинивания торф содержит много мелких обломков волчанского бурого угля.

Ботанический анализ торфов¹ выявил наличие всех трех основных типов: низинного, переходного и верхового. 55% растительной массы принадлежит сфагновым мхам, 17% древесным остаткам, 12% осоковым, 9% гипновым мхам, 4% хвощу, 2% вахте и 1% тростнику.

Среди сфагновых мхов установлено 17 видов: верховые, переходные и низинные. Древесные остатки преимущественно хвойным, главным образом ели. Характерны резкие переходы в составе торфов по разрезу залежи: низинный торф сменяется верховым, который затем снова переходит в низинный, т. е. торфяник принимает характер «обращенного». Нередко в низинных торфах наблюдаются растительные остатки, характерные для верховых, и наоборот.

По степени сохранности структуры растительных остатков волчанские торфы за редким исключением не отличаются от торфов аналогичного ботанического состава других месторождений. Однако они резко отличаются по текстуре: имеют листоватое и плойчатое сложение. Местами торф уплотнен настолько, что по внешнему виду напоминает бурый уголь. На поверхности брекчированных углей встречен сильно уплотненный торф, состоящий в существенной части из скопления корневищ тростника и по внешнему виду напоминающий уголь типа барзасской рогожки.

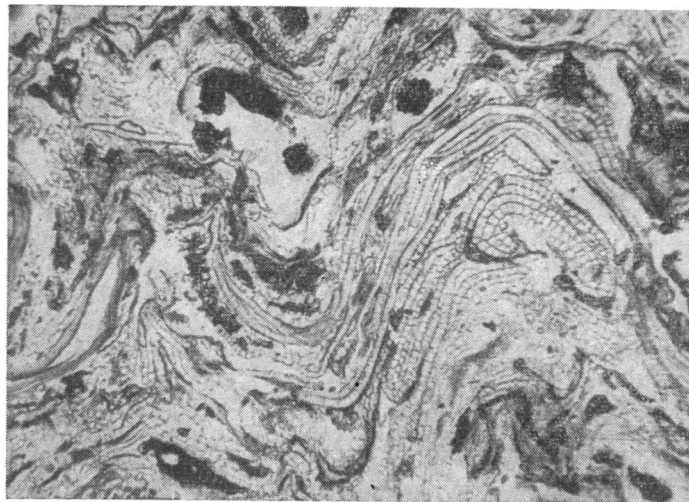
Строение торфяной залежи в трех пунктах опробования Волчанского торфяника схематично изображено на фиг. 1, б—г. В первом обнажении (б) залежь состоит преимущественно из сфагнового переходного торфа, сменяющегося по разрезу древесным. Верхняя часть обнажения сложена тонкообломочными породами с переходами в торфянистые, легко раскалывающимися послойно, с прослоем верхового торфа. Перекрывающие торф отложения заключают в себе обломки волчанского бурого угля, различимые под микроскопом. Подстилается залежь суглинками с галькой пород.

Торфяной пласт второго обнажения (в) состоит в существенной части из низинного торфа, преимущественно сфагнового и осоково-гипнового с прослоями верхового и переходного торфов. Вверх по разрезу торф резко сменяется метровой пачкой пылеватой супеси, сильно уплотненной и заключающей в себе вивиянитизированные ветви деревьев. Верхние 0,7 м представлены чередующимися слоями супеси, суглинка и торфов разной степени засоренности терригенным материалом. Торф в контакте с пачкой супеси заключает в себе многочисленные диатомовые водоросли, указывающие на прогрессирующее оводнение.

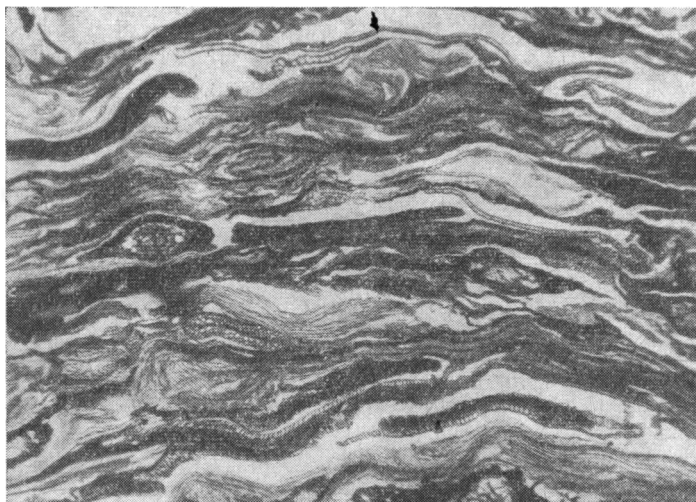
В третьем пункте опробования (г) торфяной пласт перекрыт угленосными отложениями с прослоями угля и разобран на пачки четырема прослоями пород. Из них наиболее мощный (1 м) песчано-глинистый заключает в себе хорошо окатанные гальки кварца и других пород. Торф пестрого ботанического состава, сильно уплотненный, листоватого сложения. От залегающей в основании залежи зоны бесструктурных углей торф отделен прослоем песчано-глинистых пород.

Микроструктура торфа приведена на фиг. 3—7. Фиг. 3 иллюстрирует сфагновый торф с хорошей сохранностью структуры и характерной микроскладчатостью. На фиг. 4 показан гипновый слоистый торф, сохранность растительных остатков его также хорошая, лишь отдельные полоски тканей гумифицированы. В одном из шлифов (фиг. 5) установлен очень резкий контакт торфов сфагнового и древесного, образовавшихся в условиях разной среды. Микроструктура отдельных видов торфов, отличающихся наибольшей разложённостью исходного материала, близка углю (фиг. 6); оболочка семени в таком торфе сильно сдавлена.

¹ Ботанические анализы торфов выполнены в Свердловском торфяном тресте ботаником Д. А. Лысенко.



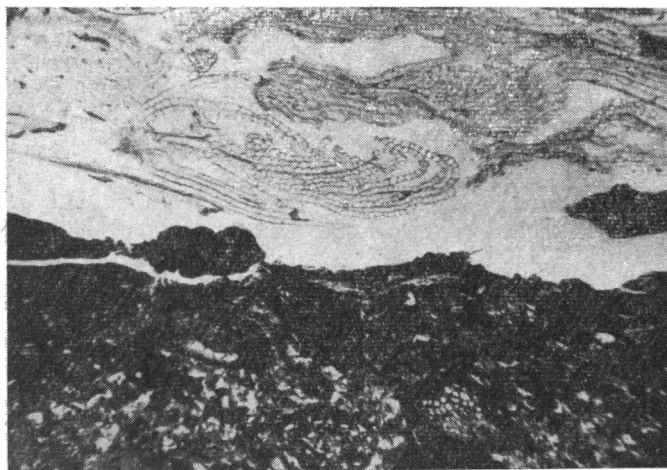
Фиг. 3. Сфагновый микроскладчатый торф, $\times 50$



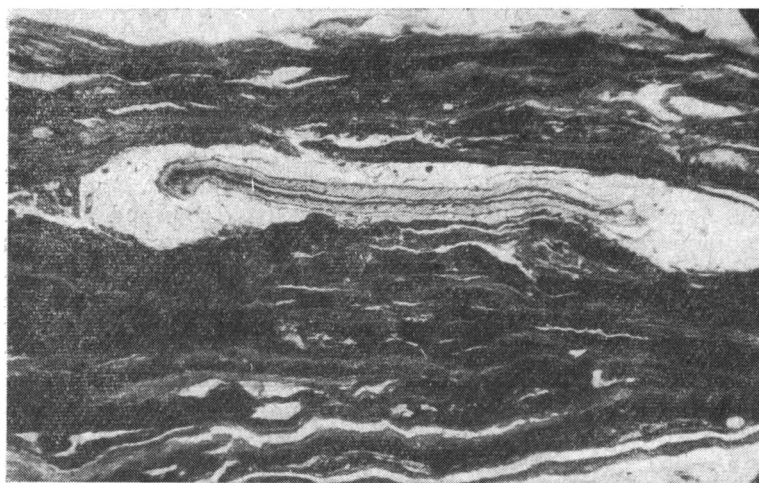
Фиг. 4. Гипновый слоистый торф, $\times 50$

Одна из разновидностей очень плотного и вязкого торфа с примесью сапропелевого вещества по микроструктуре похожа на нижнемезозойский уголь типа сапроколлита (фиг. 7). Желтая основная масса ее образована, по-видимому, за счет расплывания водорослей типа *Pila*. В основной массе наблюдаются уцелевшие от полного разложения водоросли, атрит гумусового вещества, единичные оболочки микроспор или пыльцы, обрывки кутикулы; много мелких зерен терригенных минералов. Как указывалось выше, местами торф включает в себе большое количество галек волчанского бурого угля. Торф, заключающий в себе угольные гальки, отличается сильной раздробленностью растительных остатков, высоким содержанием глинистого вещества и мелких зерен терригенного материала.

Торфяные залежи бортовых частей Волчанского буроугольного месторождения резко отличаются от рассмотренной небольшой мощностью (опробованная мощность 3 м), почти исключительно низинным составом



Фиг. 5. Резкий контакт сфагнового и древесного торфов, $\times 68$

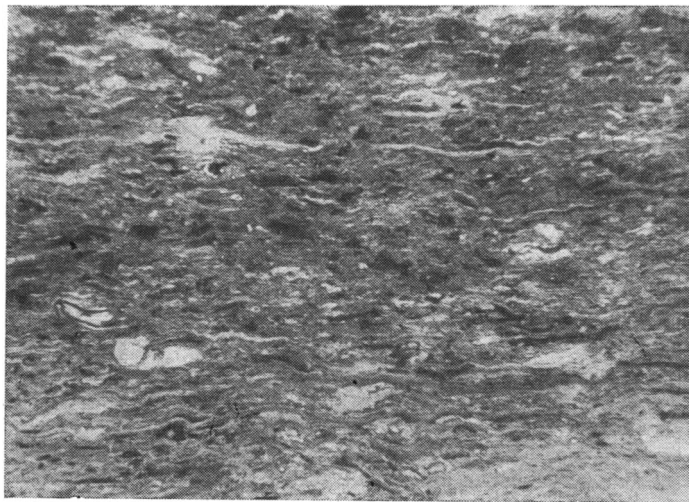


Фиг. 6. Сильно сдавленная оболочка семени среди хорошо разложившегося материала, $\times 68$

торфов и значительно меньшей уплотненностью их, простым строением. Участками торфы сильно засорены терригенными примесями.

По химическому составу торфы Волчанского месторождения отличаются от торфов других месторождений Среднего Урала пониженной влажностью, значительно большей зольностью верховых видов, что нехарактерно для торфов такого ботанического состава, и меньшим выходом летучих веществ, особенно верховых торфов. Содержание углерода в последних также выше (см. таблицу). Выход летучих веществ из древесного низинного торфа с разных глубин торфяной залежи неодинаков: 68,1% в средней части залежи и 65,3% в основании нижней пачки торфа (обнажение на фиг. 1, 2). Перечисленные особенности волчанских торфов обусловлены начальными диагенетическими изменениями их растительного материала.

Волчанский торфяник интересен большой мощностью залежи при малых размерах, сложным ее строением (наличием прослоев пород), неоднократным повторением процесса развития по обратному пути: от завершающей стадии к предшествующей, сильной уплотненностью торфа при преимущественно слабой степени разложившенности исходного материала,



Фиг. 7. Сапропелево-гумусовый торф, $\times 45$

диагенетическими изменениями растительного материала. Уплотнение торфа вызвано не только осушением залежи, но и давлением вышележащих осадков после покрытия торфа кровлей и, по-видимому, проявлением новейшей тектоники. Эта самая начальная фаза перехода торфа в бурый уголь.

Для современных торфяников большая мощность залежи необычна. На Урале при благоприятных климатических и геоморфологических условиях мощность торфов достигает 10—12 м. Большую мощность торфяной залежи Волчанского месторождения нельзя объяснить только процессами карстообразования. Как известно, торфяники карстовых воронок имеются на территории Красноуфимского и Карпинского районов Свердловской области (Дорофеев, 1950), Кунгурского района Пермской области (Генкель, 1957), в Саратовской (Чигуряева, 1937), Ивановской (Гребенщикова, 1939) и других областях. Площадь таких торфяников редко

Химический состав торфов, %

Торф	Количество анализов	wa	ac	sg	vg	cg	ng
Волчанский торфяник							
Низинный	9	8,8	18,0	0,46	69,3	56,7	5,8
Переходный	2	8,4	16,8	0,36	69,8	54,9	5,8
Верховой	6	9,3	8,3	0,21	72,6	55,0	5,8
Торфяники Среднего Урала							
Низинный	8	10,7	13,37	0,76	70,96	56,83	6,06
Переходный	2	12,4	7,43	0,21	70,52	56,57	5,73
Верховой	5	11,35	1,83	0,09	76,96	51,05	5,91

превышает 20 га. Мощность торфа в них достигает 3—4, иногда 10 м. Торф в наибольшей части сложен топяными видами, причем переходы одного вида в другой по разрезу залежи, как и в Волчанском месторождении, резкие. Состав и мощность торфа неодинаковы даже в соседних воронках. Прослой пород в них единичны и имеют небольшую мощность (до 0,25 м) либо отсутствуют.

Волчанский торфяник отличается от торфяников карстовых воронок значительно большей мощностью залежи и прослоев пород, преимущест-

венно озерным происхождением их, явлениями расщепления и выклинивания торфяной залежи. Большая мощность торфа и сложное строение его залежи — следствие особого тектонического режима: торфяник развивался на площади грабена, наследовавшего в голоцене тектонику нижнего мезозоя. Опускание тектонического блока нижнемезозойских угленосных отложений Волчанского бурогоугольного месторождения с развивавшимся на его площади торфяником создавало особенно благоприятный водный режим, на что указывает преобладание в исходном материале торфа мхов. В условиях непрерывного понижения торфонакопления уровень грунтовых вод повышался, и это влекло за собой обильное нарастание растительности, так как наибольшей увлажненности верхнего слоя залежи, как известно, соответствует и наибольшая скорость нарастания торфа. Амплитуда опускания не была постоянной, о чем свидетельствует частая смена в разрезе залежи растительных группировок, требующих для своего существования различных водный режим. Периодически скорость опускания превышала скорость накопления торфа, торфяник покрывался водой: происходило накопление терригенного материала, преимущественно илистого. Таким образом, накопление торфа здесь стимулировалось постепенным повышением уровня грунтовых вод на фоне опускания площади торфонакопления.

ЛИТЕРАТУРА

- Бежаев М. М., Князев В. А. Происхождение брекчированных углей Волчанского бурогоугольного месторождения. — Изв. вузов, 1959, № 11.
 Генкель А. А. Торфяники воронок Кунгурского карста. — Землеведение, нов. серия, 1957, т. 4.
 Гребенщикова А. А. К вопросу о развитии болот в карстовых воронках Ивановской области. — Сов. ботаника, 1939, № 1.
 Дорофеев П. И. Ископаемая ель *Picea orientalis* на юге Северного Урала. — Ботан. ж., 1950, т. 35, № 3.
 Тужикова В. И. К вопросу о происхождении зоны брекчированных пород на Волчанском месторождении бурого угля. — В сб.: Сборник по вопросам стратиграфии, 1968, № 10.
 Чигуряева А. А. К характеристике торфяников юго-восточной границы ледника. — Уч. зап. Саратовского ун-та, сер. биол., 1937, т. 1 (14), вып. 1.

Институт геологии и геохимии
 Свердловск

Дата поступления
 17.11.1971

УДК 552.124.4

НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ КОНКРЕЦИИ В ВУЛКАНОГЕННО-ОСАДОЧНЫХ ТОЛЩАХ¹

Г. Н. БРОВКОВ, А. Е. МОГИЛЕВ

Последние два десятилетия ознаменовались большими успехами в познании особенностей образования конкреций в фанерозойских отложениях. Особенно важные результаты были получены по угленосным образованиям. Вулканогенно-осадочные толщи для литологов явились в значительной мере новым объектом, и развернувшееся в последние годы их изучение было направлено прежде всего на выявление общей картины вулканогенно-осадочного литогенеза. Сведения о конкрециях и процессах их образования в вулканогенно-осадочных толщах все еще ограничены, фрагментарны; по ряду регионов в лучшем случае сталкиваемся

¹ Доклад на семинаре по проблеме «Конкреции и конкреционный анализ». Ленинград, 23—26 ноября 1970 г.

лишь с беглым упоминанием о присутствии тех или иных стяжений. Крупные обобщения в этом направлении пока вряд ли возможны. Но было бы ошибочным отказаться от предварительной систематизации уже имеющегося материала и попытки сравнения особенностей образования конкреций в осадочных и вулканогенно-осадочных толщах. Именно эта задача на примере верхнего докембрия и палеозоя Саяно-Алтайской области, а также Урала и некоторых других регионов поставлена перед настоящим сообщением.

Нами рассмотрены: наиболее общие особенности состава конкреций в вулканогенно-осадочных толщах и распространенность их главных представителей, породные связи конкреций, специфика ассоциаций конкреций, влияние состава вулканогенных продуктов на образование конкреций, особенности влияния ландшафтных и климатических условий вулканических областей на формирование конкреций.

Авторы отчетливо осознают известную схематичность освещения отдельных затронутых вопросов: это неизбежно в условиях явного дефицита сведений о конкрециях в вулканогенно-осадочных толщах.

ОСОБЕННОСТИ СОСТАВА И РАСПРОСТРАНЕНИЯ КОНКРЕЦИЙ

В вулканогенно-осадочных толщах присутствуют почти все разновидности конкреций, установленные среди нормально-осадочных отложений (см. фигуру). Однако здесь значительно меньше роль карбонатных конкреций, особенно доломитовых, анкеритовых и сидеритовых (сидеро-плезитовых), велико содержание кремнеземных стяжений. Наряду с этим состав конкреций значительно сложнее за счет примеси полевых шпатов (альбит, адуляр), анальцима, фосфатов, барита, флюорита. Формируются конкреции, не встречающиеся, как правило, в обычных отложениях: альбитовые, кальцит- и кварц-альбитовые, ломонитовые и кварц-ломонитовые, флюорит-анальцимовые, родуситовые, фосфатно-марганцевые, опал-серно-сульфидные и, видимо, ряд других, о существовании которых мы еще не знаем. Рассмотрим кратко главные черты состава подобных конкреций.

Присутствующие в кальцитовых конкрециях в качестве второстепенных членов таблитчатые и короткопризматические кристаллы полевых шпатов (в большинстве случаев альбит) рассеяны в мелкокристаллическом кальцитовом базисе или образуют сростки и сгустки; наблюдаются переходы к кальцит-альбитовым конкрециям, иногда дополнительно появляется значительная примесь пирита. Очень своеобразны крупные линзовидные тела конкреционных известняков, встречающиеся среди некарбонатных или очень слабо карбонатных туффитов и туффитовых алевролитов турнейского яруса Минусинского прогиба. В них многочисленны следы пепловых структур, псевдоморфных замещений вулканического стекла и обломочных зерен. Подобно туффитам и туфам, они содержат большое количество трубчатых жеод — «червоточин», напоминающих полости от мелких корней и полностью или частично выполненных различными минералами кремнезема (халцедон, лютецит, кварцин, кварц), альбитом, анальцимом, баритом, флюоритом; заполнение полостей преимущественно моно- и биминеральное.

Анальцим-кальцитовые, барит-кальцитовые, барит-флюорит-кальцитовые и флюорит-доломитовые конкреции обычно септариевые, с микрозернистым карбонатным телом и центральной ксеноморфной полостью, заполненной криптокристаллическим анальцимом или фиолетовым крупнозернистым флюоритом и баритом, или только баритом. В описанных Е. З. Бурьяновой флюорит-анальцимовых стяжениях из флюорит- и анальцимсодержащих песчаников нижнего карбона Тувы ядро состоит из анальцима, периферия — чередующимися флюоритовыми и анальцимовыми поясками; конкреции местами сливаются и сменяются по простиранию тонкими прослоями флюорита.

Конкреции	Осадочные толщи	Вулканогенно-осадочные толщи	
		с существенно терригенными и кремнисто-карбонатно-терригенными осадочными членами	с существенно карбонатными и кремнисто-карбонатными осадочными членами
Кальцитовые			
Доломитовые			
Анкеритовые			
Сидеритовые (сидероплезитовые)			
Альбит- и анальцит-кальцитовые			
Кремнезем-кальцитовые			
Барит- и барит-флюорит-кальцитовые	?		
Адунит-пирит-карбонатные			
Флюоритовые и флюорит-доломитовые	?		
Флюорит-анальцитовые			
Гипсовые		?	
Кремнеземовые			
Целестин-кремнеземные			
Альбитовые, кальцит-и кварц-альбитовые			
Ломантитовые и кварц-ломантитовые			
Фосфатные			
Марганцевые (карбонатные, силикатные, окисные)			
Фосфатно-марганцевые			
Окисно- и гидроокисно-железистые			
Пиритовые			
Родуситовые			
Железо-марганцевые			
Опал-серно-сульфидные			
Диаспоровые			

Кальцитовые	аргиллиты черные сланцы алевролиты (песчаники) туффиты пепловые*, туфы, туфы вентро — литокластические аргиллизированные, лидиты
Анкеритовые и доломитовые	аргиллиты алевролиты (песчаники) туффиты пепловые
Сидеритовые	аргиллиты черные сланцы гематитовые и магнетит-гематитовые руды
Альбит-и анальцит-кальцитовые	аргиллиты алевролиты туффиты пепловые, туфы пепловые
Кремнеземовые	аргиллиты алевролиты известняки, доломиты туффиты пепловые, туфы пепловые туфы вентро — литокластические аргиллизированные, шамозитовые руды
Окисно-железистые	алевролиты песчаники яшмы
Пиритовые	аргиллиты черные сланцы алевролиты туффиты туфы
Фосфатные	аргиллиты черные сланцы алевролиты лидиты (фтаниты), яшмы туффиты пепловые, туфы пепловые шамозитовые руды магнетитовые руды
Марганцевые	алевролиты (?) аргиллиты (?) известняки кремнистые известняки лидиты (фтаниты) яшмы туффиты
Ломантитовые	алевролиты
Альбитовые, кальцит-и кварц-альбитовые	алевролиты туффитовые туффиты
Опало-серно-сульфидные	пирокластически-сульфидно-серные илы

Конкреции в вулканогенно-осадочных толщах и их породные связи

* Подчеркнуты породы, характерные для вулканогенно-осадочных толщ

Альбитовые и кварц-альбитовые конкреции желвачковые и журавчиковые, мелкие (до 1,5—2 см), состоят из криптокристаллическим и мелкозернистым таблитчатым альбитом (часто сдвойникованным) или кварцем и альбитом; отмечается примесь хлорита, гематита, кальцита. Последний в процессе формирования конкреции вытеснялся из ее тела, местами образуя тонкие периферические карбонатные пленки. Содержание

терригенной примеси в этих конкрециях не превышает 15—20%, причем терригенные кварц и альбит несут следы активной регенерации. В кальцит-альбитовых разностях кальцит играет роль крупнопоровой связки, цементирующей кристаллы альбита. Существенно альбитовые конкреции встречаются в небольших количествах в туффитах, алевролитах, известняках.

Все охарактеризованные выше конкреции тесно связаны с осадочно-тепирокластическими ассоциациями (Бровков, Могилев, 1967). Характерно, что в составе анкеритовых конкреций из подобных ассоциаций наряду с доломитом и кальцитом фиксируется примесь аутигенных барита, пирита, глауконита, анальцита, альбита, каолинита.

Ломонтитовые и кварц-ломонтитовые конкреции сложены крупнокристаллическим агрегатом гипидиоморфнозернистого и ксеноморфного ломонтита или ломонтитом и мелкокристаллическим кварцем, который образует сгустки и поясковидные обособления в ломонтитовой массе. Спектральный анализом в них установлено присутствие ванадия, меди, свинца, цинка, циркония, олова, бария, стронция. Форма конкреций разнообразная продолговатая, размеры до 15×60 см; вмещающие породы — глинистые алевролиты (Бровков, 1965).

Фосфатно-марганцевые (окисные) конкреции, установленные А. А. Гавриловым (1967) в яшмах из вулканогенно-осадочного комплекса ордовика Северных Мугоджар, характеризуются присутствием неравномерно рассеянного криптокристаллического апатита (P_2O_5 до 10—16%) и кремнистого вещества; они преимущественно округлые, имеют величину до нескольких десятков сантиметров по длинной оси. Среди первичных минералов-конкрециеобразователей манганит, гаусманит, браунит.

Опал-серно-сульфидные конкреции из кратерно-озерных отложений активных вулканов Камчатки и Курильских островов имеют несколько уплощенную округлую форму и концентрическое строение благодаря частому чередованию поясков серно-опалового состава, причем периферический, наиболее толстый пояс слогаается черными сульфидами железа. Диаметр конкреций — несколько, а иногда более 10 см. Вмещающие осадки — часто чередующиеся существенно серные, сульфидные, пирокластические и иловые слойки, в составе которых отмечаются опал, каолинит, алуит, гипс, барит и другие сульфаты (Власов, 1960).

Оценивая специфику состава конкреций, особенно цеолитсодержащих их разностей, в вулканогенно-осадочных толщах следует учитывать влияние наступающих за диагенезом и эпигенезом процессов метатенеза и метаморфизма, которые могут приводить к весьма существенным минеральным преобразованиям (замещение анальцита ассоциацией альбита и кварца, исчезновение самородной серы из состава конкреций и т. д.).

Степень насыщенности вулканогенно-осадочных породных ассоциаций конкрециями, равно как морфология и размеры конкреций и конкреционных линз, изменяются в широких пределах. Подобная картина наблюдается и в осадочных толщах. Надежные цифровые показатели сейчас привести невозможно; можно лишь уверенно констатировать, что по насыщенности конкрециями вулканогенно-осадочные ассоциации стоят на втором месте после параллических угленосных толщ. Наибольшее количество конкреций сконцентрировано в вулканогенно-карбонатно-кремнисто-терригенных породных ассоциациях.

ПОРОДНЫЕ СВЯЗИ КОНКРЕЦИИ

При переходе от осадочных к вулканогенно-осадочным толщам в связи с дополнительным действием нового — эндогенного источника материала у большинства конкреций происходят значительные изменения в породных связях и прежде всего в сторону расширения.

Это особенно ярко выражено в фосфатных и марганцевых конкрециях. В вулканогенно-осадочных толщах они встречаются не только в аргиллитах, черных сланцах и песчано-алевролитовых породах. Фосфатные конкреции установлены в лидитах — в верхнем докембрии Кузнецкого Алатау (Бровков и др., 1970) и в Сакмарской диабазо-фтанитовой формации силура Южного Урала (Хворова, Залманзон, 1963), в яшмах ордовика Северных Мугоджар (Гаврилов, 1967), в пепловых туфах и туффитах в нижнем карбоне и верхнем девоне Минусинского прогиба (Гавшин, 1964; Горбачев, Новикова, 1965), в нижнем карбоне Карагандинского бассейна (Бродская, Ильинская, 1968), в Кульмской кремнисто-сланцевой толще Гессена (ФРГ) (Хворова, 1968), в шамозитовых рудах ордовика Чехии, Тюрингии, Северного Уэльса (Формозова, 1962; Хворова, 1965), в магнетитовых рудах месторождения Кирунавара в Швеции (Формозова, 1965).

Марганцевые конкреции (окисного, карбонатного, реже силикатного состава) присутствуют также в лидитах Береговых хребтов Калифорнии (Соколова, 1963), в яшмах ордовика Северных Мугоджар и Южного Урала (Гаврилов, 1967), в яшмах, кремнистых известняках и туффитах ассоциации red rocks эоценовой марганценовой формации п-ва Олимпик (Соколова, 1963), в красных известняках верхнего девона Джаильминской мульды (Ходак и др., 1966). В отличие от нормально-осадочных толщ мелкообломочные породы из вулканогенно-осадочных ассоциаций, содержащие марганцевые и фосфатные конкреции, постоянно являются минералогически незрелыми.

У кремнеземных и кальцитовых конкреций породные связи расширяются за счет пепловых туфов и туффитов, аргиллизированных витролитокластических серднеобломочных туфов. Кремнеземные конкреции встречены также в шамозитовых рудах ордовика Чехии и Тюрингии, а сидеритовые — в гематитовых и магнетит-гематитовых рудах мульды Лан (ФРГ) (Формозова, 1963). Яркий пример тесной связи кремнеземных стяжений с пепловой пирокластикой дает нижний карбон Минусинского прогиба. Здесь пласты и прослои туфов, туффитов и известняков нередко буквально нафаршированы конкрециями и конкреционными линзами, которые иногда сливаются в конкреционные прослои, замещающие на значительном протяжении вмещающую породу. Активизации конкрециеобразования содействовала повышенная соленость бассейновых вод (Бровков, Могилов, 1967).

Альбитовые, кальцит- и кварц-альбитовые, альбит- и анальцим-кальцитовые, флюорит-анальцимовые стяжения, характерные для осадочно-телепирокластических ассоциаций нижнего карбона Тувинского и Минусинского прогибов, связаны с туффитовыми алевролитами, пепловыми туффитами и туфами. Ювенильная пепловая пирокластика явилась важнейшей сырьевой основой для образования огромных количеств силикатов, минералов кремнезема, глинистых, в известной степени сульфидов, флюорита, фосфатов, часть которых вошла в состав конкреций. Это наглядно удалось нам показать на примере среднего палеозоя впадин восточных районов Саяно-Алтайской области. Тесную связь с пепловым материалом показывают адуляр-карбонатные конкреции в угленосных отложениях перми Норильского района (Дивина, 1969).

Ломонитовые и кварц-ломонитовые конкреции в алевролитах нижнего девона Минусинского прогиба иллюстрируют случай, когда большое влияние на конкрециеобразование оказал подток вулканических терм (Бровков, 1965). Формирование конкреций проходило через стадию геля; в зависимости от конкретных соотношений в геле SiO_2 и Al_2O_3 формировались ломонитовые и кварц-ломонитовые разности. В последнем случае первоначально кристаллизовался избыточный кремнезем в виде идиоморфных кристаллов кварца, их сростков и обособленных поясков: это были своеобразные кристаллоконкреции в конкрециях. Затем следо-

вала общая раскристаллизация остальной массы геля с образованием средне-крупнозернистого агрегата ломонтита.

Характерная особенность вулканогенно-осадочных толщ — существование обратной зависимости между насыщенностью пород конкрециями и количеством крупнообломочных пирокластолитов и лав в разрезе; лава-пирокластические ассоциации, как правило, лишены конкреций. Пока единственным исключением являются диаспоровые конкреции в линзе пемзовых пород в наземной вулканогенной толще существенно кислого состава хребта Тарбагатай (Котова, 1966). Наряду с этим кремнистые породы, пепловые туффиты и туфы выдвигаются в число главных пород — носителей конкреций.

В вулканогенно-осадочных комплексах мы сталкиваемся с необычными для осадочных толщ минеральными ассоциациями в конкрециях (апатит+окислы марганца, альбит+кальцит, адуляр+пирит+кальцит, флюорит+анальцит и др.) и специфическими ассоциациями конкреций в отдельных типах пород и породных пачках: одновременно окисно-марганцевые и фосфатные стяжения в яшмах (ордовик Южного Урала), или кремнеземные, фосфатные, пиритовые, сидеритовые конкреции в темных сланцах, ассоциирующих с основными вулканитами, яшмами, алевролитами и оолитовыми шамозитовыми рудами, причем в последних в свою очередь встречаются фосфатные и кремнеземные конкреции (ордовик Чехии, Тюрингии и Северного Уэльса), или альбитовые, кварц-альбитовые и кальцитовые конкреции в туффитах и туффитовых алевролитах (нижний карбон Тувинского прогиба) и т. д. Эти примеры следует рассматривать как наглядную иллюстрацию тесной зависимости минералогии конкреций от состава вмещающих отложений и особенностей физико-химических условий в иловых и поровых водах.

ОБРАЗОВАНИЕ КОНКРЕЦИЙ И СОСТАВ ВУЛКАНИТОВ

Специальные исследования в этом направлении пока никем не проводились. Необходимая самая общая информация может быть почерпнута из литологических работ по вулканогенно-осадочным толщам и обобщений по их рудоносности (Бровков, 1967; Бродская, Ильинская, 1968; Дзюценидзе, 1969; Соколова, 1963, 1968; Формозова, 1963, 1968; Хворова, 1965, 1968 и др.). Для формирования железистых, марганцевых, фосфатных и кремнистых конкреций в бассейновых условиях наиболее благоприятен базальтовый и спилито-базальтовый вулканизм, при котором выносятся большие массы кремнезема и наиболее легко осуществляется удаленный разнос рудного материала, который получает возможность концентрироваться в спокойных зонах водоемов.

Для фосфора благоприятен щелочной уклон основных лав. Кислый и средний вулканизм значительно менее благоприятен, так как резко сокращается объем кремнистых отложений. Они и рудные концентрации (как это было показано Л. Н. Формозовой на примере железных руд) вплотную приближаются к очагам вулканизма, происходит значительное разубоживание отложений пирокластикой, происходит значительное ограничение образования конкреций. По отношению к карбонатным конкрециям значимость влияния состава продуктов вулканизма остается неясной.

Образование существенно альбитовых и анальцитовых конкреций обязано переработке вулканического пепла преимущественно среднего и кислого составов, причем для анальцитовых конкреций благоприятен щелочной уклон состава лав. Такой же источник имеют стяжения и конкреционные линзы кремней, часто встречающиеся в туффитах, туфах и известняках в осадочно-телепирокластической толще нижнего карбона Минусинского прогиба.

ЗНАЧИМОСТЬ ФАЦИАЛЬНОГО И ЛАНДШАФТНО-КЛИМАТИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ

Важнейшая особенность условий накопления вулканогенно-осадочных ассоциаций — существование дополнительного глубинного источника материала. Состав поступающих ювенильных компонентов (пирокластика, эксгальции, термы) независим от существующих на поверхности условий осадконакопления, будучи продуктом автономной эндогенной питающей провинции. Вулканогенные продукты являются также местным регулятором физико-химических условий среды.

Образование конкреций в вулканогенно-осадочных ассоциациях, естественно, подчиняется действию тех же контролирующих факторов, что и в нормально-осадочных толщах (литолого-фациальные особенности отложений, параметры физико-химических условий среды, ландшафтно-климатическая обстановка), однако их влияние и эффективность приобретают известные черты своеобразия.

Во внегеосинклинальных областях конкреционный фон вулканогенно-осадочных толщ в большой степени предопределяется климатическим вариантом вулканогенно-осадочного литогенеза: гумидным или аридным, и соответственно получают развитие конкреции кальцит-анкерит-сидеритового и кальцит-сульфатного рядов. Влияние вулканизма накладывается на этот осадочный фон и в большой степени является надфациальным: в отложениях различных генетических типов появляются сходные по составу существенно силикатные и кварц-силикатные конкреции или значительная примесь однотипного силикатного материала в соответствующих существенно карбонатных конкрециях. Примеры дают, в частности, средний палеозой Тувинского и Минусинского межгорных прогибов, пермь Норильского района. Это обстоятельство иллюстрирует и подтверждает сделанный на примере субаридных толщ среднего палеозоя востока Саяно-Алтайской области более общий вывод о том, что практически ни один из генетических типов отложений не обладает только ему присущими особенностями переработки пепловой пирокластики — велико значение и ее состава.

Сейчас очень трудно говорить о конкреционной продуктивности отдельных генетических типов отложений при вулканогенно-осадочном литогенезе во внегеосинклинальных областях: сведения крайне ограничены. Околотовулканная зона с господствующими здесь грубой тефрой и лавами вследствие быстрого накопления таких пород, частой и резкой смены условий среды в морской и наземной обстановках в целом неблагоприятна для образования конкреций. Последние, как правило, отсутствуют также в делювиально-пролювиальных и речных отложениях, что характерно и для нормально-осадочных толщ. Озерные отложения вулканических ландшафтов бедны конкрециями: сказывается их эфемерность. Для формирования конкреций наиболее благоприятны ландшафты лагун и лагунных бассейнов (в субаридных зонах — предпочтительно осолоненных), заливов; здесь эффективнее сказывалось и влияние термальной деятельности.

В геосинклинальных морских вулканогенно-осадочных толщах состав конкреций значительно трансформируется за счет снижения роли карбонатной составляющей и активизации образования кремневых, фосфатных, марганцевых и железо-марганцевых стяжений, причем конкрецтообразование часто развивается на фоне рядом идущего рудного процесса и нередко тесно связано с породами, основным или существенным источником материала которых были вулканические процессы. Образование большинства упомянутых конкреций происходило в широком батиметрическом интервале: от весьма глубоководных условий до мелководных; лишь фосфатные конкреции чаще связаны с неглубоководными и мелководными отложениями. Конкрециями свойственно отсутствие устойчивых связей с каким-либо определенным типом осадков и полная независи-

мость от расположения областей суши. Образование конкреций здесь свободно и от прямого климатического контроля (исключая частью фосфатные конкреции). Нет данных, которые бы свидетельствовали о сколько-нибудь существенной роли органики — этом важном факторе образования конкреций в гумидных осадочных толщах внегеосинклинальных районов.

Образование конкреций при вулканогенно-осадочном литогенезе протекает при участии эндогенных и экзогенных источников материала и факторов, предопределяющих параметры физико-химических условий среды. Эта двойственность не вносит принципиальных изменений в механизм конкрециеобразования, но обуславливает развитие необычных минеральных парагенезов в конкрециях и конкреционных ассоциаций в породах. Расширяется набор конкрециеобразующих минералов и диапазон породных связей, причем сами конкретные породные связи расшатываются. Образование конкреций приобретает черты заметной автономии от фациальных и ландшафтно-климатических условий; это наиболее отчетливо выражено в морских геосинклинальных (эвгеосинклинальных) толщах и в меньшей степени — во внегеосинклинальных районах, где образование конкреций протекает различно в аридном и гумидном вариантах вулканогенно-осадочного литогенеза.

ЛИТЕРАТУРА

- Бровков Г. Н. Ломонитовая минерализация в вулканогенно-осадочной толще девона Минусинского прогиба. — Литол. и полезн. ископ., 1965, № 3.
- Бровков Г. Н. Общие особенности строения и состава среднепалеозойского вулканогенно-осадочного комплекса впадин востока Саяно-Алтайской складчатой области, М., «Наука», 1967.
- Бровков Г. Н., Балицкий Д. К., Бучарская Г. С., Ярошевич В. М. Литология и сингенетичная металлогения вулканогенно-осадочного комплекса верхнего докембрия и нижнего палеозоя Восточного Саяна и Кузнецкого Алатау. Красноярское книжное издательство, 1970.
- Бровков Г. Н., Могилев А. Е. Постседиментационные изменения отложений и особенности поствулканических процессов. — В кн.: Литология среднепалеозойского вулканогенно-осадочного комплекса впадин востока Саяно-Алтайской складчатой области, М., «Наука», 1967.
- Бродская Н. Г., Ильинская М. Н. Фосфатонакопление в вулканических областях. — В кн.: Осадкообразование и полезные ископаемые вулканических областей прошлого, II, М., «Наука», 1968.
- Власов Г. М. Особенности кратерно-озерных отложений. — Бюл. Моск. о-ва испыт. природы. Отд. геол., 1960, вып. 6.
- Гаврилов А. А. Марганценовый вулканогенно-осадочный комплекс ордовика Южного Урала и Северных Мугоджар. М., «Наука», 1967.
- Гавшин В. М. Фосфатность среднепалеозойских отложений Минусинского межгорного прогиба. — В сб.: Минеральное сырье, вып. 10, М., «Недра», 1964.
- Горбачев Д. В., Новиков А. К. Фосфатные рудопроявления в отложениях верхнего девона и нижнего карбона юга Красноярского края. — В кн.: Металлогения девона и нижнего карбона межгорных впадин Алтае-Саянской складчатой области, М., «Наука», 1965.
- Дзюцендзе Г. С. Роль вулканизма в образовании осадочных пород и руд. М., «Недра», 1969.
- Дивина Т. А. Роль пирокластического материала в отложениях позднего палеозоя Норильского района. — Тр. СНИИГГИМС, Л., 1969, вып. 91.
- Котова Л. Н. О находке диаспоровых конкреций в девонской вулканогенно-осадочной серии хр. Тарбагатай. — Докл. АН СССР, 1966, т. 171, № 4.
- Соколова Е. А. О марганценовых вулканогенно-осадочных формациях калифорнийского типа. — Тр. ГИН АН СССР, М., 1963, вып. 81.
- Соколова Е. А. Закономерности образования вулканогенно-осадочных марганцевых руд. — В кн.: Осадкообразование и полезные ископаемые вулканических областей прошлого, II, М., «Наука», 1968.
- Формозова Л. Н. Условия образования оолитовых железных руд в нижнем палеозое и докембрии. — Тр. ГИН АН СССР, М., 1962, вып. 70.
- Формозова Л. Н. Эксгалационно-осадочные железные руды типа Лан-Дилль в Рейнских сланцевых горах. — Тр. ГИН АН СССР, 1963, вып. 81.
- Формозова Л. Н. Генезис и формационный характер докембрийских железных руд Северной Швеции. — Тр. ГИН АН СССР, М., 1965, вып. 141.

- Формозова Л. Н. Закономерности образования вулканогенно-осадочных руд железа.— В кн.: Осадкообразование и полезные ископаемые вулканических областей прошлого, II, М., «Наука», 1968.
- Хворова И. В., Залманзон Э. С. Особенности состава фтанитов и ямш Южного Урала.— Литол. и полезн. ископ., 1963, № 1.
- Хворова И. В. Ордовикская вулканогенно-осадочная формация Уэльса.— Тр. ГИН АН СССР, М., 1965, вып. 141.
- Хворова И. В. Кременнакопление в геосинклинальных областях прошлого.— В кн.: Осадкообразование и полезные ископаемые вулканических областей прошлого, I, М., «Наука», 1968.
- Ходак Ю. А., Рахманов В. П., Ерощев-Шак В. А. Месторождения марганца Кузнецкого Алатау. М., «Наука», 1966.

СНИИГГИМС
Красноярск
Горный институт
Ленинград

Дата поступления
17.XII.1971

УДК 553.492(574)

О ПЕРСПЕКТИВНОСТИ ПОИСКОВ БОКСИТОВ В ДОКЕМБРИИ, ПАЛЕОЗОЕ И МЕЗОЗОЕ ЦЕНТРАЛЬНОГО КАЗАХСТАНА

С. С. ЯСЮНАС

Анализ богатого фактического материала, полученного при изучении литологии и стратиграфии различных отложений Центрального Казахстана, позволяет говорить о том, что эпохи с благоприятными для образования бокситов климатическими и тектоническими условиями (эпохи возможного бокситонакопления) неоднократно повторялись в геологической истории этого региона.

По нашему мнению, таких эпох на территории Центрального Казахстана 8: архейская, протерозойская, верхнепротерозойская, силур-ордовикская, девонская, карбоновая, триас-юрская, мел-палеогеновая.

Процессы бокситообразования проявлялись, по-видимому, в различных эпохи с различной интенсивностью. Формирование бокситоносных отложений могло происходить в геосинклинальных областях и на платформах (особенно в пределах их подвижных частей).

Охарактеризуем кратко те признаки, которые говорят о наличии в пределах Центрального Казахстана перечисленных выше эпох бокситообразования.

Архейские отложения широко развиты в пределах Кокчетавского антиклинория Центрального Казахстана. О несомненной перспективности отложений архея на обнаружение бокситов говорит тот факт, что в составе этих отложений в различных местах обнаружены силлиманит-дистен-андалузитовые сланцы с корундом. Эти сланцы — продукт метаморфизма древнейших бокситоносных кор выветривания, формировавшихся по различным породам. В породах содержится, %: силлиманит — 43, дистен — 38, андалузит — 32. В составе архейских отложений часто встречаются горизонты карбонатных пород.

О. М. Розен (1967), проводивший геологическую съемку и изучение слюдяных сланцев Кокчетавского антиклинория в нижней части разреза берлыкской свиты (низы архея), обнаружил прослой метаморфизованного конгломерата мощностью 2 м. В составе гальки конгломерата преобладает корунд-гранат-дистеновая порода, содержащая 40—46% Al_2O_3 . О. М. Розен высказал предположение, что первоначально эта порода была бокситом. Этот факт с несомненностью говорит о наличии в низах архея Центрального Казахстана метаморфизованных бокситов. В Южной Африке, например, среди отложений архея, аналогичных таковым Кокчетавского антиклинория, обнаружены месторождения корунд-силлиманитовых пород, содержащие 61—80% Al_2O_3 , которые рассматриваются изучавшими их геологами как метаморфизованные бокситы.

Протерозойские и верхнепротерозойские отложения весьма широко развиты в северной и восточной частях Центрального Казахстана и в пределах Улутауского антиклинория. В их составе много основных и карбонатных пород. О перспективности этих отложений на бокситы говорит давно известный факт наличия в Улутауском антиклинории горизонтов алюмофосфатных пород.

В пределах Кокчетавского антиклинория при разведке крупного в Центральном Казахстане Карабаурского месторождения доломитов химическими анализами в составе известняка верхнепротерозойского возраста установлено 10—12% Al_2O_3 , а сумма окислов (Al_2O_3 , TiO_2 , Fe_2O_3) в отдельных пробах достигает 35%. В разрезе часто присутствуют брекчированные розовые известняки и доломиты, свидетельствующие о наличии внутриформационных перерывов, к которым могут быть приурочены залежи бокситов.

Силур-ордовикские отложения в Центральном Казахстане развиты повсеместно. Наиболее перспективны на обнаружение бокситов геосинклинального типа карбонатные отложения силурийского возраста и среднего — верхнего ордовика. В их составе много эффузивов основного и среднего состава и многочисленные горизонты карбонатных пород, в том числе рифогенные известняки. В настоящее время внутри карбонатных пород в ряде районов выявлены горизонты брекчированных красноцветных известняков. Обломки известняков цементируются железисто-глиноземистым материалом, а содержание Al_2O_3 достигает 10—20%.

В Целиноградском районе Центрального Казахстана среди отложений верхнего карадокса бурением на контакте светло-розовых, сероватых и темно-серых известняков установлен прослой терригенных пород, представленных красно-бурыми аргиллитами, алевролитами, вулканомиктовыми песчаниками и гравелитами.

Розовые известняки закарстованы, размеры карстовых полостей от нескольких сантиметров до 1—2 м. Выполнены они красно-бурым аргиллитоподобным материалом. При анализе этого материала геологи ЦКГУ установили повышенные содержания Al_2O_3 с кремневым модулем 1—3. В одном из образцов содержится, %: Al_2O_3 —46,3, SiO_2 —4,5, Fe_2O_3 —10,5, CaO —1,7, TiO_2 —1. Повышенные содержания Al_2O_3 получены и в нерастворимом остатке розовых известняков.

В Майлысор-Коксорском районе бурением Североказахстанской геофизической экспедиции установлен аналогичный горизонт красноцветных терригенных пород, залегающий на закарстованных, брекчированных светло-розовых известняках. В настоящее время проводятся исследования этого горизонта. Его мощность 1—3 м, мощность брекчий 20—30 м. Макроскопически брекчий в обоих районах — полная аналогия боксит-брекчий из почвы бокситового горизонта Северного Урала. Мощность известняков 500 м. Перспективность этих отложений на обнаружение месторождений геосинклинальных бокситов не вызывает сомнений.

Девон-карбоновые карбонатные отложения весьма широко развиты по всему Центральному Казахстану в пределах многочисленных наложенных мульд. Мощность карбонатных пород достигает нескольких сотен метров. Имеются горизонты рифогенных известняков. В нерастворимых остатках известняков присутствуют значительные количества каолинита и некоторых минералов, характерных для коры выветривания. В самих известняках в последнее время обнаружены повышенные содержания Al_2O_3 (до 10—12%). На контактах девонских и карбоновых известняков в отдельных случаях установлены горизонты бурых железняков, которые фациально могут замещаться бокситами.

Весьма перспективны на обнаружение бокситов девона карбонатные верхнедевонские отложения Атасуйского района, где в верхнедевонских известняках Караджальского месторождения известны горизонты брекчий и красных известняков.

О возможном присутствии в Центральном Казахстане карбоновых бокситов платформенного типа, связанных с зонами выклинивания угленосных отложений, свидетельствует наличие в Карагандинском и Экибастузском районах глин флинтклей, которые фациально могут переходить в бокситы, а также значительное (до 20—30%) содержание Al_2O_3 в золе карбоновых углей. Кроме того, в пределах развития угленосных карбоновых отложений северной части Центрального Казахстана в шлихах установлены значительные содержания корунда и диаспора совместно с углистым материалом.

В последнее время получены данные о существовании довизейских кор выветривания, развитых по основным породам и перекрытых отложениями карбона, что открывает перспективы выявления латеритных месторождений бокситов, аналогичных бокситам района КМА.

Бокситы триас-юрского возраста в условиях Центрального Казахстана могут быть встречены в юрских угленосных грабен-синклиналях. Латеритные бокситы триасового возраста обнаружены в соседнем с Центральным Казахстаном Мугоджарском районе. О возможной бокситоносности триас-юрских отложений свидетельствует широкое развитие в Центральном Казахстане кор выветривания этого возраста, обнаружение гальки гиббсита в юрских базальных конгломератах, наличие свободного Al_2O_3 (до 20%) в каолиновых и пестроцветных глинах, перекрытых юрскими угленосными отложениями (Койтасская мульда).

Перспективность Центрального Казахстана на мел-палеогеновые бокситы не нуждается в доказательствах. Здесь необходимо только отметить, что в настоящее время все или почти все поисковые и геофизические работы с целью выявления месторождений мезозойских бокситов сосредоточены на площади развития эффузивно-осадочных отложений ордовика. Многие годы проведения поисковых работ на площади этих отложений привели к обнаружению лишь многочисленных мелких месторождений и рудопоявлений. Это можно объяснить тем, что площади развития ордовикских отложений в мел-палеогеновое время подвергались неоднократно размыву, и в их пределах сохранились лишь корневые части залежей бокситов, глубоко захороненные в узких трещинах и карстах.

В то же время на территории Центрального Казахстана имеются значительные площади закрытых девон-карбоновых карбонатных толщ, тектонически опущенных и перекрытых рыхлыми отложениями зон развития основных и средних эффузивов и древних кристаллических сланцев, в пределах которых возможно обнаружение крупных контактокарстовых и латеритных месторождений бокситов.

Основная территория, где следует ожидать выявление новых крупных месторождений и даже целых бокситоносных районов,—область погружения известняков и пород основного состава северной и восточной окраин Казахстана под чехол рыхлых отложений южной части Западно-Сибирской низменности. На этой территории среди рыхлого чехла обнаружены многочисленные проявления и горизонты оолитовых бурых железняков, которые не были проанализированы на Al_2O_3 . Здесь возможно выявление бокситов эоценового возраста, которые обнаружены в границах с востока Бийской-Барнаульской впадине. Поиски бокситов в этом районе связаны с трудностью обнаружения и картирования карбонатных пород, перекрытых рыхлым чехлом.

Таким образом, первые проведенные в Центральном Казахстане поисковые работы на палеозойские бокситы говорят о перспективности этого района на обнаружение бокситов этого возраста. Однако необходимо отметить следующее: во-первых, поисковые работы на палеозойские бокситы до сих пор проводятся в весьма недостаточных объемах, во-вторых, отдельные геологи по результатам первых, весьма ограниченных по площади и объемам работ отрицательно относятся к вопросу возможности обнаружения бокситов на значительной территории. Многолетняя прак-

тика проведения поисковых работ на палеозойские бокситы в других районах и прежде всего на Урале показывает, что к оценке районов поисков необходимо подходить весьма осторожно: нередки случаи, когда к ранее отрицательно оцененному району неоднократно возвращались и обнаруживали в конце концов промышленные залежи бокситов высокого качества.

Намечается практика оценки перспективности целых районов путем изучения лишь одного перекрытого разреза толщи карбонатных пород, что явно недостаточно. У уральских геологов неоднократно бывали случаи, когда установленный и прослеженный по падению и простиранию первыми скважинами перерыв в осадконакоплении оказывался безрудным, а крупные рудные тела вскрывались на значительных по падению выявленного перерыва глубинах.

По нашему мнению, давать окончательную оценку району в этом отношении можно лишь после получения не менее двух-трех перекрытых разрезов, составления литолого-фациальных разрезов и карт и выяснения фактора наличия свободного Al_2O_3 в изученных разрезах.

Перед поисковыми работами необходимо собрать и обобщить все имеющиеся геолого-геофизические данные по району, провести литолого-фациальное изучение перспективных отложений определенного возраста и по возможности восстановить палеогеографические условия осадконакопления этого периода. В настоящее время можно проводить массовые анализы на Al_2O_3 нейтронно-активационными методами.

При организациях, занимающихся поисковыми работами на бокситы, должны быть созданы тематические группы для сбора и анализа всего имеющегося материала, выбора наиболее перспективных площадей и наиболее рациональных методов поисков и составления крупномасштабных прогнозных карт.

В пределах перспективных площадей для поисков бокситов необходимо поставить детальные (масштаба 1 : 50 000 и крупнее) геофизические и специализированные геологические съемки.

Из геофизических методов для поисков мезозойских и палеозойских бокситов необходимо применять магнито-, грави-, сейсмо- и электроразведку (для поисков палеозойских бокситов возможно применение метода ВП). Для каждого района должна быть выбрана конкретная методика этих работ.

ЛИТЕРАТУРА

Розен О. М. Особенности осадконакопления в раннем докембрии Кокчетавского массива.— В сб.: Вопросы литологии рудоносных докембрийских метаморфических толщ. «Недра», 1967.

Североказахстанская
геофизическая экспедиция
г. Щучинск

Дата поступления
22.VI.1971

УДК 553.61 (470.6)

ГЛИНИСТЫЕ МИНЕРАЛЫ ЗОНЫ КАТАГЕНЕЗА ПРИКУМСКО-ТЮЛЕНЕВСКОГО ВАЛА ПРЕДКАВКАЗЬЯ

Г. И. НОСОВ, В. Р. ВЛОДАРСКАЯ, Г. Н. МОЛОДЫХ

Восточное Предкавказье известно промышленной нефтегазоносностью, связанной в основном с меловыми и юрскими отложениями. В последнее время стратиграфический диапазон нефтегазоносности значительно расширился, так как были открыты залежи нефти и газа в породах триаса. Это обуславливает возросший интерес к познанию литологии мезозойских пород и минералогии их глинистой части, которая,

как известно, играет немаловажную роль в процессах нефтегазообразования (Влодарская, 1966; Носов, Влодарская, 1968; Клубова, 1965, 1970; Уивер, 1970; Саркисян, Котельников, 1971).

Исследование глинистых минералов было проведено авторами в лаборатории физических методов ВНИГНИ на образцах пород триас-нижнеюрского, среднеюрского и нижнемелового возраста из керна скважин, пробуренных на 8 локальных структурах Прикумско-Тюленевского сложного вала; 5 из них (Колодезное, Величаевское, Правобережное, Зимняя ставка, Озек-Суат) расположены в Озек-Суатском блоке этого вала, 2 (Южный Ачикулак, Мектеб) — южнее, в приразломной зоне Бажиганского палеопрогиба и 1 (Каясулинская) — самая южная — на погружении Каясулинского погребенного вала. Схематические геологические разрезы этих структур, составленные по материалам исследований ВНИГНИ (Бурштар, Бизнегаев, 1969; Бурштар, Машков, 1963), представлены на фиг. 1.

Триас-нижнеюрские (?) отложения вскрыты на погружении Каясулинского вала (скв. 1). Они относятся здесь к мелководным морским фациям и сложены аргиллитами с прослоями алевролитов, содержащих туфогенный материал; вскрытая мощность их более 300 м (фиг. 1, В).

Среднеюрские отложения вскрыты в Озек-Суатском блоке. Они представлены морскими мелководными терригенно-глинистыми образованиями: алевролитами и песчаниками с прослоями глин. Вскрытая мощность их более 400 м (фиг. 1, А).

Отложения нижнего мела распространены на всей описываемой территории. Залегают они на размытой поверхности юры, а местами, возможно, и триаса (структура Южный Ачикулак), достигая мощности 800 м. Это преимущественно терригенные морские образования (глины, аргиллиты, алевролиты, песчаники, в низах с прослоями мергелей), мелководные в неокOME и апте и относительно глубоководные в альбе.

Мощность мезозойских отложений достигает 1000 м; они формировались в гумидных условиях (Страхов, 1960).

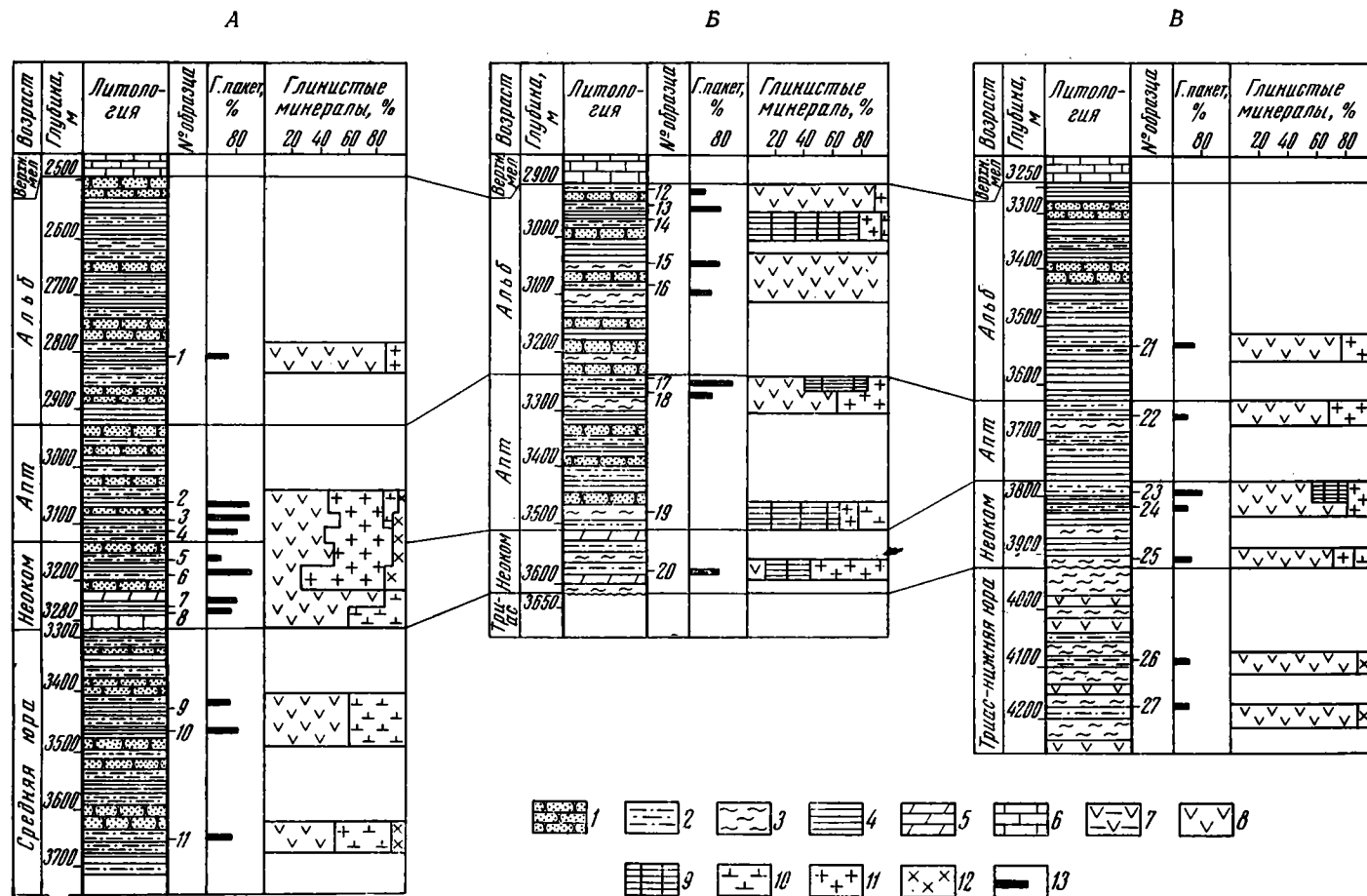
В настоящей работе использованы результаты изучения около 100 образцов керна, из которых детально исследовано 27 образцов алевролитов, аргиллитов и глин.

Триас-нижнеюрские отложения в разрезе Каясулинского погребенного вала содержат туфогенно-осадочный материал, придающий породе буроватую окраску. Алевролиты этих отложений плотные, по плоскостям микрослоистости обогащенные чешуйками мусковита, полимиктового состава, с ожелезненным глинистым цементом, кальцитизированные по трещинам. Терригенная часть представлена кварцем, полевыми шпатами, обломками эффузивных пород и вулканического стекла.

Среднеюрские отложения Озек-Суатского блока отличаются от описанных выше отсутствием вулканогенно-обломочного материала. Алевролиты этих отложений серые, плотные, неяснослоистые, полевошпат-кварцевые, слабоизвестковистые, с глинистым цементом.

В нижнемеловых отложениях алевролиты темно-серые, известковистые, реже слабоизвестковистые, полевошпат-кварцевые с примесью глауконита, иногда со скоплениями тонкочешуйчатого мусковита по плоскостям микрослоистости. Цементирующая глинистая масса часто пропитана гидроокислами железа. Аргиллиты обычно присутствуют в тонком переслаивании с алевролитами и содержат значительное количество алевроитового материала. В разрезе Озек-Суатского блока типичные аргиллиты не развиты, их место занимают сильноуплотненные глины, часто также алевролитистые.

Глинистые минералы исследовались в тонкопелитовой ($<0,001$ мм) фракции, выделенной из пород путем водного отмучивания. Эта фракция изучалась методом рентгеновской дифрактометрии, а по образцам из Озек-Суатского блока, кроме того, термическим, электронномикро-



Фиг. 1. Распределение глинистых минералов в отложениях средней юры А — Озек-Суатский блок, структуры: Колодезное, скв. 9, 19; Величаевское, скв. 20; Озек-Суат, скв. 58; Зимняя ставка, скв. 28; Правобережное, скв. 11. Б — Бажиганский палеогейб, структуры: Южный Ачикулак, скв. 9; Мектеб, скв. 8. В — Каясулинский погребенный вал, структура Каясулинская, скв. 1. 1 — песчаники; 2 — алевролиты; 3 — аргиллы;

и нижнего мела по разрезам Прикумско-Тюленевского сложного вала; 4 — глины; 5 — мергели; 6 — известняки; 7 — туфогенно-терригенные породы; 8 — смешаннослойный минерал ряда гидрослюд — монтмориллонит; 9 — гидрослюда; 10 — каолинит; 11 — шамозит; 12 — хлорит; 13 — количество гидрослюдистых (неразбухающих) пакетов в смешаннослойном минерале, %

скопическим и выборочно химическим методами. Установлено, что в сложении этой фракции принимают участие 5 глинистых минералов: неупорядоченно смешаннослойный (ряда гидрослюда — монтмориллонит), гидрослюда, каолинит, шамозит и спорадически хлорит. Все эти минералы выделяются на дифрактограммах, снятых с ориентированных препаратов: исходного, насыщенного глицерином, прокаленного при 600°C и обработанного 10%-ной HCl .

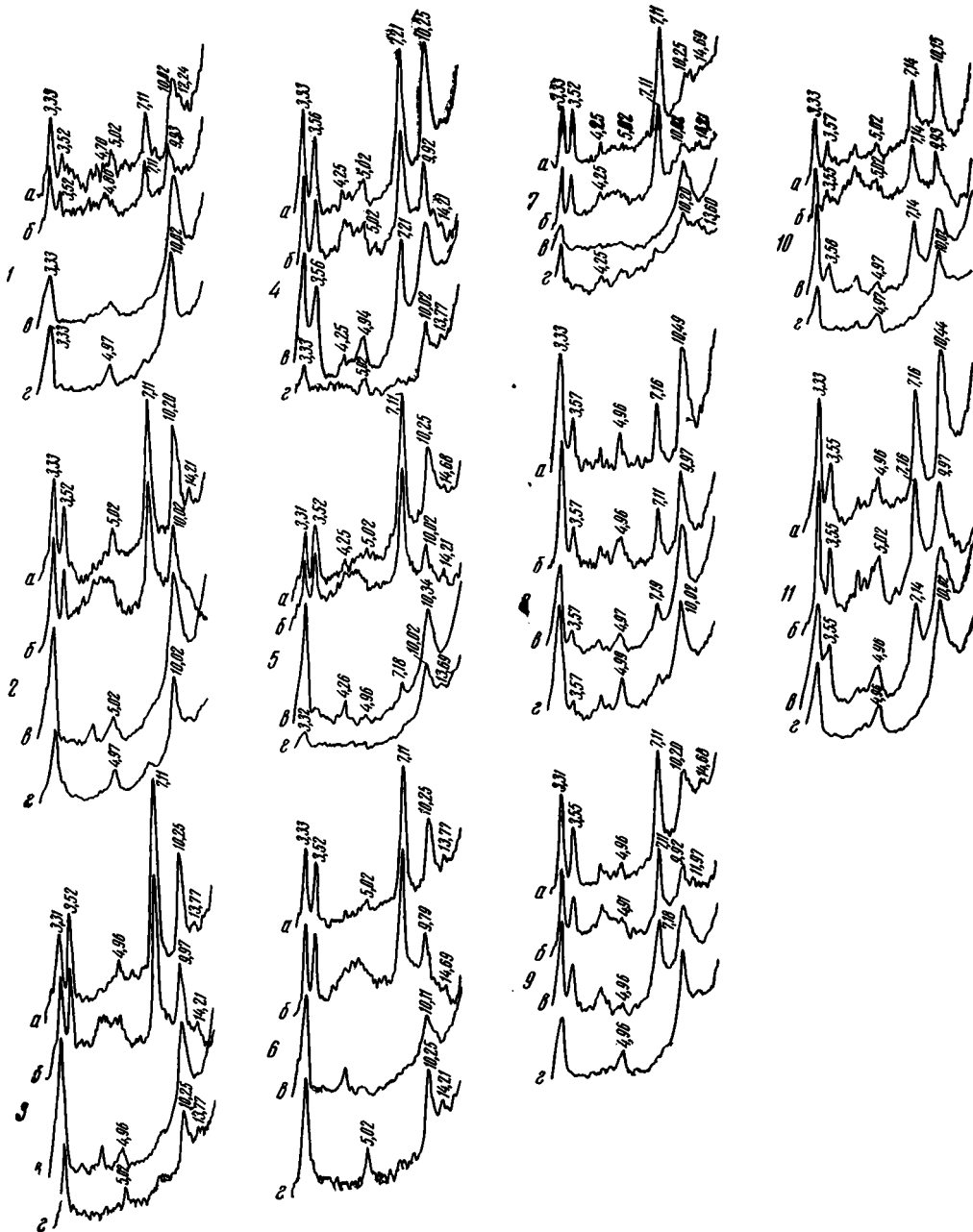
Смешаннослойный минерал сложен неупорядоченно чередующимися монтмориллонитовыми и гидрослюдистыми пакетами с резким преобладанием последних. Он фиксируется на дифрактограммах целой серией отражений в области малых углов в пределах $10,11\text{--}11,47\text{ \AA}$ различной интенсивности, что указывает на присутствие фаз с разным количеством (5—40%) монтмориллонитовых пакетов. После насыщения глицерином эти отражения исчезают, а появляется один, реже два пика $001/002$ смешаннослойной фазы при $9,79\text{--}9,97\text{ \AA}$ (фиг. 2). Эти величины позволяют установить по графику зависимости между значениями d/n рефлексов и количеством слюдистых пакетов (Градусов, 1971), что в исследованных смешаннослойных минералах усредненное содержание неразбухающих пакетов доминирует (70—90%), а разбухающих — соответственно небольшое, порядка 10—30% (фиг. 1). Термограммы смешаннослойного минерала имеют сглаженную форму со слабо выраженными эндозффектами при $120\text{--}160$ и $545\text{--}570^{\circ}\text{C}$ примерно одинаковой интенсивности (фиг. 3). На электронномикроскопических снимках смешаннослойный минерал имеет вид тонких мелких изометричных чешуек, реже пластинок с несколько размытыми краями.

Гидрослюда на рентгеновских дифрактограммах фиксируется сильными отражениями при $9,97\text{--}10,02\text{ \AA}$, которые сохраняются после насыщения препарата глицерином. Ее диоктаэдричность устанавливается по рефлексу (060) — $1,49\text{ \AA}$. Когда гидрослюда присутствует совместно со смешаннослойным минералом, ее первый базальный рефлекс на дифрактограммах выражен нечетко и часто замаскирован близким ($10,20\text{ \AA}$) отражением смешаннослойного минерала. Второй базальный рефлекс гидрослюды ($5,0\text{ \AA}$) проявляется очень слабо или же совсем отсутствует, что свидетельствует о высоком содержании железа в ее октаэдрических позициях (фиг. 2). Вследствие полиминеральности глинистой фракции исследованных пород установить полиморфную модификацию гидрослюды не представляется возможным.

Каолинит на дифрактограммах выражен интенсивными базальными отражениями при $7,11\text{--}7,21$ и $3,55\text{--}3,57\text{ \AA}$, которые сохраняются после обработки препарата HCl и исчезают после его прокаливания (фиг. 2). На термограммах каолинит в смеси выявляется по значительному усилению второго эндозффекта при $545\text{--}570^{\circ}\text{C}$ пропорционально его содержанию (фиг. 3). На электронномикроскопических снимках каолинит имеет форму псевдогексагональных пластинок, часто деформированных.

Шамозит на дифрактограммах выражен базальными рефлексами при $7,02\text{--}7,11$ и $3,51\text{--}3,52\text{ \AA}$ высокой интенсивности, отражение при $14\text{ \AA}$ отсутствует, что указывает на каолинитовый тип решетки. Дифрактограммы с препаратов, прокаленных при 600°C , а также обработанных HCl , характеризуются отсутствием базальных отражений вследствие разрушения кристаллической решетки, что характерно для шамозитов.

Химический анализ тонкопелитовых фракций с шамозитом показал относительно высокое содержание закисного железа (связанного FeO 7,28—12,03%). На термограммах шамозит характеризуется отсутствием интенсивного второго эндозффекта при $500\text{--}600^{\circ}\text{C}$ — термограмма имеет вид, обычный для смешаннослойного минерала, в смеси с которым он находится (фиг. 3). На электронномикроскопических снимках шамозит очень похож на каолинит и также представлен пластинками различной толщины, часто псевдогексагональными.



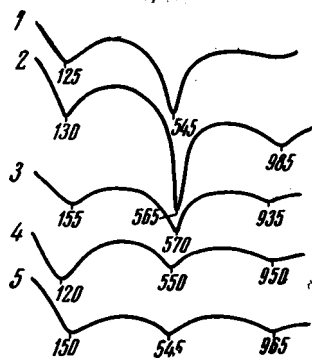
Фиг. 2. Рентгеновские дифрактограммы глинистой ($<0,001$ мм) фракции юрских и нижнемеловых пород Прикумско-Тюленевского вала

1 — из глины альба, обр. 1, структура Колодезное, скв. 9, глубина 2828 м; 2 — из глины апта, обр. 3, структура Колодезное, скв. 19, глубина 3093 м; 3 — из алевролита апта, обр. 4, структура Величаевское, скв. 20, глубина 3067 м; 4 — из алевролита бат-байосса, обр. 11, структура Величаевское, скв. 20, глубина 3420 м; 5 — из глины апта, обр. 2, структура Правобережное, скв. 11, глубина 3069 м; 6 — из алевролита баррема, обр. 5, структура Правобережное, скв. 11, глубина 3120 м; 7 — из алевролита баррема, обр. 6, структура Зимняя ставка, скв. 28, глубина 3146 м; 8 — из глины готерива, обр. 7, структура Озек-Суат, скв. 95, глубина 3291 м; 9 — из глины валанжина, обр. 8, структура Озек-Суат, скв. 95, глубина 3307 м; 10 — из глины бат-байосса, обр. 9, структура Озек-Суат, скв. 77, глубина 3346 м; 11 — из глины бат-байосса, обр. 10, структура Озек-Суат, скв. 58, глубина 3391 м.

Препараты: а — исходный, б — насыщенный глицерином, в — обработанный 10%-ной HCl, г — прокаленный при 600°C . Базальные отражения даны в ангстремах

Фиг. 3. Термограммы глинистой ($<0,001$ мм) фракции юрских и нижнемеловых пород ($^{\circ}\text{C}$) Прикумско-Тюленевского вала

1 — из алевролита бат-байосса, обр. 11, структура Величаевское, скв. 20, глубина 3420 м; состав: смешаннослойный минерал — 50%, каолинит — 40%, хлорит — 10%; 2 — из глины валанжина, обр. 8, структура Озек-Суат, скв. 95, глубина 3307 м; состав: смешаннослойный минерал — 60%, каолинит — 40%; 3 — из глины готерива, обр. 7, структура Озек-Суат, скв. 95, глубина 3291 м, состав: смешаннослойный минерал — 85%, каолинит — 15%; 4 — из алевролита апта, обр. 4, структура Величаевское, скв. 20, глубина 3067 м, состав: шамозит — 50%, смешаннослойный минерал — 40%, хлорит — 10%; 5 — из глины альба, обр. 1, структура Колодезное, скв. 9, глубина 2828 м, состав: смешаннослойный минерал — 85%, шамозит — 15%



Хлорит на дифрактограммах фиксируется отражениями при 7 и 3,5 Å (общими для каолинита, шамозита и хлорита) и лишь в единичных образцах — очень слабым отражением при 14 Å. Только после прокаливании препарата появляется несильное, но четкое отражение при 13,69—13,77 Å (фиг. 2). Такая дифракционная картина, как известно, характерна для железистых триоктаэдрических хлоритов. Точно установить триоктаэдричность хлорита, составляющего незначительную долю смеси, не удастся.

Присутствия других глинистых минералов, в частности палыгорскита и галлуазита, во всех изученных нами породах не зафиксировано ни на рентгеновских дифрактограммах, ни на электронномикроскопических снимках.

Анализ фактического материала по трем структурным зонам Прикумско-Тюленевского вала показывает, что наиболее распространенный глинистый минерал по разрезу и площади — смешаннослойный (ряда гидрослюда — монтмориллонит). Шамозит также развит достаточно широко, но только в нижнемеловых отложениях; в среднеюрских и триас-нижнеюрских породах он не обнаружен. Каолинит локализуется главным образом на севере рассматриваемой территории, в пределах Озек-Суатского блока, и как породообразующий минерал (до 40%) наряду со смешаннослойным составляет глинистую часть пород средней юры и низов неокома; его количество резко уменьшается вверх по разрезу. Гидрослюда приурочена преимущественно к нижнемеловым отложениям Бажиганского палеопрогиба, где она часто имеет породообразующее значение, особенно в низах апта (60%) и верхах альба (80%). Хлорит встречается исключительно в виде примеси и не везде (фиг. 1).

Таким образом, по разрезу рассматриваемых тектонических зон Прикумско-Тюленевского вала повсеместно распространен только смешаннослойный минерал (ряда гидрослюда — монтмориллонит), который является породообразующим компонентом алевролитов, аргиллитов и глин. Гидрослюда, шамозит и каолинит, составляя значительную часть глинистой фракции пород, распространены в породах локально, хлорит присутствует спорадически в виде незначительной примеси. Очевидно, такое пестрое размещение последних в разновозрастных отложениях разных тектонических зон обусловлено различным составом глинистых минералов, поступавших в бассейны седиментации из разных дополнительных источников сноса. Иное объяснение найти трудно, так как фациальные условия формирования терригенных пород в сопоставляемых разрезах были весьма близки: морские мелководные до апта включительно и морские относительно глубоководные для альба, те и другие в гумидной климатической зоне.

Интересно рассмотреть поведение распространенного по всему разрезу смешаннослойного минерала по мере возрастания глубин его зале-

гания, что может в какой-то степени осветить его возможную эволюцию в зоне катагенеза.

Этот вопрос освещает недавняя работа И. Ф. Берста (Burst, 1969), основанная на изучении по керну глубоких скважин разреза третичных глинистых отложений техасского нефтеносного района Галф-Коста. Им была установлена последовательность дегидратации (иллитизации) смешаннослойных минералов ряда иллит (гидрослюда) — монтмориллонит до глубины 4,5 км. На приведенном в работе И. Ф. Берста графике выделено три зоны: I — зона стабильности (780—2550 м), где смешаннослойные минералы не отличаются от залегающих в верхних горизонтах и характеризуются содержанием 15—20% неразбухающих (гидрослюдистых) пакетов; II — зона максимальной дегидратации (2250—3750 м, 99—135°С), где происходит при нарастании глубин систематическое увеличение неразбухающих пакетов от 20 до 60%; III — зона ограниченной дегидратации (3750—4500 м, 135—157°С), где не наблюдается дальнейшего возрастания количества неразбухающих пакетов (стабилизация их в пределах 60—70%).

И. Ф. Берст (Burst, 1969) приходит к выводу, что дегидратация глинистых минералов в зоне катагенеза контролируется главным образом палеотемпературным фактором, глубина захоронения (давление) и геологический возраст имеют для развития этого процесса второстепенное значение.

Интересно провести сравнение приведенных материалов И. Ф. Берста по разрезу района Галф-Коста с результатами наших исследований по разрезам Прикумско-Тюленевского вала.

Сопоставление схематических разрезов (фиг. 1) показывает, что последовательного увеличения количества неразбухающих пакетов в решетке смешаннослойного минерала по мере возрастания глубины залегания пород не наблюдается. Содержание их по разрезу колеблется беспорядочно, но в довольно узких пределах: 70—90%, причем для альбско-го комплекса с возрастанием глубины наблюдается увеличение количества этих пакетов от 70 до 75%, для аптского, наоборот, — уменьшение с 90 до 80%, для толщи юры и триаса — также уменьшение с 75 до 70%.

Как известно, на процессы уплотнения пород в значительной степени влияют геотермические условия. В этом плане М. С. Бурштаром и И. В. Машковым (1963) были проведены расчеты геотермических градиентов для мезозойско-кайнозойских отложений Терско-Кумской впадины с учетом всех факторов (в палеоплане): плотности, температуропроводности, водонасыщенности и темпов погружения рассматриваемых пород. Полученные ими величины геотермических градиентов для юрского и нижнемелового стратиграфических комплексов от валанжина до плиоцена приведены в табл. 1.

Таблица 1

Геотермические градиенты стратиграфических комплексов, °С на 100 м погружения

К началу	Юра	Нижний мел	К началу	Юра	Нижний мел
Валанжина	3,2	—	Олигоцена	5,4	3,8
Альба	3,8	—	Мiocен	5,6	3,9
Сеномана	4,1	3,3	Плиоцена	5,9	5,0
Эоцена	5,1	3,6			

Информация, полученная из палеоструктурных карт и профилей по Предкавказью, составленных во ВНИГНИ (Бурштар, Машков, 1963), позволила определить палеоглубины границ тех же стратиграфических комплексов в Терско-Кумской впадине (табл. 2).

С помощью полученных палеоглубин и соответствующих геотермических градиентов были подсчитаны примерные величины палеотемператур для пород интересующих нас стратиграфических комплексов, существовавших на различных этапах геологического развития этой территории (табл. 3).

Таблица 2

Абсолютные отметки кровли стратиграфических комплексов *М* (минус)

К началу	Триас	Юра	Нижний мел (апт)
Валанжина	900	—	—
Альба	1500	600	—
Сеномана	1800	900	300
Эоцена	2150	1250	650
Олигоцена	2250	1350	750
Среднего миоцена	3700	2800	2200
Плиоцена	4000	3100	2500

Таблица 3

Палеотемпературы в кровле стратиграфических комплексов, °С

К началу	Триас	Юра	Нижний мел (апт)
Валанжина	29	—	—
Альба	57	23	—
Сеномана	74	37	10
Эоцена	110	64	23
Олигоцена	122	73	28
Среднего миоцена	207	159	86
Плиоцена	236	183	125

Косвенная реконструкция палеотермических условий, в которых находились изученные нами глинистые минералы, показала, как это видно из табл. 3, что за всю историю своего геологического развития от сеномана до плиоцена породы триасового, юрского и нижнемелового комплексов подвергались влиянию температур, максимальные значения которых были в начале плиоцена соответственно 236, 183 и 125°С.

Возвращаясь к схеме зональности дегидратации смешаннослойных минералов по И. Ф. Берсту, нетрудно видеть, что изученные нами комплексы глинистых пород по глубине их залегания (в интервале 2800—4200 м) и палеотемпературе отвечают II зоне максимальной дегидратации и только частично, в Каясулинском разрезе, — III зоне ограниченной дегидратации, причем у нас палеотемпературный фактор в последнем случае значительно выше (183—236°С), чем в разрезе Галф-Коста. Характерно, что в изученных интервалах разрезов, соответствующих по глубине II зоне, даже не намечается тенденции роста неразбухающих пакетов с глубиной захоронения пород, а количество их (70—90%) несколько выше чем в III зоне, по И. Ф. Берсту. Нижняя часть Каясулинского разреза, попадающая в III зону, практически ничем не отличается от вышележащей толщи и содержит 75—90% неразбухающих пакетов.

Из приведенного сопоставления наших данных со схемой И. Ф. Берста (1969) следует, что никакой зональности в распределении смешаннослойных минералов по количеству неразбухающих гидрослюдистых пакетов в разрезах мезозоя Прикумско-Тюленевского вала не наблюдается. Это приводит к логическому выводу, что схема И. Ф. Берста не универсальна и, очевидно, применима только для конкретного случая Техасского района Галф-Коста. Видимо, эта зональность связана не столько с глубиной захоронения глинистых пород, сколько с изначальным составом седиментационного материала, контролируемого питающими провинциями сноса.

Рассматривая с этих позиций разрез мезозойских отложений Прикумско-Тюленевского вала, приходится признать, что в течение продолжительного геологического времени в нижнемеловые и юрские бассейны седиментации стабильно поступал, хотя и с различной интенсивностью, смешаннослойный минерал с большим количеством неразбухающих пакетов. Следует также принять во внимание мезозойский возраст глинистых пород этого района, обусловивший неизмеримо большее влияние фактора времени по сравнению с таковым для третичных отложений района Галф-Коста.

Обсуждаемые вопросы эволюции смешаннослойных минералов (ряда гидрослюда—монтмориллонит) в зоне катагенеза до сего времени дискуссионны и требуют дальнейших исследований.

ЛИТЕРАТУРА

- Бурштар М. С., Бизнегаев А. Д. Образование и размещение залежей нефти и газа в платформенных условиях. М., «Недра», 1969.
- Бурштар М. С., Машков И. В. Условия формирования и закономерности размещения залежей нефти и газа. М., Гостоптехиздат, 1963.
- Влодарская В. Р. Роль глинистых минералов в процессах битумообразования в осадочных породах.— Литол. и полезн. ископ., 1966, № 5.
- Градусов Б. П. Зависимость между значениями d/n базальных рефлексов и содержанием слюистых пакетов в смешаннослойных образованиях слюда — смектитового типа.— Литол. и полезн. ископ., 1971, № 6.
- Клубова Т. Т. Роль глинистых минералов в преобразовании органического вещества и формировании порового пространства коллекторов. М., «Наука», 1965.
- Клубова Т. Т. Влияние глинистых примесей на коллекторские свойства песчано-алевритовых пород. М., «Наука», 1970.
- Носов Г. И., Влодарская В. Р. О генетической связи нефтегазоносности Предкавказья и Закавказья с минералогическими типами глинистых пород.— Литол. и полезн. ископ., 1968, № 3.
- Саркисян С. Г., Котельников Д. Д. Глинистые минералы и проблемы нефтегазовой геологии. М., «Недра», 1971.
- Страхов Н. М. Основы теории литогенеза, т. 1. М., Изд-во АН СССР, 1960.
- Уивер Ч. Е. Роль глинистых минералов в осадках.— В сб.: Основные аспекты геохимии нефти. М., «Недра», 1970.
- Burst I. F. Diagenesis of gulf Coast clayey sediments and its possible relation to petroleum migration.— Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geol., 1969, v. 53, No. 1.

ВНИГНИ
Москва

Дата поступления
25.XI.1971

УДК 553.492 : 551.735 (574.3)

О ВОЗМОЖНОЙ БОКСИТОНОСНОСТИ НИЖНЕГО КАРБОНА СЕВЕРО-ВОСТОКА ЦЕНТРАЛЬНОГО КАЗАХСТАНА

О. И. БЕНТ, П. И. СКОРИНА

В отложениях ордовика Казахстана бокситы уже найдены (Долгополов и др., 1971). Перспективность угленосных районов Казахстана на бокситы подчеркивала в 1943 г. М. С. Быкова. Следы интенсивного выветривания в каменноугольное время в районах угленосных мульд Казахстана и возможную их бокситоносность отмечал Г. И. Бушинский (1958).

Угленосные отложения нижнего карбона содержат признаки бокситоносности и по нашим исследованиям. Обратимся к рассмотрению этих признаков.

Ашлярикская (нижний — средний визе) и карагандинская (верхний визе — намюр) свиты в Центральном Казахстане представлены чередующимися слоями мелко- и среднезернистых песчаников, алевритов, аргиллитов, углистых пород, углей. Они согласно, реже с перерывом залегают на известняках и других карбонатных породах нижневизейского и турнейского возраста. Нижние горизонты угленосных толщ образованы пестроокрашенными разномасштабными песчаниками разнообразного состава. Залегание угленосных толщ визе на карбонатных породах отмечается в Коксенгирсорской, Богембайской и других угленосных мульдах. На северо-западном крыле Экибастузской мульды известковистые песчаники и мергели турне согласно перекрываются визейскими песчано-глинистыми породами.

Непосредственно контакты угленосных и карбонатных пород визей-

ского и довизейского возраста наблюдаются редко. Турнейские и нижневизейские мергели и известняки сильнопористые, с пустотами и кавернами выщелачивания, которые нередко заполнены бурым и краснобурым железистым веществом. Скудость сведений о контакте указанных отложений объясняется тем, что бурение скважин на угольных месторождения выполнялось обычно лишь в продуктивных интервалах, а подстилающие образования как неугленосные изучались поверхностными выработками и в обнажениях. Не исключено, что некоторые угленосные толщи визе, контакты которых не установлены, залегают на закарстованной поверхности турнейских карбонатных пород. В подобных карстах, особенно вблизи разрушавшихся массивов основных эффузивов, могли накапливаться залежи бокситов.

В основании ряда визейских угленосных толщ Казахстана встречаются терригенные красноцветы. В Коксенгирсорской мульде это красно-бурые тонкослойные аргиллиты и песчаники полимиктового состава, в Сарыкольской и Байетской мульдах — ржаво-бурые железистые и ожелезненные разнотекстурные полимиктовые песчаники, иногда содержащие стяжения бурого железняка. Зеленовато-бурые, коричнево-бурые, серо-бурые железистые песчаники и алевролиты наблюдаются в нижних горизонтах угленосных пачек на Экибастузском и Тениз-Коржункульском месторождениях.

Известные месторождения платформенных бокситов в СССР приурочены к зонам выклинивания базальных горизонтов угленосных толщ, сложенных красноцветными каолинистыми породами, местами с примесью кварц-песчанистого материала (Бушинский, 1958, 1971; Горетский, 1960). Поэтому основное внимание мы уделяем основанию визейских угленосных толщ в тех районах, где в подугольных пачках встречаются красноцветные отложения каолинистых или кварц-песчанистых пород.

Пласты и прослои каолинистых глин, каолинизированных песчаников и кремнеподобных глин типа флинтклей присутствуют во многих разрезах угленосных отложений визейского возраста в Центральном Казахстане. В карагандинской свите Карагандинского бассейна пласты напоминающего песчаник кристаллического и аргиллитоподобного микробобового каолинита мощностью до 0,2 м (пласт k_7 Промышленного участка) прослеживаются до 8—10 км. Каолинит серый, серовато-бурый. Под микроскопом он обнаруживает крупные (0,5—1,0, реже 2 мм) кристаллы удлиненной, чешуйчатой, изогнутой, червеобразной (вермикулитовой) формы, располагающиеся в тонкодисперсной каолинистой основной массе параллельно слоистости. В подчиненном количестве наблюдаются окатанные зерна кварца, апатита, циркона, чешуйки мусковита и биотита. Часто каолинит находится в виде тонкого вещества, на фоне которого выделяются каолинистые бобовины до 1,5 мм. Их строение агрегатное, состоят они из сросшихся зерен каолинита. Промежутки между зернами каолинита выполнены также тонкодисперсным каолинитом.

Переходной разностью от микробобовых каолинитов к терригенным породам являются пелиты с бобовой структурой, грубоблаковатым и неровным изломом. В пелитовой массе распределены бобовины и крупные неправильной формы выделения каолинита. Содержание глинозема в каолинистых породах 32,8—37,8%, кремнезема — 44,2—47,4%. Каолинистые породы содержат очень незначительную примесь терригенного материала. Чаще это остроугольные обломки кварца, реже — полевых шпатов, хлорита, эпидота, апатита. В породных прослоях некоторых угольных пластов Карагандинского бассейна отмечаются повышенные значения кремневого модуля (отношение глинозема к кремнезему). Например, нижний слой пласта k_{12} карагандинской свиты на Промышленном, Саранском и других участках характеризуется более высоким модулем (0,6—0,7), что связано с относительно большей концентрацией глинозема в углях нижнего слоя пласта (до 35—37%).

К такому же выводу при изучении распределения глинозема в углях и породах Экибастузского месторождения пришла недавно И. Л. Башаркевич (1970). Каолинитовые породы в угленосной толще Экибастуза отмечаются в разрезах ашлярикской и карагандинской свит. В верхних горизонтах ашлярикской свиты Экибастуза прослеживаются слои каолинизированных песчаников и каолинитовых глин с кремневым модулем 0,6. Почва 4-го угольного пласта представлена каолинитовыми светло-серыми песчаниками. Песчаники кровли этого же пласта характеризуются слабой окатанностью материала и грубой сортировкой обломочных зерен, наличием полуразрушенных и каолинизированных обломков и зерен полевых шпатов. В 4-м угольном пласте второго углеразреза Экибастузского месторождения отмечены маломощные пласты кремневидных глин типа флинтклей с кремневым модулем 0,6—0,8. В то же время вмещающие угли характеризуются модулем не более 0,2.

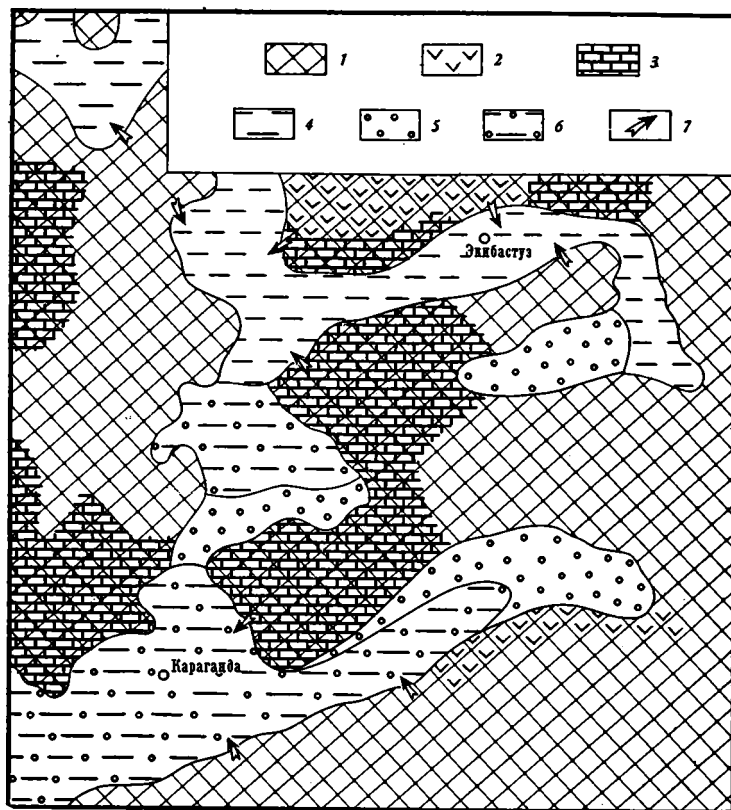
В 1-м и 2-м угольных пластах карагандинской свиты этого месторождения также встречаются глинистые плослои с повышенным значением кремневого модуля (0,55—0,6). По данным А. О. Бергман, зола 1-го угольного пласта данной свиты Экибастуза имеет кремневый модуль 0,4—0,65, иногда 0,75—0,96. Зола в таком случае может рассматриваться как сиаллитовая порода. Глина типа флинтклей, подстилающая 3-й угольный пласт карагандинской свиты в скв. 1251 (глубина опробования 740 м), характеризуется также сиаллитовым составом и кремневым модулем 0,75. В скв. 1249, пройденной почти в центре Экибастузской мульды, глинисто-кремнистая порода с глубины 360 м имеет модуль 0,52. По направлению к бортам мульды кремневый модуль глин карагандинской свиты увеличивается до 0,6—0,7.

Микроскопическое изучение каолинизированных песчаников, алевролитов и аргиллитов Экибастуза показало, что в их составе преобладает каолинит (60—90% породы) в виде крупных кристаллов (до 1 мм) и тонкочешуйчатой, скрытокристаллической или аморфной цементирующей массы. Около 5% состава песчаников приходится на долю хорошо окатанных обломков кварца. Зерна полевых шпатов и обломки кремнистых пород редки (Башаркевич, 1970). В породах угленосной толщи Экибастуза встречаются сидеритовые и глинисто-сидеритовые конкреции, пропитанные криптокристаллическим каолинитом.

Глины типа флинтклей отмечены в угольных междупластиях в Тениз-Коржункульском бассейне, в Куучекинской, Богембайской мульдах. Так, на месторождении Сарыадыр Тениз-Коржункульского бассейна в нижней части карагандинской свиты залегает слой флинтклея мощностью 1,0 м, светло-серого, плотного, каменистого, состоящего почти нацело из каолинита. В нем обнаружены Al_2O_3 32—34% и SiO_2 48—52%, следы гиббсита, кварц и полевые шпаты. В ядре Акжарской мульды, на левом берегу р. Оленты, шурфом были вскрыты угленосные отложения карагандинской свиты, имеющие кремневый модуль 0,4—0,6. В угольной пачке насчитывается 6 маломощных пластов кремовато-серых каолинитовых глин типа флинтклей, содержащих Al_2O_3 32% и SiO_2 44%.

Приводимые примеры, количество которых можно было бы увеличить, указывают на благоприятную для накопления бокситов палеогеографическую обстановку визейского века.

Начавшаяся в конце турнейского века регрессия происходила быстро, и к середине ранневизейского времени значительная часть северо-восточной области Центрального Казахстана, в состав которой входили все рассматриваемые угленосные районы, представляла собой плоскую, слабохолмистую равнину с реликтовыми опресненными водоемами типа лагун или полуотшнурованных заливов. На территории Карагандинского бассейна существовала обширная лагуна, периодически открывавшаяся на запад. Вокруг нее располагалась пологая, слегка приподнятая равнина, сложенная рыхлыми, легко разрушающимися карбонатными



Палеогеографическая схема северо-востока Центрального Казахстана для конца среднего — начала позднего визе

1 — суша; 2 — основные эффузивы; 3 — карбонатные породы; 4 — болота; 5 — озерно-аллювиальные равнины; 6 — приморские заболоченные равнины; 7 — направления сноса терригенного материала

и терригенно-карбонатными породами. Ландшафт дополняли разобщенные сглаженные холмы и гряды, возвышавшиеся преимущественно по периферии бассейна. Судя по составу осадков, эрозионная деятельность была очень слабая. Характер суши изменился к концу раннего визе, когда на отдельных участках из-под чехла фамен-турнейских карбонатных пород появились на дневную поверхность и подверглись интенсивному выветриванию более древние образования, среди которых заметное место принадлежало эффузивам среднего и основного состава (см. фигуру).

В течение всего ранневизейского времени некоторые участки территории были озерно-аллювиальными равнинами. В прибортовых частях этих равнин шло интенсивное химическое выветривание, причем его продукты практически оставались на месте (Экибастузская, Сарыкольская, Естаулетовская и другие мульды). В течение средне-поздневизейского времени местность представляла собой холмистую равнину. Над ней возвышались сильноэродированные и расчлененные на гряды горные хребты. Со второй половины среднего визе равнина покрылась многочисленными болотами, заболачивающимися озерами, торфяниками.

Тектонические, климатические и палеогеографические условия визейского времени способствовали интенсивному химическому выветриванию пород. Это подтверждается каолинизацией зерен полевых шпатов в песчаниках, наличием пластов глин типа флинтклей, повышенным

содержанием глинозема в углях и углевмещающих породах. Каолинизированы отложения, подстилающие пласты каменных углей. Особенно глубоко этот процесс проявился в подугольных породах континентальной части разреза карагандинской свиты Карагандинского бассейна, по всему разрезу нижней половины этой свиты в Экибастузе и в некоторых других районах. Юго-восточнее Экибастуза на восточном борту Сарыкольской мульды при бурении скважин В. Ф. Долгополов отмечал пласт магнетитового песчаника среди нижне-средневизейских отложений. Магнетитовые зерна, вероятно, высвобождались в результате химического разложения основных или ультраосновных пород, принадлежавших расположенному севернее мульды интрузивному массиву.

Угли визейского возраста высокозольные. Терригенные зерна в них характеризуются слабой окатанностью и плохой сортировкой. В углевмещающих аргиллитах и песчаниках обнаружены амфиболы, апатит, анатаз, циркон, эпидот, корунд, лейкоксен, ильменит, магнетит и другие минералы, свидетельствующие о наличии второстепенных источников материала (неустойчивые минералы). Отмеченные факты указывают на то, что на территории большинства Казахстанских угленосных мульд в визейское время происходило разрушение близлежащих массивов горных пород, которые служили поставщиками терригенного, в том числе обогащенного глиноземом, материала в зоны аккумуляции, располагавшиеся, как правило, совсем близко от областей разрушения (см. фигуру). Наибольшее количество глинозема захоронялось на окраинах угленосных мульд.

ВЫВОДЫ

1. Химическое выветривание во время визейского угленакопления происходило почти во всех угленосных районах Центрального Казахстана: в Экибастузской, Богембайской, Акжарской мульдах, Тениз-Коржункульском месторождении и Карагандинском бассейне.

2. Высокое содержание глинозема в углях, вмещающих породах и породных пропластках указывает на поступление продуктов выветривания в заболоченные равнины и торфяники.

3. На продолжении пластов глин типа флинтклей, каолинизированных песчаников и каолиновых глин в сторону области размыва могут быть встречены залежи и горизонты бокситовых пород по аналогии с Тихвинским, Северо-Онежским, Тиманским, Барзасским и другими бокситоносными районами.

4. Первоочередные работы по поискам бокситов визейского возраста в Казахстане должны заключаться в прослеживании пластов пород — критериев или спутников бокситоносности в сторону источника сноса, в составлении крупномасштабных прогнозных карт для перспективных участков, в детальном опробовании и изучении всех породных прослоев, которые могут пролить свет на бокситоносность визейских угленосных толщ.

ЛИТЕРАТУРА

- Башаркевич И. Л. Распределение окиси алюминия в угольных пластах и вмещающих породах Экибастузского месторождения.— Геология и разведка, 1970, № 11.
- Долгополов В. Ф., Бахтияев Ш. Х., Казанцев О. П., Винокуров П. К. Таскольское рудопроявление диаспоровых бокситов. Разведка и охрана недр, 1971, № 9.
- Бушинский Г. И. Об условиях образования бокситов и о закономерностях размещения бокситовых месторождений.— В сб.: Закономерности размещения полезных ископаемых, т. I, М., Изд-во АН СССР, 1958.
- Бушинский Г. И. Геология бокситов. М., «Недра», 1971.
- Горецкий Ю. К. Закономерности размещения и условия образования основных типов бокситовых месторождений.— Тр. ВИМС, М., 1960, вып. 5.

КРИТИКА И ДИСКУССИИ

УДК 553.63 : 551.247

О СТАТЬЕ А. И. ОТРЕШКО «ПРОБЛЕМА ВНУТРИСОЛЯНЫХ ДЕФОРМАЦИЙ ВЕРХНЕКАМСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ» (в порядке постановки вопроса) ¹

Б. М. ГОЛУБЕВ

А. И. Отрешко в своей статье, анализируя изменение мощности «зоны дислоцированных слоев» в толще солей на площади Верхнекамского месторождения, типсометрическое положение этой зоны и стратиграфическую ее приуроченность, приходит к выводу, «что довольно разнообразная картина внутрисоляной тектоники Верхнекамского месторождения не может быть объяснена с позиций современного тектонического его строения, ... вполне очевидно, что зона дислоцированных слоев Верхнекамского месторождения калийных солей является карстовым образованием», т. е. обусловлена изгибами слоев солей при заполнении ими карстовых пустот.

Эти выводы А. И. Отрешко глубоко ошибочны.

Во-первых, упомянутый автор значительно преувеличил роль глубинных карстовых процессов в толще солей Верхнекамского месторождения.

Во-вторых, в своих выводах А. И. Отрешко опирается только на материалы скважин, пробуренных с дневной поверхности. В таком вопросе, как решение проблемы внутрисоляных деформаций, этого крайне недостаточно, так как материалы скважин не дают достаточно полных и достоверных сведений о внутрисоляной тектонике. Приведем несколько примеров.

1. Мощность «зоны дислоцированных слоев» на площади Верхнекамского месторождения, по данным А. И. Отрешко, изменяется от первых десятков сантиметров до 180 м. По скв. 99 Березниковского участка мощность этой зоны, например, он оценивает в 114 м. В действительности же, судя по геологическим материалам подземных горных выработок, вскрывших калийный горизонт и верхнюю часть подстилающей каменной соли в районе скв. 99, и результатам изучения тектур более глубоких частей разреза подстилающей каменной соли по скв. 99 М. П. Фивегом (1959), внутрисоляными деформациями здесь охвачена зона солей мощностью порядка 379 м.

2. А. И. Отрешко отмечает довольно пеструю приуроченность внутрисоляных дислокаций к стратиграфическим горизонтам, меняющуюся даже на сравнительно небольших расстояниях. Так, он приводит ряд скважин, в разрезах которых внутрисоляные осложнения установлены только в силвинитовом или только в карналлитовом горизонте. В число первых попадает, например, скв. 94, а в число вторых — скв. 88, 97, и 217. Указанные скважины находятся на шахтных полях Первого Березниковского (скв. 88, 94, 97) и Соликамского (скв. 217) рудников, где интен-

¹ Статья напечатана в сборнике «Проблемы прогноза поисков и разведки горно-химического сырья СССР». Тр. Геол. ин-та (Казань), М., «Недра», 1971.

сивно деформированы сильвинитовая и карналлитовая пачки одновременно.

В-третьих, одной из главных причин неправильных выводов А. И. Отрешко является то, что он совершенно игнорировал геологические материалы по внутрисоляным деформациям, полученные при вскрытии соляной толщи Верхнекамского месторождения подземными горными выработками. Только на основании этих материалов можно объективно судить о природе внутрисоляных деформаций.

К настоящему времени соляная толща Верхнекамского месторождения вскрыта достаточно густой сетью подземных выработок на значительных площадях в пределах ряда соляных структур месторождения: Березниковского куполовидного поднятия, Соликамской брахиантиклинали и Дурьманского прогиба, где расположены шахтные поля калийных рудников. Это обстоятельство позволило автору настоящей статьи всесторонне изучить, систематизировать и выявить особенности и закономерности внутрисоляных деформаций в зависимости от их пространственной приуроченности и литолого-петрографических особенностей соляного разреза. Что представляют собой внутрисоляные деформации Верхнекамского месторождения, каковы их особенности и закономерности, коротко рассмотрим ниже.

Внутрисоляные деформации Верхнекамского месторождения представлены почти исключительно складчатыми дислокациями, которые, как правило, характеризуются резкой дисгармоничностью, западной асимметрией, неравномерностью распространения и разномасштабностью — от мелких складочек, измеряемых сантиметрами, до сравнительно крупных с амплитудой в несколько десятков метров.

Западная асимметрия внутренней соляной складчатости заключается в том, что все складки независимо от их масштаба и положения в соляных структурах наклонены или опрокинуты на запад.

В плане складки сочетаются кулисообразно. Оси складок в общем параллельны между собой и осям соляных структур и, как и оси соляных структур, имеют субмеридиональное простираение.

Интенсивность соляной складчатости меняется в зависимости от положения в пределах соляных структур. В прогибах (например, в Дурьманском) соляные отложения в целом залегают спокойно, складчатость почти не развита. Складки начинают появляться только с приближением к соляному поднятию. При этом чем ближе к своду поднятия, тем крупнее и сложнее становятся складки внутри соляной толщи. В сводах поднятий внутрисоляные деформации наиболее напряженные: складки здесь имеют почти непрерывное распространение, характеризуются резкой асимметричностью, сложным дисгармоничным построением и осложняют почти всю соляную толщу.

Важная характерная морфологическая особенность складок, осложняющих отдельные слои или пласты солей, — сложноскладчатое строение ядер антиклиналей при линейно-слоистой текстуре соляных пород в синклиналиях. Сезонные и годовые прослои в ядрах антиклиналей, как правило, интенсивно дислоцированы в мелкие дисгармоничные и нередко сложно построенные асимметричные складки (внутрипластовая и внутрислоевая складчатость). В синклиналиях же частях складок складчатость почти не развита; годовые и сезонные прослои здесь имеют преимущественно ровные линейные ограничения.

Степень интенсивности внутрипластовой складчатости определяется размером, степенью сжатия и характером антиклинальной складки, а также мощностью пласта. Чем больше высота складки, чем она уже и асимметричнее и чем мощнее пласт, тем интенсивнее внутрипластовая складчатость в ядре складки.

Относительно различных частей складок меняются не только интенсивность складчатости годовых и сезонных прослоев, но и их мощности.

В синклиналях прослои оказываются утонченными, в антиклиналях, наоборот, наряду с общим увеличением мощности отдельных прослоев подвержены резким локальным изменениям: наблюдаются раздувы и пережимы.

Увеличение мощности годовых и сезонных прослоев и их интенсивная складчатость в ядрах антиклиналей в своей совокупности обуславливают увеличение мощности всего пласта или слоя солей в антиклинальных частях складок по сравнению со смежными синклинальными. Так, по результатам измерений в подземных горных выработках, мощности сильвинитовых пластов и слоев в антиклиналях всегда в 1,4—2,4 раза, а по отдельным складкам в 4—5 раз больше, чем в смежных синклиналях. Особенно резко изменяются в мощности карналлитовые пласты. Относительно смежных синклиналей в антиклинальных частях складок их мощности увеличены в 2—5, а иногда в 5—10 раз и больше.

Пласты солей не всегда образуют четкие синклинальные и антиклинальные складки. Нередко встречаются вытянутые гребневидные антиклинальные складки и просто локальные асимметричные раздувы. В таких раздувах, как и в ядрах антиклинальных складок, наблюдается сложная дисгармоничная внутрипластовая складчатость. Локальные гребневидные раздувы особенно характерны для карналлитовых пластов. Складчатые дислокации карналлитовых пластов к тому же сопровождаются интенсивным дроблением внутрипластовых прослоев каменной соли.

Указанные морфологические особенности складчатых деформаций внутри соляной толщи и сопутствующий им характер изменения мощностей прослоев, слоев и пластов солей не могут быть объяснены с точки зрения их формирования никаким другим механизмом складкообразования, кроме как явлением послонного течения соляных пород — их оттоком из одних участков (из-под синклиналей) и нагнетанием на другие (в ядра антиклинальных складок), представляющие собой локальные центры аккумуляции солей. Это типичные складки течения, по терминологии В. В. Бронгулеева (1959), или нагнетания, по терминологии В. В. Белоусова (1958), Ф. Лотце (Lotze, 1957) подобные складки называет складчатостью накопления.

Таким образом, проблема внутрисоляных деформаций Верхнекамского месторождения в настоящее время, можно сказать, уже решена, и нет необходимости привлекать сюда какие-то другие процессы, закрывая глаза на истинное положение вещей.

Внутрисоляные деформации Верхнекамского месторождения созданы в результате неравномерного перераспределения солей (оттока из одних участков и нагнетания на другие) при их послонном течении. Послонное течение солей на преобладающей площади Верхнекамского месторождения имело односторонне направленный характер и происходило в направлении на запад. На это однозначно указывает западная асимметрия всей внутрисоляной складчатости. Наблюдающаяся же тесная связь изменения интенсивности внутрисоляных деформаций с современным тектоническим строением месторождения свидетельствует лишь о том, что внутрисоляные деформации и соляные структуры месторождения в целом — результат единого процесса: послонного пластического перераспределения солей в послеседиментационный этап.

ЛИТЕРАТУРА

- Белоусов В. В. Типы и происхождение складчатости. — Сов. геология, 1958, № 1.
Бронгулеев В. В. К проблеме происхождения и классификации складок. — Бюл. Моск. о-ва испыт. природ. Отд. геол., 1959, т. 64, № 4.
Фивег М. П. О текстурах каменной соли Верхнекамского месторождения. — Тр. ВНИИГ, Л., 1959, вып. 35.
Lotze F. Steinsalz und Kalsalze. 1 Teil, 2 Aufl., Berlin — Nikolassee, 1957.

ХРОНИКА

ВТОРОЕ КАЗАХСТАНСКОЕ ЛИТОЛОГИЧЕСКОЕ СОВЕЩАНИЕ

Н. А. АЗЕРБАЕВ

5—7 октября 1971 г. в Алма-Ате было проведено Второе Казахстанское литологическое совещание. В нем участвовало около 200 человек — представителей научных и производственных организаций, высших учебных заведений Москвы, Ленинграда, Алматы, Новосибирска, Воронежа, Караганды, Усть-Каменогорска, Гурьева и других городов. В программу совещания было включено 37 докладов. На совещании рассматривались следующие проблемы: 1) осадочные породы и связанные с ними полезные ископаемые; 2) фациальный и формационный анализ осадочных и вулканогенно-осадочных образований, палеогеография; 3) геохимия осадочных пород, коры выветривания; 4) методы исследования осадочных пород и минералов.

В обзорном докладе П. Т. Тажибаевой, И. И. Бока (ИГН им. К. И. Сатпаева АН КазССР), Н. П. Набокова, А. Е. Суханова (МГ КазССР) «Состояние и задачи развития литологической науки в свете решения XXIV съезда КПСС» было подчеркнuto, что значительная часть минеральных ресурсов республики связана с осадочными и вулканогенно-осадочными образованиями. В Казахстане быстрыми темпами осваивается крупный фосфоритовый бассейн Каратау, разведаны и изучены месторождения родусит-асбеста. Высококачественную руду дают стране железомарганцевые месторождения Атасуйского района и бокситовые рудники Тургая.

Большую организаторскую, координационную, методическую и издательскую работу проводит в республике Казахстанское отделение Комиссии по осадочным породам. Предусмотренное директивами XXIV съезда партии дальнейшее развитие тяжелой промышленности требует непрерывного наращивания разведанных запасов минерального сырья. Существуют благоприятные предпосылки для обнаружения в Казахстане новакулитов, новых месторождений каолина. Промышленность Северного и Центрального Казахстана испытывает острую потребность в кварцитах для производства ферросплавов и в бентонитах — для железорудных окатышей. Дальнейшее развитие должно получить литологическое изучение нефтеносных и угленосных отложений, вулканогенно-осадочных месторождений железа, марганца и полиметаллов.

Н. А. Азербайев (ИГН им. К. И. Сатпаева АН КазССР) доложил о результатах детального фациального изучения геосинклинальных отложений ордовика Байконурского синклинория в юго-западном Улутау. Докладчик подробно остановился на особенностях фациального анализа геосинклинальных толщ и показал важную роль тектурного анализа, разработанного Л. Н. Ботвинкиной, для восстановления условий формирования древних геосинклинальных осадков.

В. М. Бекман, Н. Л. Габай, Л. Ф. Думлер и И. В. Орлов (ЦКГУ) на основе палеогеографических построений показали синхронность углеобразования и меденанакопления в позднем палеозое Центрального Казахстана. Установлено запаздывание в направлении с востока на запад ландшафтно-климатических изменений.

Доклад В. А. Шадринной (ИГН им. К. И. Сатпаева АН КазССР) был посвящен ритмичности рудомещающих нижнекаменноугольных вулканогенно-осадочных отложений железорудного пояса Тургая.

К. Т. Табылдиев (ИГН им. К. И. Сатпаева АН КазССР) сообщил результаты геохимических исследований фосфоритоносной формации кембрия Южного Казахстана. Установлена закономерность распределения малых элементов в различных типах пород. В фосфоритах выявлены повышенные содержания стронция, свинца и отчасти молибдена.

Доклад К. М. Муканова, В. В. Кулинича, А. Л. Дерибасовой и С. С. Солнцева (ИГН им. К. И. Сатпаева АН КазССР) был посвящен геохимии рудомещающих вулканогенно-осадочных отложений месторождения Джайрем. По ха-

рактеру распределения 14 элементов выявлены геохимические особенности месторождений Атасуйского типа.

В докладе В. Ф. Долгополова «Этапы формирования кор выветривания и бокситообразования в Центральном Казахстане» было подчеркнуто, что процессы латеритизации и образование крупных залежей бокситов могли происходить в позднем ордовике, позднем девоне, позднем триасе—ранней юре, позднем мелу и раннем палеогене.

В докладе О. А. Федоренко, А. Г. Келлера, Қ. С. Джумабаева (ЮКГУ) подробно освещены новые материалы по корам выветривания юго-восточного обрамления Сырдарьинской синеклизы. Здесь выделены доюрские, нижнемеловые и позднемеловые коры выветривания. По составу они подразделяются на маршаллитовые, каолинит-бемитовые и гидрослюдисто-каолинит-гипситовые типы. Среди них выявлено 5 рудопроявлений бокситов.

М. М. Майлибаев (ЮКНРЭ) сообщил о методике выделения погребенных рифогенных образований нижнего карбона Чуйской впадины, благоприятных для формирования залежей нефти.

Доклад Т. М. Ципенюк и Б. С. Цирельсона (ИГН им. Қ. И. Сатпаева АН ҚазССР) был посвящен литологии юрских отложений Восточного Приаралья и их перспективам на нефть и газ.

В докладе Б. У. Урумбаева (ИГН им. Қ. И. Сатпаева АН ҚазССР) рассмотрены результаты морфометрического анализа каменноугольных конгломератов Акжал-Аксоранского синклиория и показана важная роль этого вида анализа для восстановления условий накопления осадков и реконструкции палеогеографических обстановок.

Е. М. Смольянинова (ЦКГУ) говорила о важности изучения конгломератов при литолого-фациальном анализе меденосных верхнепалеозойских отложений Тенизской впадины. Оно позволило установить, что областью денудации было Сарысу-Тенизское поднятие. Приуроченность внутриформационных конгломератов к склонам антиклиналей свидетельствует о конседиментационности этих структур. Докладчик приложил новые графические формы материалов по изучению конгломератов.

О. Б. Бейсеев, Г. В. Серебряков и О. В. Эстерле доложили о новых методах исследований и приборах, разработанных в КазНИИМСе: приборе «Литолог-68М» для гранулометрического и минералогического анализов сцементированных пород, позволяющем увеличить производительность в 10—15 раз, приборе АМА-1 — автоматическом минералогическом анализаторе, установке для количественного анализа минеральных смесей по кривым дифрактометрии, термографии и ИКС.

В прениях выступили Қ. И. Александров, Н. А. Азербайев, Г. И. Бушинский, Е. С. Ерофеев, Б. М. Михайлов, А. А. Рожнов, О. А. Федоренко и др. К открытию совещания в виде сборника были выпущены тезисы докладов.

Второе Казахстанское литологическое совещание продемонстрировало возросшую роль литологии и осадочных полезных ископаемых в республике и приняло развернутое решение, направленное на дальнейшее развитие литологической науки в Казахстане.

Утвержден новый состав Казахстанской комиссии по осадочным породам.

Институт геологических наук
Алма-Ата

Дата поступления
2.II.1972

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ:

Г. И. БУШИНСКИЙ (главный редактор), Ё. А. ГОЛОВИН, Т. Н. ДАВЫДОВА,
Г. А. КАЛЕДА, А. Г. КОССОВСКАЯ, Г. Ф. КРАШЕНИННИКОВ, А. П. ЛИСИЦЫН,
О. И. ЛУНЕВА, Б. М. МИХАЙЛОВ, А. Б. РОНОВ, А. С. СОКОЛОВ, В. А. ТЕНЯКОВ,
П. П. ТИМОФЕЕВ, И. В. ХВОРОВА, В. Н. ХОЛОДОВ (зам. главного редактора),
В. С. ЯБЛОКОВ

EDITORIAL BOARD:

G. I. BUSHINSKY (Chief Editor), E. A. GOLOVIN, T. N. DAVYDOVA,
G. A. KALEDA, A. G. KOSSOVSKAJA, G. F. KRASHENINNIKOV, A. P. LISITZIN,
O. I. LUNEVA, B. M. MICHAILOV, A. B. RONOV, A. S. SOKOLOV, V. A. TENJAKOV,
P. P. TIMOFEEV, I. V. KHVOROVA, V. N. KHOLODOV, (Assistant Editor-in-chief),
V. S. YABLOKOV

Адрес редакции:

109017 Москва, Ж-17, Пыжевский пер., 7, ГИН АН СССР

Технический редактор *Е. И. Гришина*

Сдано в набор 1/II-1973 г. Т-04822 Подписано к печати 6/IV-1973 г. Тираж 1390 экз.
Зак. 5372 Формат бумаги 70×108¹/₁₆. Бум. л. 5¹/₂ Усл. печ. л. 15,4+1 вкл. Уч.-изд. листов 16,9

2-я типография издательства «Наука». Москва, Шубинский пер., 10

ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»**Готовятся к печати книги:**

Дистанов Э. Г., Ковалев К. Р. ТЕКСТУРЫ И СТРУКТУРЫ ГИДРО-ТЕРМАЛЬНО-ОСАДОЧНЫХ КОЛЧЕДАННО-ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ РУД ОЗЕРНОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ. 16 л. 1 р. 70 к.

В книге дана характеристика особенностей текстур и структур руд вулканогенно-осадочных колчеданно-полиметаллических месторождений, сформировавшихся в процессе подводной поствулканической гидротермальной деятельности. На примере Озерного месторождения иллюстрируются особенности процесса гидротермально-осадочного рудообразования и форм проявления гидротермального, дислокационного и контактового метаморфизма руд.

Книга рассчитана на специалистов в области рудообразования, литологии и практической геологии.

МИНЕРАЛОГИЯ И ГЕОХИМИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ ФОРМИРОВАНИЯ КОР ВЫВЕТРИВАНИЯ. 8 л. 80 к.

Сборник посвящен минералогии и физико-химическим условиям формирования глинистых минералов в различных профилях выветривания. Дается детальная характеристика продуктов гипергенного преобразования кристаллических и терригенно-эффузивных пород в Тункинской впадине, рассматривается состав и строение коры выветривания на траппах, подробно освещаются вопросы минералогии глинистых ассоциаций в четвертичных отложениях района Усть-Илимского водохранилища.

Сборник представляет интерес для широкого круга литологов и минералогов.

Для получения книг почтой заказы просим направлять по адресу:

117463 МОСКВА, В-463, Мичуринский проспект, 12, магазин «Книга-почтой» Центральной конторы «Академкнига»;

197110 ЛЕНИНГРАД, П-110, Петрозаводская ул., 7, магазин «Книга-почтой» Северо-Западной конторы «Академкнига» или в ближайшие магазины «Академкнига».

АДРЕСА МАГАЗИНОВ «АКАДЕМКНИГА»:

480391 Алма-Ата, ул. Фурманова, 91/97; 370005 Баку, ул. Джапаридзе, 13; 320005 Днепропетровск, проспект Гагарина, 24; 734001 Душанбе, проспект Ленина, 95; 664033 Иркутск, 33, ул. Лермонтова, 303; 252030 Киев, ул. Ленина, 42; 277012 Кишинев, ул. Пушкина, 31; 443002 Куйбышев, проспект Ленина, 2; 192104 Ленинград, Д-120, Литейный проспект, 57; 199164 Ленинград, Менделеевская линия, 1; 199004 Ленинград, 9 линия, 16; 103009 Москва, ул. Горького, 8; 117312 Москва, ул. Вавилова, 55/7; 630090 Новосибирск, Академгородок, Морской проспект, 22; 630076 Новосибирск, 91, Красный проспект, 51; 620151 Свердловск, ул. Мамина-Сибиряка, 137; 700029 Ташкент, Л-29, ул. Ленина, 73; 700100 Ташкент, ул. Шота Руставели, 43; 634050 Томск, наб. реки Ушайки, 18; 450075 Уфа, Коммунистическая ул., 49; 450075 Уфа, проспект Октября, 129; 720001 Фрунзе, бульвар Дзержинского, 42; 310003 Харьков, Уфимский пер., 4/6.

**ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»**