

ISSN 0024-497X ИЗДАТЕЛЬСТВО • НАУКА •

ЛИТОЛОГИЯ И ПОЛЕЗНЫЕ ИСКОПАЕМЫЕ



ЛИТОЛОГИЯ И ПОЛЕЗНЫЕ ИСКОПАЕМЫЕ

~

АКАДЕМИЯ НАУК СССР МИНИСТЕРСТВО ГЕОЛОГИИ СССР

ЖУРНАЛ ОСНОВАН В 1963 ГОДУ Выходит 6 раз в год Москва

НОЯБРЬ-ДЕКАБРЬ

1989

СОДЕРЖАНИЕ

Семихатов М.А., Горохов И.М., Кутявин Э.П., Друбецкой Е.Р., Ципурский С.И., Яковле- ва О.В., Ивановская Т.А., Мельников Н.Н., Турченко Т.Л. Анализ возможностей оса-	
дочных геохронометров на примере тоттинской свиты рифея Восточной Сибири	3
Ершова Е.В., Робертус Ю.В., Писаренко В.М., Афоничкина Е.П. О природе высокоглино-	
земистых минералов в палеозойских образованиях Горного Алтая	19、
Кизильштейн Л.Я., Перетятько А.Г., Гофен Г.И. Новые данные о распределении элемен-	
тов-примесей между компонентами угольного вещества	29、
Шмариович Е.М., Максимова М.Ф., Бровин К.Г., Полупанова Л.И. Поведение иттрия и	
лантаноидов в пластово-инфильтрационном рудообразующем процессе	39
Кунин Н.Я., Косова С.С., Блохина Г.Ю. Сейсмостратиграфический анализ осадочного	
чехла Восточного Предкавказья	54 ,
Сергеева Г.И., Тихомиров В.В. Газообразование при генерации метана в условиях водо-	
насыщенных осадков элизионных нефтегазоносных бассейнов	69 🔹
Сафронов В.Т. Геохимия высокоуглеродистых пород нижнего протерозоя Балтийского	
щита (Северо-Карельская синклинальная зона)	80 #
Аполлонов В.Н. Условия формирования калийных месторождений хлоридного и хло-	
ридно-сульфатного типов	92 、
Гептнер А.Р., Петрова В.В. Апофиллит и гиролит – индикаторы низкотемпературной	
стадии гидротермального изменения базальтоидов	100 4
Батулин С.Г. О методологии исследования ураноносности пластовой воды	116 、

Краткие сообщения

Флёров Г.М. Закономерности изменения разнофациальных конкреционных комплексов		
пермских отложений Печорского бассейна	124	١.
Давиденко Н.М., Леонов А.М., Урицкий Ю.Ф. О природе ограненных галек криолито-		
зоны	131	

Методика

Кац М.Я., Столяр С.В. Реперы для исследования плотности минералов осадочных	
пород	137 •
Содержание журнала за 1989 г.	140 \

© Отделение геологии, геофизики, геохимии и горных наук Президиума АН СССР, Министерство геологии СССР, 1989 г.

LITHOLOGY and MINERAL RESOURCES

ACADEMY OF SCIENCES OF THE USSR MINISTRY OF GEOLOGY OF THE USSR

NOVEMBER-DECEMBER

1989

.

CONTENTS

~
3
9
9
-
0
4
9
2
U
2
0
6

In Brief

Flyorov G.M. Alteration of heterofacial complexes of nodules in Permian deposits of the	
Pechora basin	124
Davidenko N.M., Leonov A.M., Uritsky Yu.F. On the nature of faceted pebbles of a cryolitho-	
zone	131

Methods

Kats M.Ya., Stolyar S.V. Datum for the investigation of minerals density in sedimentary rocks	137
The Contents of the Journal for 1989	140

УДК 550.93:551.72(571.5)

© 1989

Семихатов М.А., Горохов И.М., Кутявин Э.П., Друбецкой Е.Р., Ципурский С.И., Яковлева О.В., Ивановская Т.А., Мельников Н.Н., Турченко Т.Л.

АНАЛИЗ ВОЗМОЖНОСТЕЙ ОСАДОЧНЫХ ГЕОХРОНОМЕТРОВ НА ПРИМЕРЕ ТОТТИНСКИЙ СВИТЫ РИФЕЯ ВОСТОЧНОЙ СИБИРИ

В статье рассмотрены результаты комплексных минералогических и изотопигеохронологических (Rb-Sr, K-Ar) исследований различных осадочных геохронометров тоттинской свиты рифея Восточной Сибири (Учуро-Майский район) и оценены возможности этих геохронометров. Показано, что реальным возрастным смыслом обладают лишь датировки глобулярных слоистых силикатов глауконит-иллитового состава. Валовые пробы аргиллитов и тонкие фракции дисперсных минералов (<5, <3, <1 мкм) не несут какой-либо геологической информации в связи с их минералого-генетической неоднородностью.

Обычными геохронометрами, используемыми в изотопном датировании осадочных отложений, являются глобулярные диоктаэдрические 2:1 слоистые силикаты (минералы глауконит-иллитового состава) и тонкие (< 1 мкм) фракции дисперсных глинистых минералов; в некоторых случаях применяются валовые пробы глинистых пород. Эти объекты в силу своего химического состава допускают использование как Rb-Sr-, так и К-Аг-методов, а достаточно обычные случаи их сонахождения в разрезах позволяют датировать одно и то же литостратиграфическое подразделение по различным геохронометрам. К сожалению, в практике изотопного датирования докембрийских отложений исследователи обычно останавливаются на каком-то одном из них, применяют при этом только Rb-Sr-, либо только К-Аг-метод и чрезвычайно редко проводят литологическое и структурно-кристаллохимическое изучение использованных геохронометров. Противоположные примеры в литературе единичны.

В предлагаемой статье излагаются результаты применения Rb-Sr- и K-Arметодов изотопного датирования к минералогически изученным объектам – к глобулярным слоистым силикатам, различным размерным фракциям глинистых минералов и валовым пробам аргиллитов тоттинской свиты рифея Восточной Сибири (Учуро-Майский район) – и оцениваются возможности этих геохронометров.

Тоттинская свита представляет собой базальную песчано-глинистую часть керпыльской серии – наиболее широко распространенного члена рифейского разреза Учуро-Майского района. Состав и строение ее описаны в монографии [13]. В схемах разных авторов в зависимости от применяемых критериев корреляции с уральским стратотипом рифея тоттинская свита помещается или в верхнюю часть среднего рифея, или в основание верхнего рифея (обсуждение и библиографию см. [2, 13, 16]). В этой связи надо подчеркнуть два момента. Во-первых, в основании лахандинской серии, налегающей на керпыльские отложения, появляется характерный комплекс органостенных микрофоссилий, со всех точек эрения сравнимый с появляющимся в базальных горизонтах типа верхнего рифея – каратавской серии Урала – и в их аналогах в Приуралье [2, 21]. Во-вторых, именно в нижнелахандинских отложениях фиксируются первые типичные верхнерифейские формы строматолитов, присутствующие здесь среди преобладающих более

1*

древних таксонов [13, 18]. Эти палеонтологические данные в сочетании с приводимыми ниже максимальными значениями изотопного возраста осадочных геохронометров и определяют отнесение лахандинской серии к нижней части верхнего рифея, а керпыльской — к верхним горизонтам среднего рифея.

Данные об изотопном возрасте рассматриваемых отложений довольно ограничены. К-Аг-патировки минералогически не изученных глобулярных слоистых силикатов ("глауконитов") из тоттинской свиты в среднем течении р. Маи лежат в пределах 1136-1020 млн. лет, в целом убывая вверх по разрезу свиты [9]. С этими значениями совпадают К-Аг-возрасты АІ-глауконитов из вероятных аналогов свиты в Мокуйской параметрической скважине, равные 1115 и 1120 млн. лет [8], тогда как модельные Rb-Sr-датировки гидрослюд Аl-глауконитового и иллитового состава из естественных выходов свиты в бассейнах рек Большой Аим и Учур значительно меньше приведенных величин и составляют 803-866 млн. лет. К-Аг-датировка одного из этих минералов составляет 861 млн. лет [14]. Известные в литературе [3] определения свинцово-изохронного возраста валовых проб доломитов верхней части керпыльской серии (ципандинской свиты) не могут быть оценены из-за отсутствия в литературе соответствующих аналитических данных. Что же касается лахандинской серии, то для нее по минералогически не изученным "глауконитам" помимо значительно омоложенных и недостоверных данных (обзор см. [13]) известно значение 865 млн. лет, относящееся к самой верхней части серии. На основании изложенного можно считать, что минимальный предел изотопного возраста тоттинской свиты близок к 1000 млн. лет.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Образцы для определения изотопного возраста были взяты из западных, наплитных разрезов тоттинской свиты. Эти разрезы расположены на северной периклинали одной из положительных структур Учуро-Майской плиты — Омнинского поднятия, в нижнем течении р. Большой Аим и верхнем течении р. Аим [13, 14], а также на значительном удалении от названного поднятия, в бассейне среднего течения р. Алдан, в Мокуйской параметрической скважине [8].

В низовьях р. Большой Аим терригенная тоттинская свита залегает на дорифейском кристаллическом фундаменте и трансгрессивно перекрывается юдомской серией вендского возраста. Непосредственно к западу и северо-западу от района отбора проб в предъюдомском срезе появляются более молодые члены рифейского разреза, суммарная мощность которых не превосходит 1,2–1,4 км. С учетом этой величины, а также мощностей самой тоттинской свиты, юдомских и развитых в окрестностях более молодых отложений можно считать, что нижние горизонты тоттинской свиты бассейна р. Аим, в которых содержатся проанализированные образцы, никогда не погружались более чем на 2,5–3 км.

В Мокуйской скважине датированные образцы взяты из песчано-глинистой толщи, которая залегает на аналогах нижнерифейской учурской серии и перекрывается верхними двумя свитами керпыльской серии; на последних с региональным размывом залегают юдомские толщи. В современной структуре эти образцы находятся на глубине 2013–2035 м [8]. Анализ регионально-геологических данных позволяет считать, что максимальная глубина их погружения вряд ли сильно превышала указанную величину. Как бы там ни было, степень вторичных изменений пород, заключающих датированные минералы, и в бассейне Большого Аима, и в Мокуйской скважине, судя по петрографическим и структурно-кристаллохимическим данным, не выходит за пределы глубинного катагенеза [6, 8].

Содержания Rb и Sr в датированных объектах определялись методом изотопного разбавления после растворения образцов и ионообменного выделения этих элементов [1]. Измерения изотопного состава Rb и Sr проводились на массспектрометре МИ-1201. Изотопное отношение ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr в межлабораторном стандарте Эймер и Аменд в период работы над рассматриваемым материалом оценивались в 0,7082±0,0007. Аналитическая погрешность определения отношения 87 Rb/ 86 Sr в геологических образцах составляла ±1%, отношения 87 Sr/ 86 Sr – 0,1–0,2%. Для определения параметров изохрон и средних квадратов взвешенных отклонений (СКВО) использовался модифицированный метод Макинтайра и др. [26]. При этом предполагалось постоянство относительной погрешности отношения 87 Sr/ 86 Sr и применялся способ вычисления параметров прямой линии, предложенный Дж. Уильямсоном [19, 30].

Содержания К определялись методом пламенной фотометрии с погрешностью $\pm 1,5\%$; содержания Ar – методом изотопного разбавления с индикатором ³⁸ Ar. Для изотопного анализа Ar применяли масс-спектрометр МИ-1330 с автоматизированной системой управления и обработки информации [5]. Образцы не подвергали предварительной температурной тренировке. Калибровку индикатора проводили по стандартному биотиту A-70. Погрешность измерения отношения ⁴⁰ Ar/³⁸ Ar составляла $\pm 0,1\%$, а ⁴⁰ Ar/³⁶ Ar $\pm 1-2\%$. Воспроизводимость определения содержания Ar оценивалась в $\pm 1,5\%$. Все значения погрешностей в данной работе даны на уровне $\pm 1\sigma$. Приводимые изотопные датировки (как вновь полученные, так и ранее опубликованные) рассчитаны с использованием констант, рекомендованных Международной подкомиссией по геохронологии в 1976 г.

Изотопно-геохронологические данные получены для глобулярных слоистых силикатов глауконит-иллитового состава, для разных размерных фракций тон-кодисперсных глинистых минералов и валовых проб аргиллитов.

Глобулярные слоистые силикаты. Использованные для изотопного датирования глобулярные слоистые силикаты бассейна р. Аим отобраны из песчаников и алевролитов нижней (обр. 44/3, 40/7, 314Д, 43/4 и 40/10) и средней (обр. 49/1) частей тоттинской свиты, соответственно из второй и четвертой ее толщ, описанных в работе [13]. Эти глобулы представлены гидрослюдой иллитового (обр. 40/10) и Аl-глауконитового состава (обр. 40/7, 43/4, 44/3, 49/1, 314Д). Иллитовой гидрослюде свойственна достаточно высокая степень окристаллизованности (политип 1*M*) при относительно низких содержаниях К (4,21%), а Al-глауконитовые гидрослюды обладают как хорошей трехмерной упорядоченностью (обр. 44/3, 49/1), так и некоторым структурным разупорядочением (политип 1M-1Md, обр. 40/7, 43/4, 314Д) при более высоких концентрациях К (5,26-5,55%). Содержание разбухающих слоев у всех рассматриваемых гидрослюд примерно одинаковое (15-20%). Глобулы в обр. 40/7 и 40/10 несколько деформированы, в обр. 314Д кальцитизированы, а в обр. 44/3 хлоритизированы. Датированные минералы из аналогов тоттинской свиты в Мокуйской скважине (обр. 19, 23) представлены слюдой АІ-глауконитового состава политипа 1М, обладающей высоким (7,12%) содержанием К. Сложенным ею глобулам свойственны незначительная деформация и присутствие в виде следов хлорита [8]. Структурно-кристаллохимическая характеристика названных тоттинских минералов приведена в работах [7, 17].

Мессбауэровские спектры глобулярных слюд и гидрослюд тоттинской свиты наряду с общей заметной вариабельностью обнаруживают характерные различия в форме и интенсивности сигнала поглощения от Fe²⁺-ионов. Интегральная интенсивность этого сигнала для обр. 23 значительно превышает таковую для всех прочих исследованных образцов. В спектрах последних полоса поглощения от ионов Fe²⁺ значительно ослаблена, размыта вдоль линии фона и вместо отчетливого пика на спектре вырождается в "плечо" (фиг. 1).

По данным мессбауэровских спектров было вычислено отношение Fe^{2+}/Fe^{3+} для каждого проанализированного образца. Оказалось, что это отношение для обр. 23 равно 1,50 и значительно превышает значения того же отношения для прочих образцов, лежащие в пределах 0,51–0,28 (табл. 1). Следует отметить, что величина отношения Fe^{2+}/Fe^{3+} , вычисленная по мессбауэровским данным, значительно увеличена по сравнению со значением, рассчитанным для того же образца на основании данных "мокрой" химии, что связано с окислением иона Fe^{2+} в ходе



Фиг. 1. Мессбауэровские спектры глобулярных слоистых силикатов из тоттинской свиты *а* – слюда Аl-глауконитового состава из Мокуйской скважины (обр. 23); *б* – гидрослюда Аl-глауконитового состава из бассейна р. Большой Аим (обр. 314Д)

химического анализа. Поэтому при определении степени окисленности железа в глобулярных слоистых силикатах следует опираться либо на данные мессбауэровской спектроскопии, либо на такие методы химического анализа, которые не допускают окисления Fe²⁺-ионов.

Rb-Sr- и K-Ar-аналитические данные для глобулярных минералов приведены в табл. 2 и 3. На Rb-Sr-эволюционной диаграмме точки минералов, за исключением обр. 49/1, который стратиграфически и географически удален от остальных проанализированных образцов, располагаются вдоль аппроксимирующей прямой линии. Ее наклон соответствует возрасту 858±11 млн. лет при первичном отношении ⁸⁷ Sr/⁸⁶ Sr 0,711±0,006 и СКВО 3,58 (модель 2 Макинтайра и др.). Большая погрешность определения первичного отношения является следствием высоких Rb-Sr-отношений в изученных минералах. Включение в расчет точки кальцита, выделенного из цемента песчаников обр. 314Д, приводит к изохроне с возрастом 864±4 млн. лет, первичным отношением ⁸⁷ Sr/⁸⁶ Sr 0,7083±0,0007 и СКВО 2,72 (фиг. 2). К-Аг-датировки Аl-глауконитов обр. 43/4 и 40/7 близки к значению Rb-Sr-возраста и составляют соответственно 861 млн. лет [14] и 810 млн. лет (см. табл. 3). Модельный Rb-Sr-возраст Al-глауконита обр. 49/1

	Fe ²	*/Fe ³⁺
Номер образца	A	Б
23	1,50	, 0,47
43/4	0,28	0,10
314Д	0,51	0,19
40/7	0,35	0,23
40/10	0,30	

Отношение Fe²⁺/Fe³⁺ в исследованных образцах глобулярных слоистых силикатов по данным мессбауэровской спектроскопни (А) и метода "мокрой" химии (Б)

Таблица 2

Rb-SI-аналитические данные для минералов

Номер образца	Состав минерала	Rb, мкг/г	St _{oбщ} , мкг/г	⁸⁷ Rb/ ⁸⁶ Sr	⁸ ⁷ Sr/ ^{8 6} Sr
40/7	АІ-глауконит	313	13,3	74,05	1,6078
40/10	Иллит	178	30,5	17,23	0,9168
43/4	Аі-глауконит	270	14,1	59,55	1,4441
44/3	"	195*	26,1*	22,15*	0,9863*
49/1	**	246*	6,69*	121,5*	2,1347*
314Д	**	282	15,3	57,00	1,4142
314Д	Кальцит	6,83	80,0	0,2470	0,7113

*Среднее из двух анализов.

Таблица З

К-Ал-аналитические данные для глобул АІ-глауконитового состава и тонких фракций дисперсных глинистых минералов

.

Номер образца	Размер час- тиц, мкм	К, %	40 Ar, HT/r	К–Аг-воз- раст, млн.лет
	гидрослюда Al-а	глауконитового (а Состава	1
40/7	200-315	5,80	412	810
	Тонкие фракци	и глинистых мин	ералов	
40/2a	< 5	3,08	300	1035
· · · · ·	< 3	3,08	270	955
	< 2	3,00	252	930
	< 1	2,85	247	950
40/5	< 5	3,48	338	1035
·	< 3	3,58	330	995
	< 2	3,84	330	945
	< 1	3,89	329	935
43/3	< 5	3,40*	339	1055
·	< 3	3,47	319	995
	< 2	3,54	325	990
	< 1	3,57	313	955

Среднее из двух внализов.





Фиг. 2. Эволюционная Rb-Sr-диаграмма для глобулярных минералов глауконит-иллитового ряда Точки анализов: 1 – глобулярных

минералов; 2 - калышта из цемента песчаников (обр. 314Д)

Фиг. 3. Дифрактограммы ориентированных препаратов фракции < 1 мкм тонкодисперсных минералов тоттинской свиты, обр. 40/2:

1 - в природном состоянии; 2 - насыщенных этилентликолем; 3 – прокаленных при 550° C

при первичном отношении ⁸⁷ Sr/⁸⁶ Sr, равном 0,7083, составляет 822 млн. лет. К интерпретации геологического значения полученных датировок мы обратимся ниже.

Тонкие фракции глинистых минералов и валовые пробы аргиллитов. Для выделения размерных фракций тонкодисперсных глинистых минералов были использованы образцы аргиллитов и глинистых алевролитов (обр. 40/2а, 40/26, 40/2, 40/5, 41/2 и 43/3), которые отобраны из небольшой по мощности (25-28 м) пачки чередования названных пород и очень редких песчаников. Эта пачка, обнаженная по р. Большой Аим в районе устья р. Омни, залегает вблизи основания тоттинской свиты и перекрывается подобной, но несколько более песчанистой пачкой, из нижних 19 м которой отобраны образцы, содержащие рассмотренные ранее глобулярные гидрослюды иллитового и Al-глауконитового состава. Из каждого взятого образца глинистых алевролитов и аргиллитов были выделены фракции < 1 мкм, а из обр. 40/2a, 40/5 и 43/3, кроме того, и фракции < 5, < 3 и < 2 мкм. Все фракции изучались рентгеновским методом, а наиболее мелкие и электронографическим.

Рентгеновский фазовый анализ свидетельствует о том, что в обр. 40/5 и 43/3 во фракции < 1 мкм основной компонентой является гидрослюда, в то время как в обр. 40/2, 40/2а и 40/26 наблюдается примерно равное содержание гидрослюды и каолинитового минерала, а в обр. 41/2 концентрация каолинита состав-

Параметры элемента	рных ячеек слюды и з	хлорита (фракция	< 1 мкм)
--------------------	----------------------	------------------	----------

Heree of some	, Слюда					Хло рит
помер образца	a	Ь	с	β, градус по		
		Å			политип	<i>b</i> , A
، ~40/2a*	5,21	9,02	_	· - ·	1 <i>Md</i> + 2 <i>M</i> ,	9,30
40/26*	5,21	9,03	_	_	$1Md + 2M_1$	9,30
40/2*	5,21	9,02	_	-	$1Md + 2M_1$	9,22
40/5*	5,22	9,04	_	-	1Md + 2M	9,25
41/2*	5,21	9,03	_	_	1Md + 2M	9,24
43/3	5,20	9,00	10,16	101,1	1 <i>M</i> .	-
	5,20	9,00	20,04	96,0	2 <i>M</i> ₁	-

*Параметры элементарной ячейки слюд политипа $2M_1$ не рассчитаны из-за слабой интенсивности рефлексов hkl на ЭКТ, а те же параметры слюд политипа 1Md не определены из-за значительного размывания рефлексов nkl с $k \neq 3n$.

ляет ~ 10–15%. Следует отметить, что частицы гидрослюд во всех образцах содержат малое количество (< 10%) когерентно рассеивающих 2:1 слоев (тонкие кристаллы), причем примерно 15–20% из них разбухают. Об этом свидетельствуют значения межплоскостного расстояния d (001), полученные на рентгенограммах ориентированных препаратов. Так, для обр. 40/2 в природном состоянии значение d (001) составляет 10,26 Å, после насыщения этиленгликолем уменьшается до 10,12 Å, а после прокаливания при 550°C в течение 2 ч d (001) составляет 10,16 Å (фиг. 3). В качестве примесей в рассматриваемых образцах диагностируется кварц, иногда хлорит и полевой шпат. Последний характерен для относительно более крупных фракций и лишь в обр. 40/5 он фиксируется во всех изученных фракциях.

Электронографический анализ фракции <1 мкм показал следующее (табл. 4). Параметр элементарной ячейки *b* исследованных слюдистых минералов колеблется от 9,00 до 9,04 Å. Среди этих минералов, опираясь на величину данного параметра, по составу можно условно выделить иллитовые (*b* 9,00–9,02 Å) и Feиллитовые или Al-глауконитовые (*b* 9,03–9,04 Å) разности¹.

Слюдистые минералы в рассматриваемой фракции обр. 40/2, 40/2a, 40/26, 40/5 и 41/2 представлены главным образом плохо окристаллизованной диоктаэдрической слюдой политипа 1Md, а в обр. 43/3 – достаточно хорошо упорядоченной разностью политипа 1M. Наряду с этим во всех образцах диагностируется примесь слюды политипа $2M_1$, наибольшее содержание и наилучшая окристаллизованность которой отмечена в обр. 43/3. Значительно меньше слюды $2M_1$ фиксируется в обр. 40/26, 40/5 и 41/2, а в обр. 40/2a и 40/2 она отмечается в виде следов. Хлорит, составляющий не более 10% рассматриваемых фракций, плохо окристаллизован и несколько различен по составу (b 9,22–9,30 Å). В трех образцах (41/2, 40/2, 40/26) отмечен каолинит.

Rb-Sr- и K-Ar-аналитические данные для глинистых фракций приведены в табл. 3 и 5. На Rb-Sr-эволюционной диаграмме (фиг. 4, *a*) фигуративные точки

¹ Термин *иллит* для тонкодисперсных слюдистых минералов употребляется авторами условно, так как присутствие во фракциях наряду со слюдистыми компонентами различных примесей (хлорита, кварца, полевых шпатов) не позволяет рассчитать их кристаллохимические формулы. Напомним, что согласно решению номенклатурного комитета [22], под термином *иллит* понимается собственно слюда, а не гидрослюда, как это было принято в советской литературе.



Фиг. 4. Эволюционная Rb-Si-диаграмма для тонкодисперсных минералов фракции < 1 мкм (а) и для валовых проб аргиллитов (б)

фракций < 1 мкм расположились вдоль эрохроны (модель 3 Макинтайра и др.), наклон которой отвечает возрасту 870±65 млн. лет при первичном отношении ⁸⁷ Sr/⁸⁶ Sr 0,721±0,006 и СКВО 17,2. В отличие от этого K-Ar-датировки тех же фракций обр. 40/2a, 40/5 и 43/3 равны соответственно 950, 935 и 955 млн. лет. Более крупные размерные фракции этих образцов (< 2, < 3 и < 5 мкм) показывают закономерный рост кажущихся K-Ar-возрастов с увеличением размера частиц (см. табл. 3). При общей близости качественного минерального состава этих фракций во фракции < 5 мкм в обр. 40/5 и 43/3 появляется примесь полевых шпатов.

Аргиллиты тоттинской свиты, вовлеченные в Rb-Sr-анализ, переслаиваются с рассмотренными ранее породами нижней части свиты (обр. 314, 315, 316) или происходят из более высоких ее горизонтов (обр. 87, 321, 323). Фигуратив-

Таблица 5

Varian afranna	Rb	Sr _{общ}	\$7 D5 /\$6 C-	\$70,1860-	
помер ооразца	мкг/г			Sr/**Sr	
	י <i>י</i> ק	ракции < 1 мкм	1	2	
40/2a	160	104	4,478	0,7711	
40/26	162	104	4,573	0,7795	
40/2	168	121	4,056	0,7713	
40/5	209	64,6	9,493	0,8362	
41/2	168	75,8	6,463	0,8076	
43/3	181	66,3	7,968	0,8199	
	Валови	не пробы аргилли	108		
87	183	75,7	7,071	0,8069	
314	133*	94,4*	4,109*	0,7823*	
315	158	80,9	5,699	0,7998	
316	128	107	3,481	0,7688	
321	189	75,5	7,343	0,8231	
323	151	85,5	5,136	0,7837	

Rb–	Sr-	аналитические	данные	для	ГЛИНИСТЫХ	мнне	ралов	Ħ	ποτ	юд

*Среднее из двух анализов.

ные точки валовых проб этих аргиллитов обнаруживают заметный разброс на Rb-Sr-эволюционной диаграмме (см. фиг. 4, б). Наклон аппроксимирующей эрохроны (модель 2 Макинтайра и др.) отвечает возрасту 840±120 млн. лет при первичном отношении ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr 0,729±0,009 и СКВО 14,1.

ИНТЕРПРЕТАЦИЯ ПОЛУЧЕННЫХ ДАННЫХ

Вычисленные графическим методом Rb-Sг-датировки для трех различных геохронометров тоттинской свиты – глобулярных слоистых силикатов, глинистых минералов с размером частиц < 1 мкм и валовых проб аргиллитов (соответственно 864±4, 870±65 и 840±120 млн. лет) – в пределах погрешности совпадают между собой. Что же касается кажущихся К-Аг-возрастов глинистых фракций, то все они, в том числе полученные для фракций < 1 мкм (930-955 млн. лет), превышают Rb-Sг-эрохронную датировку той же фракции.

Все полученные Rb—Sr-определения по своему значению лежат далеко за минимальным возрастным пределом тоттинской свиты. Это утверждение остается справедливым, даже если принять точку зрения сторонников верхнерифейского возраста свиты, так как датировки порядка 840—870 млн. лет отвечают времени отложения средних горизонтов верхнего рифея, а палеонтологические и стратиграфические данные исключают отнесение тоттинской свиты к столь высоким уровням разреза. Следовательно, встает вопрос о том, имеют ли геологический смысл полученные Rb—Sr- и K—Ar-данные, а если имеют, то какой.

Приведенные выше результаты изучения мессбауэровских спектров глобулярных слоистых силикатов, взятых в естественных обнажениях тоттинской свиты, дают основания полагать, что эти минералы претерпели в своей постседиментационной истории значительные химические и, возможно, структурные преобразования. Об этом свидетельствуют в первую очередь низкие значения отношения Fe^{2+}/Fe^{3+} в Al-глауконитах обр. 40/7, 40/10, 43/4 и 314Д. Кроме того, для спектров этих минералов характерно размывание сигнала поглощения от Fe^{2+} . ионов вдоль линии фона с возникновением характерного "плеча". Накопленные эмпирические данные показывают, что такими особенностями обладают мессбауэровские спектры тех разностей глобулярных слоистых силикатов, изотопногеохронологические системы которых нарушены в результате наложенных воздействий [14, 20].

В свете сказанного значение изохронного Rb—Sr-возраста 864±4 млн. лет, полученное для тоттинских глобулярных гидрослюд иллитового и Al-глауконитового состава, следует рассматривать как оценку времени вторичных преобразований этих минералов.

Положение точки кальцита образца 314Д на той же изохроне не противоречит такой интерпретации. Данный кальцит, как видно в шлифах, представлен крупнокристаллической разностью и является вторичным образованием. Он замещает более ранний гидрослюдистый и регенерационный кварцевый цемент и корродирует глобули Al-глауконита обр. 314Д, точка которого также лежит на изохроне с возрастом 864 ± 4 млн. лет. Поэтому можно думать, что первичное отношение 87 Sr / 86 Sr , равное 0,7083±0,0007 и определяемое главным образом положением фигуративной точки кальцита, характеризует изотопный состав Sr в той среде, в которой происходили изменения тоттинских глобулярных минералов. Подтверждением этого предположения служит тот факт, что измеренное отношение 87 Sr / 86 Sr в карбонатных породах малгинской свиты, налегающей на тоттинскую, значимо отличается от только что приведенного и составляет в двух образцах 0,7057 и 0,7062.

Важно напомнить, что глобули Al-глауконита из аналогов тоттинской свиты в Мокуйской скважине (обр. 23) имеют высокое отношение Fe²⁺/Fe³⁺ и по этому параметру подобны прочим изученным нами глобулярным слоистым силикатам других регионов, показавшим стратиграфически значимый изотопный возраст. Поэтому можно считать, что датировки 1115–1120 млн. лет, полученные К-Аг-методом по упомянутым минералам в Мокуйской скважине [8] для обр. 19 и 23, отражают время формирования вмещающих отложений².

При анализе Rb-Sr-данных, полученных для тонких фракций глинистых минералов тоттинской свиты (см. рис. 4, а, табл. 5), бросается в глаза высокое значение отношения ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr, отвечающее точке пересечения соответствующей эрохроны с осью ординат (0,721±0,006). Это значение (даже с учетом большой погрешности его определения) значительно выше первичного отношения в глобулярных слоистых силикатах (0,7083±0,0007). Отсюда следует, что фракции < 1 мкм несут существенную добавку радиогенного ⁸⁷ Sr по сравнению с глобулярными минералами. Эта добавка может быть обусловлена тремя причинами: 1) изотопным обменом между глинистыми минералами и подземными водами, содержащими Sr с высоким отношением ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr за счет вымывания радиогенного ⁸⁷ Sr из выветривающихся древних сиалических пород; 2) накоплением радиогенного⁸⁷Sr в глинистых минералах за период времени, прошедший между этапом формирования тоттинских осадков (около 1100 млн. лет назад) и наложенным воздействием с возрастом около 860 млн. лет, и перераспределением этого изотопа в результате упомянутого воздействия; 3) наследованием обломочными глинистыми минералами (например, иллитом 2M₁, каолинитом) радиогенного ⁸⁷ Sr источников сноса.

Первое предположение не оправдывается в связи со значительно более низким значением первичного отношения ⁸⁷ Sr/⁸⁶ Sr в тоттинских глобулярных гидрослюдах по сравнению с таковым в тонкодисперсных глинистых минералах из подстилающей пачки. Хотя по аналогии с речными водами, формирующимися за счет разных источников (обзор и библиографию см. [12]), можно допускать колебания изотопного состава Sr в подземных водах различных водоносных горизонтов, эти колебания вряд ли могли достигать столь больших размеров в сосседствующих литологически подобных пачках свиты.

Второе предположение требует полной или хотя бы частичной замкнутости Rb-Sr-систем в ограниченных объемах тоттинских осадков на протяжении длительного промежутка времени. Расчеты показывают, что в таком случае с учетом существующих значений Rb/Sr-отношений в глинистых минералах свиты и при предполагаемом первичном отношении ⁸⁷ Sr/⁸⁶ Sr во время ее накопления, равном 0,707 (отношение в морской воде 1, 1-1, 2 млрд. лет назад [29]), среднее отношение ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr в осадочном материале могло достигнуть 0,721 за те 150-200 млн. лет, которые отделяли время накопления свиты от времени наложенного воздействия с возрастом около 860 млн. лет. Если такая концентрация радиогенного ⁸⁷Sr в отдельных объемах тоттинских пород действительно имела место, то должен был бы существовать и некий механизм, который 860 млн. лет назад привел к гомогенизации изотопного состава Sr в тех объемах тоттинских пород, которые содержат проанализированные тонкодисперсные глинистые минералы, и при этом не затронул отношения ⁸⁷ Sr/⁸⁶ Sr в глобулярных слоистых соседней пачки тоттинской свиты. Напомним, что это отношение. силикатах в глобулярных минералах 860 млн. лет назад было однородным и равным 0,7083. Существование такого механизма, а вместе с тем и реальность всего рассмотренного предположения, более чем сомнительны.

Поэтому единственно вероятно третье предположение, связывающее повышение отношения ⁸⁷ Sr/⁸⁶ Sr в проанализированных фракциях глинистых минералов с наследованием ⁸⁷ Sr источника сноса. Такое наследование, как извест-

² Rb-Sr-данные для этих образцов не могли быть получены из-за недостатка материала, связанного с малым объемом керна.

но, таит в себе опасность получения на эволюционной Rb–Si-диаграмме линий смешивания, лишенных реального геологического смысла. Есть все основания считать, что эта опасность реализовалась в рассматриваемом случае.

Главный Rb-содержащий компонент вовлеченных в Rb-Sr-анализ тонкодисперсных глинистых минералов представлен смесью различных политипных модификаций (1Md, 1M и 2M₁) гидрослюд иллитового и Fe-иллитового состава. Очевидно, слюда $2M_1$, которая в изменчивых количествах присутствует во всех образцах, относится к аллотигенным (обломочным) образованиям. Об этом свидетельствует следующее.

Во-первых, терригенные породы тоттинской свиты, как уже указывалось, вряд ли когда-либо погружались существенно глубже 2,5-3 км и преобразованы в целом на уровне глубинного катагенеза [6,8]. В алевролит-аргиллитовых разностях этих пород, заключающих слюдистые минералы главным образом полтитипа 1Md и отчасти 1M, формирование аутигенного иллита 2 M_1 в свете имеющихся данных [11] мало вероятно. Это подтверждают и результаты изучения окраски органостенных микрофоссилий, извлеченных из тех же горизонтов (а нередко и из тех же проб), которые содержат датированные нами минералы в бассейне Большого Аима и в Мокуйской скважине. По сообщению А.Ф. Вейса, специально просмотревшего эти микрофоссилии в процессе подготовки данной статьи, все их морфотипы обладают желтой, светло-желтой, а иногда янтарно-желтой и оранжево-желтой окраской. Несколько более темные цвета (темно-желтый, желтоватокоричневый) наблюдаются только у более плотных толстостенных оболочек и у колониальных коккоидных форм в местах налегания многих клеток друг на друга. Подобная цветовая гамма у органостенных оболочек позволяет считать, что максимальная температура прогрева вмещающих пород не превышала 100–120°C [25].

Во-вторых, как это видно на примере обр. 40/2а, 40/5 и 43/3, кажущиеся К-Агвозрасты тонкодисперсных глинистых минералов растут от 930 до 1050 млн. лет по мере увеличения размеров частиц в проанализированных фракциях (см. табл. 3). Поскольку аллотигенные минералы обычно представлены более крупными частицами по сравнению с аутигенными [27], рост кажущихся значений К-Аг-возраста в относительно крупных глинистых фракциях, несомненно, отражает генетическую неоднородность материала и свидетельствует об увеличении в нем доли унаследованной составляющей. Характерны в этом отношении обр. 40/5 и 43/3, в которых фиксируется примесь полевого шпата во фракции <5 мкм, показавшей максимальный кажущийся возраст.

Весьма показательно и расположение точек анализов фракции < 1 мкм на Rb-Sr-эволюционной диаграмме (см. фиг. 4, *a*). Самые низкие Rb/Sr-отношения наблюдаются у тех образцов, которые содержат максимальное (до 50%) количество каолинита и отличаются господством плохо окристаллизованных разностей слюдистых минералов (политип 1*Md*) над хорошо окристаллизованными (обр. 40/2, 40/2a, 40/26). В обр. 41/2, в котором содержание каолинита падает, а среди слюдистых минералов значительную роль приобретает политип 2*M*₁, отношение Rb/Sr возрастает. Образец 43/3 с наиболее высоким содержанием иллита 2*M*₁ обладает еще более высоким значением этого отношения. Еще выше оно в обр. 40/5. Относительное количество иллита 2*M*₁ в нем не столь велико, как в обр. 43/3, но в нем (и только в нем), судя по рентгеновским данным, во фракции < 1 мкм содержится примесь полевого шпата.

Таким образом, разброс точек на Rb-Sr-эволюционной диаграмме для глинистых фракций < 1 мкм является, по-видимому, результатом смешивания трех различных материалов с разной Rb-Sr-систематикой: 1) древнего аллотигенного материала (иллит $2M_1$, полевой шпат) с высоким Rb/Sr-отношением; 2) более молодого аутигенного иллита 1Md (1M) с низким Rb/Sr-отношением и 3) каолинита с низкими Rb/Sr- и высокими ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr-отношениями. Повышение последних логически следует из хорошо известной способности каолинита к наследованию



Фиг. 5. Схема возникновения псевдохроны смешивания для фракции менее 1 мкм тоттинских алеврит-глинистых пород

А – область составов аутигенного 1M d (1M) иллита; Б – область составов аллотигенного 2M₁ иллита; В – область составов каолинита. Заштрихованный треугольник – область возможных составов глинистых фракций, представленных смесью перечисленных минералов. Пунктирная линия – возможное положение линии смешивания, сплошные линии – изохроны сравнения

избыточного радиогенного ⁸⁷Sr из материала, по которому образовался этот минерал [4, 10, 24].

На фиг. 5 представлена гипотетическая схема возникновения псевдохронной зависимости в результате смешения трех указанных компонентов. Присутствующий в проанализированных фракциях иллит 1Md и 1M либо возник, либо претерпел полную перестройку своих изотопно-геохронологических систем в ходе того процесса, который привел к преобразованию Rb-SI- и K-AI-систем в глобулярных минералах. Если это так, то точки, представляющие чистый иллит 1Md (1M), должны были лежать на изохроне с возрастом 864 млн. лет и первичным отношением ⁸⁷ Sr/⁸⁶ Sr 0,7083, характеризующим поровые жидкости этого этапа (область A). Точки аллотигенных минералов с более высокими Rb/Sr-отношениями, напротив, должны были бы располагаться вдоль прямой линии с наклоном, соответствующим возрасту > 1055 млн. лет (максимальное значение K-AI-возраста размерных глинистых фракций, см. табл. 3). Первичное отношение ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr в этих минералах может, конечно, колебаться в относительно широких пределах, но, если учесть наиболее вероятный состав материнских пород, то его с некоторой долей условности можно принять близким к 0,708. В таком случае составы образцов, представляющих аллотигенный материал, описывались бы на фиг. 5 областью Б. Наконец, точки каолинита независимо от того, является ли он аллотигенным или аутигенным, с весьма высокой вероятностью будут лежать в области, для которой характерны низкие Rb/Sr- и повышенные ⁸⁷Sr/86 Sr-отношения (область B). Степень завышения отношения 87 Sr/ 86 Sr зависит, конечно, среди прочих факторов от Rb/Sr-отношения в исходном материале и возраста последнего, но разумно допустить, что отношения ⁸⁷ Sr/⁸⁶ Sr в тоттинских каолинитах находятся в интервале 0,720-0,740 при Rb/Sr-отношениях, значительно более низких, чем в какой-либо из остальных участвующих фаз.

При таком составе компонентов, слагающих материал глинистых фракций < 1 мкм, точки этих фракций на фиг. 5 обязаны лежать в пределах заштрихованного треугольника, вершины которого соответствуют областям *A*, *Б* и *B*. Тогда вполне вероятно, что эти точки со значительным разбросом расположатся

вдоль аппроксимирующей прямой линии, наклон которой отвечает возрасту около 850 млн.лет, а пересечение с осью ординат – значению 0,721. Большая величина СКВО (17,2), характеризующая дисперсию точек реальных анализов фракций < 1 мкм относительно аппроксимирующей прямой (см. фиг. 4), подтверждает справедливость рассмотренной схемы. Иначе говоря, мы приходим к выводу, что наклон прямой на фиг. 4, *а* не имеет реального геохронологического, а пересечение ее с осью ординат – генетического смысла, ибо эта прямая отражает систематику смешивания трех компонентов с различными ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr- и Rb/Sr-отношениями.

Аналогичный вывод можно сделать и на основании рассмотрения К—Аг-данных. Точки различных размерных фракций двух исследованных образцов тонкодисперсных минералов на графике в координатах К—⁴⁰ Аг



Фиг. 6. Связь содержаний К и ⁴⁰ Аг в разноразмерных фракциях тонкодисперсных минералов тоттинской свиты 1 – обр. 40/5; 2 – обр. 43/3

(фиг. 6) дают обратные корреляционные зависимости, которые, по-видимому, указывают на смешивание по меньшей мере двух компонентов. Крайние члены этих смесей в обоих случаях представлены самой крупной (< 5 мкм) и самой тонкой (< 1 мкм) фракциями.

Таким образом, имеющиеся данные показывают, что вычисленные значения К—Аг- и модельных Rb—Sr-возрастов проанализированных фракций являются взвешенными средними для соответствующих смесей и не отвечают каким-либо реальным событиям геологической истории.

Что же касается аппроксимирующей прямой для точек валовых проб тоттинских аргиллитов, то ее, судя по всему, также следует трактовать как псевдохрону, отражающую систематику смешивания по меньшей мере трех компонентов. Полученное при этом более высокое положение точки пересечения линии смешивания с осью ординат по сравнению с аналогичной точкой для тонких фракций глинистых минералов (см. фиг. 4, *a*, б) логично связать с бо́льшей долей обломочной компоненты в составе валовых проб.

Из изложенного следует, что совпадение значений возраста, которые вычислены по наклонам прямых, аппроксимирующих на Rb-Sr-диаграммах точки анализов различных осадочных геохронометров (глобулярных минералов глауконитиллитового состава, тонкой фракции глинистых минералов и валовых проб глинистых пород), а priori нельзя считать критерием того, что каждое из этих значений отвечает реальному событию геологической истории. Такое совпадение может быть связано со случайностями систематики смешивания, определившими "удачный" наклон псевдохрон на Rb-Sr-эволюционных диаграммах.

* _ *

Итак, среди рассмотренных в настоящей работе Rb-Sr- и K-Ar-данных по различным осадочным геохронометрам тоттинской свиты реальным возрастным смыслом обладают лишь датировки глобулярных слоистых силикатов (слюд и гидрослюд Al-глауконитового и иллитового состава). Эти геохронометры, происходящие из Мокуйской скважины, зафиксировали в своих изотопных (K-Ar) системах ранний этап эволюции тоттинских осадков (диагенез), а происходящие из естественных обнажений свиты в бассейне р. Большой Аим – наложенное событие, которое привело к перестройке Rb-Sr- и K-Ar-систем в изученных глобулярных силикатах. Предположению о том, что таким событием могло быть термальное воздействие противоречат прямые геологические, литологические и палеонтологические данные. Температуры, которым подвергались тоттинские отложения (не более 100–120°С), были явно недостаточны для того, чтобы вызвать диффузионные потери радиогенных ⁸⁷Sr и ⁴⁰ Ar из минералов глауконит-иллитового ряда.

Ранее, обсуждая модельные датировки глобулярных гидрослюд тоттинской свиты, мы высказали предположение, что перестройка их изотопно-геохронологических систем произошла в процессе смены химизма поровых вод – замещения вод морского состава фильтрующимися метеорными водами в результате общего поднятия территории [14]. Такую модель наиболее четко обосновали Дж. Мортон и Л. Лонг [28] на примере палеозойских глауконитов Техаса. Как показали проведенные авторами настоящей статьи исследования глинистых минералов из нижнекембрийских "синих глин" Прибалтики, восходящие движения с выводом толщ в зону циркуляции метеорных вод могут приводить также и к перекристаллизации тонкодисперсного иллита 1M с изменением его химического состава и потерей радиогенных 87 Sr и 40 Ar. Результаты, полученные по глинистым минералам тоттинской свиты, видимо, дают новый пример действия такого механизма применительно к 1Md и 1M аутигенным тонкодисперсным иллитам и Fe-иллитам.

Rb-Sr-и К-Ar-возраст тоттинских глобулярных гидрослюд в бассейне р. Большой Аим близок к возрасту границы между верхнерифейскими лахандинской и уйской сериями [13]. На бо́льшей площади своего развития уйская серия залегает на лахандинской серии согласно, и только в крайних западных выходах в ее основании появляются следы размыва, что сопровождается редукцией мощностей сопоставимых литостратиграфических единиц. Вместе с тем региональностратиграфические данные по более широкой территории показывают, что уйскому времени в Сибири предшествовали значительная тектоническая активизация и подъем общирных территорий выше уровня моря. Именно этим событиям некоторые геологи отводят главную роль в формировании того эрозионного среза, который был "запечатан" широчайшей трансгрессией вендского (юдомского) времени [15, 16].

Таким образом, мы приходим к выводу, что изохронная Rb-Sr- и K-Ar-датировки тоттинских глобулярных споистых силикатов (гидрослюд иллитового и Al-глауконитового состава) бассейна р. Большой Аим фиксируют время восходящих движений, охвативших соответствующий район, и что механизмом, определившим перестройку Rb-Sr- и K-Ar-систем этих геохронометров, были процессы окисления и, возможно, перекристаллизации в обстановке регрессивного катагенеза, вызванного резким изменением химизма подземных вод.

Глобулы двух образцов тоттинского Al-глауконита из Мокуйской скважины (обр. 19, 23) избежали воздействия этих процессов и фиксируют в своих изотопных системах более древнее геологическое событие (ранний диагенез). Показательно, что величина отношения Fe^{2+}/Fe^{3+} в одном из этих образцов (в обр. 23), судя по мессбауэровским данным³, значительно превосходит ту же величину в других глобулярных силикатах рассматриваемой выборки, которые испытали регрессивное катагенетическое нарушение своих изотопных систем (соответственно 1,50 и 0,51–0,28).

Исходя из имеющихся данных, нельзя ответить на вопрос, почему в одном случае эти системы зафиксировали воздействие наложенных событий, а в другом нет. Хотя в современной тектонической структуре тоттинские отложения Мокуйской скважины относятся к более погруженным участкам восточной окраины Сибирской платформы, чем одновозрастные толщи бассейна р. Большой Аим, обнаженные на периферии Омнинского поднятия, сейчас нет никаких данных, свидетельствующих о различии средне- и позднерифейской геологической истории этих участков. Мокуйские образцы по сравнению с аимскими содержат меньшую

³ Для обр. 19 мессбауэровские данные отсутствуют.

долю смектитовых слоев (соответственно < 5 и 15–20%), но с этим параметром вряд ли можно связать различную устойчивость их изотопно-геохронологических систем, так как в общем случае однозначной корреляции между содержанием смектитового компонента и стабильностью K–Ar- и Rb–Si-систем глобулярных споистых силикатов не наблюдается (обзор и библиографию см. [4, 12]).

Не имеющие реального геологического смысла изотопные датировки тоттинских объектов обусловлены минералого-генетической неоднородностью использованных геохронометров – тонких фракций дисперсных минералов и валовых проб аргиллитов. Эта неоднородность достаточно очевидна для относительно крупных (< 5 и < 3 мкм) из датированных фракций и тем более для валовых проб глинистых пород, и именно она по существу вывела эти геохронометры из практики современной изотопной геохронологии. Встречающиеся еще иногда попытки использовать валовые пробы глинистых и тем более алеврит-глинистых пород для Rb–Sr- и K–Аг-датирования процессов диагенеза можно рассматривать только как безнадежный анахронизм.

Значение тоттинского примера состоит в том, что в нем минералого-генетическая неоднородность установлена и для частиц менее 1 мкм, т.е. для той размерной фракции тонкодисперсных минералов, которая в настоящее время рекомендуется и широко используется для изотопного датирования осадочных толщ [4, 10, 23, 24 и др.]. Эта фракция в тоттинских образцах представляет собой смесь компонентов с различными Rb/Sr- и ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr-отношениями — слюдистых минералов политипов 1*Md*, 1*M* и 2*M*₁, а также каолинита или полевого шпата. Присутствие этих компонентов и лишает реального смысла получаемые по их смеси изотопные датировки, вызывая появление линий смешивания на Rb–Sr-эволюционной диаграмме и средневзвешенных значений K–Ar- и модельного Rb–Srвозрастов для членов этих смесей. Подобная минеральная гетерогенность наблюдалась нами во фракциях < 1 мкм и в других датированных объектах, расположенных за пределами Учуро-Майского региона.

Приведенные примеры лишают тонкодисперсную фракцию минералов размером < 1 мкм "презумпции невиновности" и определяют жесткую необходимость детального минералогического и структурно-кристаллохимического изучения используемых осадочных геохронометров. Только такое изучение может обеспечить корректную интерпретацию геологического смысла получаемых по ним изотопно-геохронологических данных.

Список литературы

- 1. Варшавская Э.С., Горохов И.М., Крылов И.Н. и др. Методика определения рубидия и стронция для геохронологических исследований // Состояние методических исследований в области абсолютной геохронологии. М.: Наука, 1975. С. 30-36.
- 2. Вейс А.Ф. Микрофоссилии в стратиграфии рифея Учуро-Майского и Туруханского районов Сибири // Изв. АН СССР. Сер. геол. 1988. № 1. С. 47-64.
- 3. Герлине Э.К., Искандерова А.Д. Свинцово-изохронное датирование карбонатных пород и его применение для установления ранних этапов метаморфизма // Актуальные вопросы современной геохронологии. М.: Наука, 1976. С. 224-231.
- 4. Горохов И.М., Семихатов М.А. Поведение Rb и Sr в процессах осадочного породообразования. Сообщение 2. Поведение Rb и Sr в ходе диагенеза, катагенеза и начального метаморфизма // Литология и полез. ископаемые. 1984. № 2. С. 87-109.
- 5. Друбецкой Е.Р., Спринцсон В.Д. Новый комплекс аппаратуры для изотопного анализа аргона // Методические проблемы ядерной геологии. Л.: Наука, 1982. С. 121–129.
- 6. Ивановская Т.А. Минералогия диоктаэдрических слюд группы глауконита из разновозрастных осадочных образовани : Дис. ... канд. геол.-минер. наук. М.: МГУ, 1986. 18 с. 7. Ивановская Т.А., Ципурский С.И., Яковлева О.В. Минералогия глобулярных слоистых
- 7. Ивановская Т.А., Ципурский С.И., Яковлева О.В. Минералогия глобулярных споистых силикатов рифея и венда Сибири и Урала // Литология и полез. ископаемые. 1989. № 3. С. 24-38.
- 8. Ивановская Т.А., Аракелянц М.М., Вейс А.Ф., Ципурский С.И. Новые данные в характеристике рифейских отложений Мокуйской параметрической скважины (юго-восточная Якутия) // Литология и полез. ископаемые. 1984. № 1. С. 124–130.
- 9. Казаков Г.А., Кнорре К.Г. Геохронология верхнего докембрия Учуро-Майского района

Сибирской платформы // Геолого-радиологическая интерпретация несходящихся значений возраста. М.: Наука, 1973. С. 192–205.

- Кляуэр Н. Новый подход к Rb-SI-датированию осадочных пород // Изотопная геология. М.: Недра, 1984. С. 40-62.
- Коссовская А.Г., Дриц В.А. Вопросы кристаллохимической и генетической классификации слюдистых минералов осадочных пород // Эпигенез и его минеральные индикаторы. М.: Наука, 1971. С. 71–95.
- 12. Семихатов М.А., Горохов И.М. Поведение Rb и Sr в процессах осадочного породообразования. Сообщение 1. Поведение Rb и Sr в процессах выветривания, переноса и отложения осадков // Литология и полез. ископаемые. 1984. № 1. С. 3-26.
- 13. Семихатов М.А., Серебряков С.Н. Сибирский гипостратотип рифея. М.: Наука, 1983. 236 с.
- 14. Семихатов М.А., Горохов И.М., Ивановская Т.А. и др. Rb-SI-и К-AI-возраст глобулярных слоистых силикатов рифея и кембрия СССР: материалы к оценке геохронометра // Литология и полез. ископаемые. 1987. № 5. С. 78-96.
- 15. Хоментовский В.В. Байкальский комплекс и байкалиды // Геология и геофизика. 1984. № 8. С. 33-40.
- 16. Хоментовский В.В., Шенфиль В.Ю., Якшин М.С. Рифей Сибирской платформы // Геология и геофизика. 1985. № 7. С. 25-33.
- 17. Ципурский С.И., Ивановская Т.А. Кристаллохимия глобулярных слоистых силикатов // Литология и полез. ископаемые. 1988. № 1. С. 41-49.
- 18. Шенфель В.Ю. Значение строматолитов для определения нижней границы верхнего рифся // Палеонтология докембрия и раннего кембрия. Л.: Наука, 1979. С. 62-67.
- 19. Шуколюков Ю.А., Горохов Й.М., Левченков О.А. Графические методы изотопной геологин. М.: Недра, 1974. 207 с.
- Яковлева О.В., Бабушкина М.С., Никитина А.П., Горохов И.М. Связь сохранности изотопно-геохронологических систем в глобулярных слоистых силикатах с составом и упорядоченностью их структуры // Методы изотопной геохронологии (тез. докл.). 1987. С. 242-244.
- 21. Янкаускас Т.В. Растительные микрофоссилии верхнего докембрия и кембрия европейской части СССР и их стратиграфическое значение: Дис. ... д-ра геол.-минер. наук. М.: ГИН АН СССР, 1982. 52 с.
- 22. Baily S.W., Brindley G.W., Fanning D.S. e.a. Report of the Clay Mineral Society Nomenclature Committee for 1982 and 1983 // Clays and Clay Miner, 1984, V. 32, N 3, 239 p.
- 23. Bonhomme M.G. Type of sampling and comparision between K-Ar and Rb-Sr isotopic dating of the fine fraction from sediment in attempt to date young diagenesis events // Chen. Geol., Isotop Geosci. Sect. 1987. V. 65. N 3/4. P. 209-222.
- 24. Clauer N. Geochimie isotopique du strontium des miliex sedimentaries. Application a la geochronologie de la couverture du craton Ouest-African // Sci. Geol. Mem. Strasbourg, 1976. N 45. 256 p.
- Heys J.M., Kaplan Y.R., Wedeking K.W. Precambrian organic geochemistry, preservation and record // Earth's earliest biosphere. Princeton: University Press, 1983. P. 93-134.
- 26. McIntyre G.A., Brooks C., Compston W., Turek A. The statistical assessment of Rb-Sr isochron // J. Geophys. Res. 1966. V. 71. N 22. P. 5459-5468.
- 27. Morton J.P. Rb-Sr dating of diagenesis and source age of clays in Upper Devonian black shales of Texas // Bull. Geol. Soc. America. 1985. V. 96. N 8. P. 1043-1049.
- Morton J.P., Long L.E. Rb-Sr ages of glauconite recrystallization: Dating time of regional emergence above sea level // J. Sediment, Petrol. 1984. V. 54. N 2. P. 495-506.
- 29. Veiser J., Compston M., Clauer N., Schidlowski M. *7St/**Sr in Late Proterozoic carbonates: evidence for a "mantle" event at 900 Ma ago // Geochim. et Cosmochim. acta. 1983. V. 47. N 2. P. 295-302.
- Williamson J.H. Least-squares fitting of a straight line // Canad. J. Phys. 1968. V. 46. N 16. P. 1845-1847.

Геологический инсгитут АН СССР, Москва Институт геологии и геохронологии докембрия АН СССР, Ленинград Поступила в редакцию 14. II. 1989

ЛИТОЛОГИЯ И ПОЛЕЗНЫЕ ИСКОПАЕМЫЕ № 6, 1989

УДК 553.492:551.75(571.15)

© 1989

Ершюва Е.В., Робертус Ю.В., Писаренко В.М., Афоничкина Е.П.

О ПРИРОДЕ ВЫСОКОГЛИНОЗЕМИСТЫХ МИНЕРАЛОВ В ПАЛЕОЗОЙСКИХ ОБРАЗОВАНИЯХ ГОРНОГО АЛТАЯ

Рассматриваются метаморфогенные и гидротермально-метасоматические проявления высокоглиноземистых минералов, приуроченные к девонским вулканогенным и карбонатным комплексам Горного Алтая. Установленный гидротермально-метасоматический генезис диаспоровой минерализации, выявленный шлиховым опробованием на площадях развития эйфельских рифогенных формаций, не позволяет считать ее прямым поисковым признаком бокситоносности.

С момента открытия Ю.К. Горецким месторождений бокситов в девонских отложениях Салаирского Кряжа неоднократно предпринимались попытки обнаружить бокситы в одновозрастных отложениях на сопредельных территориях Горного и Рудного Алтая, Кузнецкого Алатау и Горной Шории. Многочисленные поисковые работы на бокситы и диаспориты последних лет (1969–1986 гг.) установили присутствие высокоглиноземистых минералов, в том числе корунда и диаспора, в вулканогенно-осадочных и карбонатных образованиях кембрия и девона, которые нередко расценивались как прямое доказательство бокситоносности региона. В настоящее время проведенные нами исследования позволяют переоценить существующие взгляды на природу диаспоровой минерализации в палеозойских отложениях Горного Алтая и однозначно решить вопрос об отсутствии связи процессов образования этого минерала с бокситообразованием.

В Горном Алтае проявления высокоглиноземистых минералов приурочены главным образом к девонским вулканогенно-осадочным и карбонатным комплексам, а также отмечаются в значительном количестве в венд-нижнекембрийских отложениях.

Среди проявлений высокоглиноземистых минералов выделяются два основных типа. К первому, метаморфогенному, мы относим проявления, связанные с процессами регионального и частично контактового метаморфизма, представленные метаморфическими сланцами, гнейсами, скарнами. В метаморфогенных проявлениях отмечаются такие высокоглиноземистые минералы, как андалузит, силлиманит, дистен, шпинель, корунд. Второй тип проявлений высокоглиноземистых минералов связан с гидротермально-метасоматическими процессами и представлен рассеянной диаспоровой и корундовой минерализацией, локализованной в карбонатных отложениях и в кислых вулканитах. Этот тип проявлений по рудным минеральным ассоциациям близок к формации вторичных кварцитов [6]. Выделенные типы минерализации попадают соответственно в метаморфическую и гидротермальную (гидротермально-осадочную) группы глиноземных пород, по классификации Б.М. Михайлова [5]. Точка зрения о возможности гидротермального происхождения диаспора, а тем более метаморфогенного (дистена, андалузита, шпинели и др.) высказывалась ранее целым рядом исследователей (Б.Н. Лузгиным, Г.Н. Черкасовым, А.К. Гладковским и др.).

Метиморфогенные проявления высокоглиноземистых пород, представленных метаморфическими сланцами, гнейсами и скарнами, связаны с венд-нижне-



Сиристрыи профиль казского железорудного месторождения Карбонатно-терригенные отложения алгашской свиты: 1 – песчаники (Qal⁴); 2 – переслаивание песчаников и алевролитов (Qal³); 3 – переслаивание известняков и алевролитов (Qal²); 4 – песчаники, алевролиты с линзами известняков (Qal¹); 5 – конгломераты, песчаники (Qal¹); карбонатно-вулканогенные отложения сухаринской свиты: 6 – андезитовые и трахиандезитовые порфириты и их туфы (Vsh⁴); 7 – трахитовые порфириты (Vsh²); 8 – мраморы (Vsh¹); 9 – туфы андезитовых порфиритов (Vsh¹); казский интрузивный комплекс: 10 – диоритовые порфириты ($\delta \pi_1 V - \in_1$); 11 – габбро ($\nu V - \in_1$); 12 – габбро-диориты ($\nu \delta V - \in_1$); 13 – сиениты ($\xi_2 V - \in_1$); 14 – дайки диабазовых порфиритов ($\beta \pi V - \in_1$); 15 – дайки сиенитпорфиров ($\xi \pi V - \in_1$); 16 – скарны, 17 – магнетитовые руды

кембрийскими отложениями. Их наиболее полный перечень приведен в работах А.Н. Сухариной [7]. Наиболее значительными являются: Леспромхозное — в Горной Шории, Алгуйское — на юге Кузнецкого Алатау, Каяшканское и Чаустинское — в Горном Алтае.

Леспромхозное проявление шпинелевых пород обнаружено на площади Казского железорудного месторождения. Шпинелевые породы комплексируются в разрезе с магнетитовыми рудами и залегают в висячем боку габбро-сиенитового интрузивного массива на контакте с рудовмещающими карбонатными породами, представленными доломитами с прослоями бруситовых, гранатовых и монтичеллитовых скарнов и относимыми по возрасту к венду (фиг. 1). Шпинелевые руды встречаются в виде линз на участках развития монтичеллитовых скарнов. Минеральный состав высокоглиноземистых образований Леспромхозного рудопроявления, по данным В.Д. Яшина, А.М. Мызникова, представлен шпинелью, корундом, ксантофиллитом, доломитом, кальцитом и серпентинитом.

Алгуйское проявление представляет собой площадной ореол рассеяния обломков корундово-хлоритоидных руд, в которых устанавливаются реликты диаспора. Высокоглиноземистые образования Леспромхозного и Алгуйского проявлений А.Н. Сухарина относит к продуктам метаморфизма кор выветривания, что вызывает сомнение. Приуроченность шпинелевого оруденения к линейным зонам скарнирования известняков, минеральный парагенезис руд и вмещающих пород, свойст-



Фиг. 2. Геологический разрез Чаустинского проявления кнанитов Отложения салахской свиты (\in , sl): 1 – белые, светло-серые доломитовые мраморы и доломиты; 2 – серые и темно-серые тонкослоистые известняки; 3 – горизонты черных силицилитов; 4 – амфиболы с линзами кнанитовых гнейсов

венный именно магнезиально-железистым скарнам, позволяет предположить контактово-метасоматическую природу оруденения.

Иная геологическая позиция характерна для Чаустинского проявления дистеновых (кианитовых) гнейсов, расположенного в центральной части Катунского антиклинория и приуроченного к рифогенной нижнекембрийской формации. По материалам В.Н. Коржнева, М.Л. Голушко, горизонт метаморфических пород мощностью до 50 м залегает согласно на светло-серых доломитах и перекрывается серыми слоистыми известняками. Он сложен в основном роговообманковыми гнейсами, кварц-эпидот-плагиоклазовыми амфиболитами (фиг. 2). Гнейсы и амфиболиты представлены темно-зелеными, до черных, массивными и сланцеватыми породами с пластовой отдельностью, часто с пятнистой текстурой; по данным рентгенофазового анализа, они состоят из роговой обманки, плагиоклазов, биотита, мусковита, граната и незначительного количества кварца, хлорита, микроклина, кальщита. В гнейсах содержание кварца выше, чем в амфиболитах. Петрографическое изучение амфиболитов Чаустинского участка показывает, что для пород характерна порфиробластовая структура с гранобластовой структурой основной массы, сложенной изометричными зернами плагиоклазов и частично кварцем. Вкрапленники представлены удлиненно-призматическими кристаллами роговой обманки, по которой развивается эпидот. Ко вторичным минералам относятся также хлорит, серицит, калыцит. Средний химический состав амфиболитов и высокоглиноземистых дистеновых гнейсов представлен в табл. 1.

Дистенсодержащие гнейсы залегают в виде линзовидных тел внутри амфиболитов; их мощность составляет 1-5 м.

Сравнение химического состава амфиболитов с составом возможных материнских осадочных и магматических пород не позволяет однозначно отнести их к пара- или ортоамфиболитам, так как близким химическим составом обладают, с одной стороны, магматические породы базальтового ряда, а с другой — глинистые породы с их минеральным и химическим разнообразием. Настораживает лишь преобладание натрия над калием, что обычно не свойственно типичным глинам. Повышенное содержание магния и щелочей не позволяет предполагать участие процессов интенсивного химического выветривания в образовании первичной породы, а тем более, латеритного процесса, о чем свидетельствует и очень низкий кремниевый модуль амфиболитов и дистеновых гнейсов, равный соответственно 0,3 и 0,7.

В пользу происхождения амфиболитов и гнейсов вследствие метаморфизма осадочных пород, в частности глинистых или карбонатно-глинистых сланцев, свидетельствует закономерная последовательная смена отложений в разрезе нижнекембрийской карбонатной формации от рифогенных, представленных перекристаллизованными известковистыми доломитами, к лагунным фациям, в Химический состав высокоглиноземистых пород, %

Про- явле- ние	Порода	Al ₂ O ₃	SiO ₂	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K₂ 0	П.п.п.	Сум- ма
Чаус- тинс- кое	Эпидот-плагиокла- зовые амфиболиты*	15,89	47,74	1,30	11,37	10,39	[°] 6,02	1 4,00	0,45	r _	97,16
	Дистеновые гнейсы	29,71	41,80	1,70	13,55	0,70	0,70	6,	00	2,30	96,51
Кед- ровс- кое	Диаспорсодержа- щий серицит-кварце- вый метасоматит	22,33	66,32	0,25	1,50	0,22	0,01	0,11	4,49	4,24	99,47

*Определения выполнены в КЭ ВИМСа рентгеноспектральным анализом.

основании которых, как правило, залегают карбонатно-глинистые сланцы, сменяющиеся вверх по разрезу темно-серыми слоистыми битуминозными известняками. В процессе перекристаллизации происходит концентрация алюминия с образованием высокоглиноземистых минералов, в данном случае дистена.

По мнению авторов, изучавших Каяшканское рудопроявление [4, 7], оно приурочено к карбонатным отложениям каянчинской свиты нижнего кембрия, представленным чередованием темно-серых слоистых и светло-серых массивных известняков, на контакте которых отмечаются карбонатные брекчии с аллитбокситовым материалом, выполняющим прожилки, гнезда, линзовидные тела в светло-серых известняках.

По минеральному составу выделяются диаспор-каолинит-мусковит-хлоритовые, каолинит-диаспор-гематит-слюдистые и гематит-диаспоровые разности аллитов и бокситов. Многоярусность оруденения, чередование в разрезе светло- и темно-серых известняков, наличие рудной брекчии позволили на первом этапе изучения отнести эти бокситы к североуральскому типу. Последующее более детальное изучение участка привело исследователей к иному мнению – о гидротермальной природе бокситовых пород, о чем свидетельствуют выявленная приуроченность оруденения к дизъюнктивно-трещинным зонам, минеральная зональность и структурно-текстурные особенности зон минерализации [4].

Работами последних лет по поискам бокситов и высокоглиноземистых пород в палеозойских образованиях Горного Алтая выявлен второй тип проявлений высокоглиноземистых минералов. Шлиховым методом опробования делювиальных и делювиально-пролювиальных песчано-глинистых отложений на площадях развития перспективных карбонатных и вулканогенных комплексов раннекембрийского и девонского возраста установлены шлиховые ореолы распространения высокоглиноземистых минералов, наиболее интересны из которых корунд и диаспор.

Корундовая минерализация устанавливается в протолочках гидротермально измененных пород вблизи зон тектонического дробления и в приконтактовых частях гранитных интрузий, что позволяет предположить генетическую связь корунда с гидротермально-метасоматическими процессами, а метасоматические образования считать возможными источниками корунда в шлихах.

Наибольший интерес исследователей вызывает диаспоровая минерализация, установленная в вулканогенных и карбонатных отложениях девона. Эта минерализация, связанная с кислыми вулканитами, выявлена на Кедровском участке в Коргонском прогибе, занимающем переходное положение между эвгеосинклинальными структурно-формационными комплексами Рудного Алтая и миогеосинклинальными образованиями Горного Алтая. Диаспорсодержащие метасоматиты и сопутствующие им шлиховые ореолы диаспора приурочены к зоне Кедровского разлома, состоящей из серии сближенных разломов, более локальных зон смятия, рассланцевания и дробления. Кислые вулканиты коргонской свиты среднего девона, представленные фельзитами, фельзит-порфирами и их туфами, подвержены средне- и низкотемпературным изменениям: альбитизации, пропилитизации, березитизации и вторичному окварцеванию с проявлением рассеянной диаспоровой минерализации, которая является источником диаспора в шлихах.

Среди вторичных кварцитов выделяются две минеральные фации: монокварцевая и кварц-серицитовая. Диаспорсодержащие метасоматиты Кедровского участка относятся к кварц-серицитовой минеральной фации вторичных кварцитов [6]. Кварц-серицитовые метасоматиты имеют светлую окраску, сланцеватую текстуру и слагают общирные поля площадью до 3 км². Диаспор в кварц-серицитовой породе рассеян в виде единичных мелких зерен в основной массе, поэтому кремниевый модуль ее очень низок – около 0,33 (см. табл. 1).

Обогащение диаспором происходит в пределах основного шлихового ореола, где его максимальное значение достигает 1800 зерен на шлих. Вместе с диаспором в шлихах установлены: корунд, дистен, силлиманит, ставролит, единичные зерна киновари.

При фракционировании шлихов диаспор концентрируется в тяжелой неэлектромагнитной фракции, составляя в среднем около 18% от ее веса (табл. 2). Рентгенофазовым анализом в составе фракции кроме диаспора установлены топаз, рутил, пирофиллит, плагиоклаз. Присутствие топаза подтверждается определениями в пробах фтора (до 4,4%).

В шлихах Кедровского участка диаспор представлен таблитчатыми плоскими кристаллами округлых очертаний, реже удлиненно-таблитчатыми, с размерами $0,1 \times 0,1; 0,1 \times 0,2$ мм. Кристаллы бесцветные и белые, прозрачные и полупрозрачные, блеск стеклянный, иногда слабоперламутровый, спайность совершенная. Под микроскопом в проходящем свете диаспор бесцветен, прозрачен и полупрозрачен, изредка наблюдаются зональные кристаллы, внутренняя часть которых бурая, полупрозрачная и непрозрачная. Внутренняя зона переполнена округлыми и неправильной формы бесцветными и прозрачными пузырьками, по-видимому, газово-жидкими включениями. В ней возможны также тончайшие включения других минералов. Показатели преломления диаспора, измеренные отдельно в нескольких пробах, близки к типичным: N_g 1,745, N_m 1,717, N_D 1,697, $N_{\sigma} - N_{n}$ 0,048. Присутствие в зернах диаспора газово-жидких включений позволяет предположить его гидротермальное происхождение, о чем косвенно свидетельствует и морфология кристаллов. Таблитчатые выделения в бокситах характерны для жильного диаспора второй генерации, образовавшегося при выпадении из истинных растворов, а также для бокситов метаморфизованных месторождений.

По нашему мнению, образование свободного глинозема в метасоматитах Кедровского участка связано с процессами гидролиза породообразующих минералов (полевых шпатов) под действием слабокислых гидротермальных растворов с замещением их кварцем и серицитом. Сравнение содержания основных петрохимических элементов материнских пород и диаспорсодержащих метасоматитов позволяет допустить привнос гидротермальными растворами дополнительного количества глинозема, источником которого могли служить кислые вулканиты более глубоких горизонтов, что подтверждается химическими процессами эволюции минерального состава гидротермальных растворов с глубиной [2]. Подобный механизм предполагается и для образования диаспоровых конкреций в девонских туфах Восточного Тарбагатая [3]. При этом образуются очень близкие минеральные ассоциации – диаспор-пирофиллитовые.

Второй тип диаспоровой минерализации, установленный на Горном Алтае в бассейнах рек Ануй и Сарасы, связан со среднедевонскими породами барагашской и терентьевской свит, которые представлены мелководно-морскими карбонат-

Содержание диаспора	в шлихах Ке	дровского п	роявления, %
---------------------	-------------	-------------	--------------

		Содержани шлиха	Содержание диаспора				
Номер шлнха	Масса шли- ха, г	легкая < 2,9	тяжелая >2,9	магнитная	неэлек- тромаг- нитная	в процен- тах от массы НЭМ фракции	в Зер- нах
693	43.81	97.81	1.67	0.13	1 0.39	35	461
714	38.06	93.79	5.36	0.58	0.27	25	118
716	56.35	87.80	10.46	1.38	0.36	20	348
717	37,49	86,74	11.06	1,74	0,46	15	380
718	30,82	88,52	9,57	1,46	0,45	40	342
743	19,75	91,89	2,63	0,16	5,32	5	45
5175	47,24	98,64	0,67	0,06	0,63	10	980
208	38,03	95,51	3,89	0,23	0,37	5	135
209	7,92	91,54	5,82	1,38	1,26	5	83
211	9,44	58,26	31,04	9,85	0,85	20	172
Среднее	32,89	89,05	8,22	1,69	1,04	18	306

Таблица З

Минералогический спектр шлиховых проб Шипунихинского проявления диаспора

Homen	Содержание минералов (в зернах)											
шлиха	диаспор	дистен	силлиманит	киноварь	апатит	флюорит	пирит					
4414	91	-		6	+	-	1					
4415	33	1	1	2	+	_	-					
4416	26		_	_	+	_	_					
4418	77	6	1	_	+	-	_					
4420	2300	_	-	20	+		_					
4422	102	1	-	_	+	_	_					
4424	2160	_	-	6	5	_	+					
4426	51	-	_	3	+	_	_					
4427	1040	1	-	8	5	+	_					
4428	70	_	-	1	÷	_	-					

Примечание. Знак "+" означает присутствие минерала, прочерк – его отсутствие.

ными шельфовыми фациями, с широким развитием в Ануйско-Чуйской зоне рифогенных образований (Шипунихинский риф). Первые находки зерен диаспора в известняках эмс-эйфельского возраста были отмечены при поисково-сьемочных работах в масштабах 1:50 000 и 1:10 000 В.П. Коржневым и С.С. Подрядчиковым в Сарасинской и Сибирячихинской грабен-синклиналях Ануйско-Чуйской и Западно-Катунской структурных зон. Работами В.П. Коржнева диаспор одновременно был установлен в зонах эксплозивных брекчий в вендских известняках. На Сарасинском участке, по его мнению, диаспор приурочен к единому стратиграфическому горизонту, контакту светло-серых рифогенных и темно-серых глинистых органогенно-обломочных известняков терентьевской свиты, которая является возрастным аналогом шандинского горизонта Восточного Салаира, включающим эйфельский непромышленный бокситоносный уровень Обуховского месторождения. В бассейне р. Сарасы широко развиты мелководно-морские серые массивные органогенно-обломочные и темно-серые пелитоморфные мелкодетритовые известняки. Перерывов внутри карбонатной толщи не устанавливается. В основании карбонатной части разреза терентьевской свиты залегают терригенные породы, представленные красноцветными конгломератами, алевролитами и известковистыми аргиллитами; в последних рентгенофазовым анализом установлены кальцит, кварц, гематит и незначительная примесь каолинита и гидрослюды. Аргиллиты содержат, %: Al₂O₃ 9,76; SiO₂ 37,82; TiO₂ 0,69; Fe₂O₃ 6,04 и CaO 23,00.

Таким образом, минеральный и химический состав аргиллитов указывает на отсутствие следов интенсивного химического выветривания в среднем девоне. Диаспор установлен в средней карбонатной подсвите терентьевской свиты. Его содержание в шлихах меняется от единиц до нескольких сотен зерен и составляет иногда до 93% массы тяжелой фракции. Повьшенные концентрации диаспора образуют замкнутый ореол незначительной площади (1,2 км²) в поле развития серых слоистых известняков с интенсивной трещиноватостью, приуроченных к тектоническому блоку. В нерастворимых остатках известняков отмечаются: магнетит, гранат, анатаз, лейкоксен, циркон, турмалин, эпидот, роговая обманка, пироксен, полевые шпаты, корунд. В одной пробе сверх того встречены: флюорит, барит, апатит и диаспор в количестве 25 зерен.

В бассейне р. Ануй установлены два проявления диаспоровой минерализации: Шипунихинское и Денисовское (фиг. 3). Содержание диаспора в шлихах составляет от единиц до 2300 зерен. Минералогический спектр нерастворимых остатков известняков обоих проявлений идентичен. Диаспор встречен лишь в нерастворимых остатках брекчированных светло-серых известняков и отсутствует в перекрывающих их темно-серых разностях. Вместе с диаспором в шлихах основных ореолов встречаются дистен, силлиманит, андалузит, киноварь, шеелит, апатит, флюорит (табл. 3).

При анализе геологической ситуации проявлений шлихового диаспора в полях развития терентьевской и барагашской свит выявляется ряд следующих общих закономерностей их локализации.

1. Площади развития шлихового диаспора расположены в грабенообразных синклинальных структурах (Сибирячихинская и Сарасинская), выполненных терригенно-карбонатными отложениями нижнего – среднего девона.

2. Районы проявления диаспоровой минерализации приурочены к Бащелакской и Сарасинской зонам глубинных разломов, разделяющим структурно-формационные зоны и определяющим их складчато-глыбовое строение.

3. Интенсивная магматическая деятельность в среднем — верхнем девоне, с широким развитием гранитоидных пород, с проявлением в зонах дробления девонских карбонатных толщ ртутной и флюоритовой минерализации, связанной с низкотемпературным гидротермальным процессом.

4. Для известняков терентьевской и барагашской свит характерно развитие брекчиевидных текстур с многочисленными прямолинейными прожилками кальцита, совместно с которыми встречается киноварь. Признаки гидротермального изменения известняков выражены процессами окварцевания, лимонитизации, аргиллитизации. Термическим анализом в нерастворимых остатках известняков установлены диккит, цеолиты, барит, целестин, флюорит. Кремнистые бурые включения, содержащиеся в известняках, по данным рентгенофазового анализа, состоят из мусковита, гидромусковита, каолинита, доломита, кварца.

5. Диаспору в шлихах сопутствуют типично гидротермальные минералы: киноварь, флюорит.

В связи с тем, что прямых признаков бокситоносности в районах проявления диаспоровой минерализации не установлено, возникает вопрос об источниках диаспора в шлихах. При этом следует учитывать, что диаспор не является типичным минералом шлиха, так как, несмотря на высокую твердость, обладает повышенной хрупкостью, что приводит к его истиранию на весьма коротких расстоя-



Фиг. 3. Геологическая карта Шипунихинского проявления шлихового диаспора I – современные аллювиальные отложения (Q_{IV}) ; 2-3 – карбонатные отложения среднебарагашской подсвиты $(D_2 br_2)$: 2 – известняки темно-серые слоистые, 3 – известняки светло-серые массивные рифогенные; 4 – карбонатно-терригенные отложения нижнебарагашской подсвиты – песчаники, алевролиты, известняки $(D_2 br_1)$; 5 – пестроцветные песчаники, алевролиты, сланцы горноалтайской свиты ($\in_2 - O_1$ gr); 6 – разломы; 7.– шлиховой ореол диаспора; 8 – график концентрации диаспора в шлихе

ниях. Установленная дальность переноса бокситовых диаспоровых галек в известных бокситоносных районах, по данным Г.И. Бушинского [1], оценивается в первые десятки километров.

Минералогический спектр нерастворимых остатков среднедевонских известняков довольно широк: кварц, серицит, слюды, амфиболиты, пироксены, эпидот, гранат, магнетит, флюорит, апатит. Частота встречаемости диаспора в нерастворимых остатках барагащской свиты составляет 4%, терентьевской — 1%, при скачкообразном его распределении. Из семи проб лишь в двух содержится 25 и 50 зерен на общем низком фоне (1-5), причем диаспор встречается и в кальцитовых прожилках известняков.

Для более точной генетической интерпретации полученных данных интересно сравнить их с результатами по содержанию диаспора, устанавливаемого в нерастворенных остатках известняков бокситоносного района Северного Урала. К сожалению, такие данные имеются только непосредственно по самим месторождениям и отсутствуют для площадей развития карбонатных пород в зонах выклинивания бокситового оруденения. Диаспор в подстилающих нижнедевонских карбонатных отложениях, по данным Б.А. Шнейдера [8], отмечается с частотой встречаемости 5-8%, в перекрывающих известняках нижнего эйфеля – 20-60%, в живетских известняках снова уменьшается до 5-7%. Количественное содержание его в пробах – низкое (до нескольких зерен) и характеризуется равномерным распределением. Таким образом, закономерности распределения диаспора в нерастворимых остатках карбонатных отложений двух сравниваемых районов различны.

Помимо девонских карбонатных отложений рассеянная диаспоровая минерализация с единичными знаками диаспора в Сарасинском районе была выявлена в полях развития карбонатных и вулканогенных отложений манжерокской, каянчинской, усть-семинской свит, охватывающих возрастной интервал от венда до среднего кембрия.

* *

Суммируя все полученные данные по характеру распространения диаспора в нерастворимых остатках и шлиховых пробах в палеозойских образованиях Горного Алтая, можно сделать следующие выводы.

1. Диаспор не имеет строгой литолого-стратиграфической приуроченности, так как выявлен литологическими анализами в вулканогенно-карбонатных отложениях венда, нижнего кембрия и среднего девона Горного Алтая. Его находки связаны с зонами брекчирования и гидротермального метасоматоза известняков. Приуроченность диаспора к контакту светло-серых рифогенных и темно-серых известняков эйфельского возраста не подтверждается нашими исследованиями.

2. Неравномерное скачкообразное распределение диаспора в нерастворимых остатках, присутствие в кальцитовых прожилках и зонах дробления, ассоциация его в шлиховых ореолах с типично гидротермальными жильными минералами – флюоритом, киноварью, реже топазом, сопутствующими кварц-кальцитовым прожилкам в зонах повышенной трещиноватости известняков – все это позволяет предположить в качестве источника диаспора в шлихах именно зоны дробления и гидротермальной проработки карбонатных пород. Гидротермально-метасоматическое происхождение диаспора возможно за счет гидролиза полевых шпатов и серицита, присутствующих в нерастворимых остатках известняков. Подобный механизм образования диаспора установлен в гидротермально измененных вулканитах Кедровского участка.

3. Наличие диаспорсодержащих шлихов и диаспора в нерастворимых остатках карбонатных пород Сибирячихинской и Сарасинской грабен-синклиналей, учитывая гидротермально-метасоматический генезис диаспоровой минерализации, не является следствием бокситообразования, а следовательно, и поисковым признаком на бокситы.

При наличии положительных факторов бокситообразования, развитии рифогенных фаций карбонатных отложений, перспективы бокситоносности Сибирячихинской и Сарасинской структур нами оцениваются отрицательно из-за отсутствия явно выраженного перерыва и признаков бокситоносности на контакте светлосерых рифогенных и темно-серых известняков барагашской и терентьевской свит.

4. Проявление диаспоровой минерализации в карбонатных и вулканогенных породах, связанной с низкотемпературным гидротермальным процессом, относится к рассеянному типу минерализации, с которой в изученных районах не выявлено промышленных концентраций диаспора.

Список литературы

- 1. Бушинский Г.И. Геология бокситов. М.: Недра, 1971. 307 с.
- 2. Ганеев И.Г. Физико-химическая модель переноса минерального вещества гидротермальными растворами // Изв. АН СССР. Сер. геол. 1984. № 6. С. 66-80.
- 3. Джетпыспаев С.М. Диаспоровые конкреции в девонских туфах Восточного Тарбагатая // Проблемы бокситоносности Казахстана. Алма-Ата: КазИМС, 1984. С. 86-96.
- 4. Лузгин Б.Н. Проявления бокситоподобных пород среди карбонатных толщ (Горный Алтай) // Изв. АН СССР. Сер. геол. 1980. № 8. С. 142–153.
- 5. Михайлов Б.М. О терминологии глиноземистых пород // Литология и полез. ископаемые. 1982. № 5. С. 92-99.
- 6. Наковник Н.И. Вторичные кварциты СССР. М.: Недра, 1964. 296 с.
- 7. Сухарина А.Н. Бокситоносные формации юго-востока Западной Сибири // Сов. геология. 1973. № 2. С. 10-24.
- 8. Шнейдер Б.А., Ширшова Д.И. Литологические особенности девонской бокситовмещающей толщи Черемуховского месторождения и их палеореконструктивное значение // Тр. Ин-та геологии и геохимии Уральского научного центра АН СССР. 1979. № 144. С. 3–17.

Всесоюзный научно-исследовательский институт минерального сырья, Москва Поступила в редакцию 20, VI, 1988

4

УДК 550.4:552.57

© 1989

Кизильштейн Л.Я., Перетятько А.Г., Гофен Г.И.

НОВЫЕ ДАННЫЕ О РАСПРЕДЕЛЕНИИ ЭЛЕМЕНТОВ-ПРИМЕСЕЙ МЕЖДУ КОМПОНЕНТАМИ УГОЛЬНОГО ВЕЩЕСТВА

Изучена связь элементов-примесей (ЭП) с органическим веществом и основными минеральными компонентами углей: глинами и сульфидами железа. Методом нейтронной активации определены 23 элемента. Установлено, что концентрация халько- и сидерофильных ЭП в сульфидах, литофильных ЭП в глинах превышает концентрацию этих элементов в ОВ углей. Отмечен рост концентраций ЭП в глинах – параллельный увеличению содержания в их составе гидрослюд. Балансовыми расчетами показано, что в малозольных углях основным носителем ЭП является органическое вещество, в средне- и высокозольных – минеральные компоненты (глины и сульфиды). Полученные данные могут быть использованы при оценке углей как сырья для извлечения ценных ЭП и прогнозирования их поступления в атмосферу при сжигании углей на ТЭС.

Минеральные компоненты в существенной степени влияют на эффективность процессов сжигания и технологической переработки углей. Глинистые минералы и карбонаты, например, определяют температуру плавления, реологические свойства и фазовый состав зол и шлаков тепловых электростанций. Эти факторы в свою очередь являются едва ли не решающими при выборе системы сжигания углей и направлений утилизации отходов ТЭС в строительстве, сельском хозяйстве и других сферах производства.

Сульфиды железа в процессе сжигания и технологической переработки разлагаются с выделением диоксида серы — одного из самых токсичных глобальных загрязнителей природной среды.

Таким образом, неудивительно, что исследованию минеральных компонентов углей посвящена большая научная и производственная литература [22-24].

Целью предлагаемой работы является один из частных вопросов минералогии углей: связь элементов-примесей (ЭП) с главными минеральными компонентами углей — глинами и сульфидами железа, точнее — исследование роли этих минералов в качестве концентраторов и носителей ЭП. Это направление исследований кроме научного имеет и реальное практическое значение, поскольку многие ЭП относятся к категории "ценных" или "токсичных" (часто к той и другой одновременно) и, следовательно, должны рассматриваться как с позиций комплексного использования углей, так и охраны природной среды при их энергетической и технологической переработке.

Минеральные компоненты углей обычно изучают микроскопическими методами. Однако такими методами невозможно идентифицировать и количественно оценить минералы глин. В то же время применение обычного в таких случаях рентгеноструктурного анализа затрудняется крайней сложностью выделения глинистого материала из сростков с органическим веществом, особенно в углях средних и высоких стадий метаморфизма.

Учитывая это, авторами было выдвинуто и обосновано предложение использовать с целью диагностики состава глинистых минералов углей методику литохимических перерасчетов [7]. По полученным этими методами результатам установлено, что в составе глинистых минералов углей Донбасса преобладают каолинит и гидрослюды. Присутствие каолинита в углях, находящихся на антрацитовой стадии метаморфизма, не согласуется с распространенным мнением о полной гидрослюдизации каолинита в угленосных отложениях на стадии раннего метагенеза, соответствующей углям марок ПА и А. Недавно эта точка зрения была подкреплена результатами изучения специфических первично каолинитовых прослоев в углях – тонштейнов [5].

Вместе с тем имеется ряд работ [17, 21], в которых приводится примерно равное содержание каолинита в породах почвы и кровли пластов антрацитовых и каменных углей Донбасса. В этих работах отмечается зависимость содержания каолинита в глинистом комплексе от фациальных условий осадконакопления.

Авторами методом рентгеноструктурного анализа установлено присутствие каолинита в выделенной тяжелыми жидкостями фракции антрацитов, обогащенной минеральным веществом. Характерные для каолинита формы кристаллов обнаружены также в суспензии минерального материала под электронным микроскопом [7]. Оценивая приведенные данные, авторы вслед за другими исследователями считают, что физико-химическая среда концентрированного органического вещества (угольного пласта) могла создать специфические условия метаморфического преобразования глинистого материала. В частности, высокое парциальное давление CO_2 , выделяющегося при метаморфизме углей, вероятно, способно было обеспечить термодинамическую устойчивость каолинита в угольном веществе, породных прослоях, нородах кровли и почвы. Геохимическая роль метаморфогенного CO_2 в подобных процессах рассмотрена в работе [16].

Стабилизатором начального (раннедиагенетического) состава глинистых минералов могло явиться также сорбированное ими органическое вещество. Т.Т. Клубовой показано [9], что в подобных условиях глинистые минералы не подвергаются катагенным изменениям даже при резком изменении физико-химических условий.

Возможно, одним из наиболее серьезных препятствий на пути преобразования каолинита в гидрослюду является дефицит калия в угольном веществе. Это обстоятельство стало особенно очевидным в связи с недавней рабогой [5], посвященной анализу геохимических условий гидрослюдизации каолинита тонштейнов в угольных пластах Донбасса на стадии метагенеза.

В упомянутой работе показано, что гидрослюдизация тонштейнов сопровождается резким увеличением в их составе содержания щелочных элементов, %: K_2O с 0,40 в тонштейнах каменных углей до 3,25 в тонштейнах антрацитов (среднее по 24 образцам), $Na_2O - 0,24$ и 2,86 соответственно (среднее по 29 образцам). Предполагается, что источником щелочных элементов были реликтовые седиментационные морские воды, заключенные в поровом пространстве породы. Ряд экспериментальных фактов не позволяет, однако, перенести эту модель на процессы в угольном веществе. Во-первых, концентрация калия в углях основных групп метаморфизма практически одинакова. Авторами получены следующие средние процентные содержания (в скобках – число проб): БД - 0,07 (170), Ж - 0,06 (160), A - 0,08 (710). Во-вторых, в каменных углях и антрацитах хлориды щелочных металлов в поровых водах практически отсутствуют [8].

Заметим, что температурные условия формирования антрацитов, даже без учета указанных выше особенностей геохимической обстановки углеобразования, не предопределяют неотвратимую гидрослюдизацию каолинита. Э.О. Гойло и др. [4] показали, что на стадии катагенеза при температуре, не превышающей 350°С (максимальная температура антрацитовой стадии углеобразования [13]), каолинит не испытывает фазовых полиморфных или политипных превращений. Необратимые изменения с разрушением кристаллической решетки минералов каолинитовой группы наступают при температурах около 550 °C [1, 22], причем при росте давлений начальная температура указанных изменений увеличивается [28–30].

Таким образом, имеются достаточно веские основания считать, что состав глинистых минералов углей не испытывал существенных изменений по крайней мере вплоть до антрацитовой стадии метаморфизма (метагенеза).

Перейдем далее к обсуждению вопроса о факторах, влияющих на первичный (син-и диагенетический) состав глин в углеобразующих торфяниках.

В этой связи не подлежит сомнению влияние состава пород области минерального питания торфяного массива и геохимических условий в зоне выветривания. При неизменном петрографическом составе пород зоны размыва минералогия глинистого материала, вносимого в торфяник, могла меняться в зависимости от интенсивности терригенного процесса. При слабой денудации водосборов, чему, как правило, соответствуют оптимальные условия торфонакопления и формирование малозольных торфяников, смывались и транспортировались верхние горизонты кор выветривания, имеющие преимущественно каолинитовый состав. При интенсификации размыва, вызываемой климатическими или тектоническими процессами, в торфяники поступал материал не только верхних горизонтов кор выветривания, но и более глубоких, слагающихся "менее эрелыми" гидрослюдами. Этому моменту соответствовало формирование высокозольных торфов и находящихся в них породных прослоев. Поскольку подобного рода повышенная минерализация и усложнение структуры пластов в наибольшей степени захватывали низинные участки торфонакопления, естественно ожидать (и действительно обнаруживается [7]) существенного увеличения здесь относительного содержания гидрослюд в составе глинистого комплекса.

Терригенное глинистое вещество, вносимое в торфяники, подвергается изменениям под воздействием продуктов распада растительного вещества торфа [11, 18–20]. Одним из главных геохимических факторов, регулирующих этот процесс, является pH среды: каолинит устойчив в кислых средах, гидрослюды — в слабощелочных.

Известно, что геоморфологический профиль торфяников характеризуется увеличением pH от верховых участков к низинным. Следовательно, в условиях торфяников обеспечивается геохимическая стабильность гидрослюд и, возможно, даже частичная гидрослюдизация каолинита. Итак, процессы эрозионной дифференциации, седиментации и диагенеза однонаправленно формируют преимущественно гидрослюдистый состав глин низинных областей торфонакопления.

Связь состава глинистых минералов с палеогеографической обстановкой древнего торфонакопления показана авторами на ряде характерных примеров [7]. Было высказано также предположение, что в условиях паралического торфонакопления донецкого типа гидрослюдизация глин могла увеличиваться вследствие роста рН под влиянем морских вод. Вероятно, в пользу этого свидетельствует заметная тенденция к параллельному росту относительного содержания гидрослюд в составе глин и содержания сульфидов железа в угле, которые, как известно [6], являются индикаторами морского влияния на древний торфяник. Имеются и прямые доказательства. При изучении химического и минерального состава угольных пластов Аппалачского бассейна в зонах внутриконтинентального и прибрежно-морского торфонакопления рентгеноструктурными методами установлено более высокое содержание каолинита в первой зоне по сравнению со второй (при обратном соотношении сульфидов [25]). Сделанные авторами литохимические пересчеты по приведенным в этой работе данным силикатного анализа показали, что отношение гидрослюда-каолинит в пласте внутриконтинентальной зоны равно 4,5, прибрежно-морской – 6,6.

Концентрирование глинистыми минералами ЭП из растворов определяется их способностью к катионному обмену и сорбции. Между этими процессами не

Элементы-примеси в органических микрокомпонентах и минеральном веществе углей, отн.ед.

Микрокомпоненты	v	Cr	Mn	Ni	Cu	As	Cd	Hg
Гелифицированные	3,3	⊤ 3,9	1 2,1	1,3	1,6	1,3	' 1,7	1,0
Фюзенизированные	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Глинистое вещество	9,2	54,8	3,2	5,1	12,3	4,1	7,1	3,7

существует резкой границы [12]. Обменная емкость каолинита и гидрослюд различна, о чем можно судить по следующим экспериментальным данным [2, 3] (мг · экв/100 г, рН 7): каолинит 1–10, гидрослюда 10–40. Для сравнения укажем, что органическая фракция почв (близкая по составу к ОВ торфа) имеет обменную емкость 150–500 мг · экв/100 г.

Различная обменная емкость глин объясняется особенностями их кристаллической структуры. Гидрослюды имеют электрически неуравновешенную решетку, вследствие чего более склонны к катионному обмену. Решетка каолинита электрически уравновешена, и его способность к обмену весьма мала [14].

Глинистые минералы легко сорбируют из растворов органическое вещество. Эксперименты с гуминовыми кислотами и глинистыми минералами показали [15], что иллитовые глины (гидрослюды) адсорбируют больше гуминовых кислот, чем все остальные. Основные механизмы взаимодействия в этом случае те же — сорбция на участках, где имеется дефицит положительных зарядов [10]. Сорбированное глинами органическое вещество вследствие высокой собственной обменной емкости как бы увеличивает общую обменную емкость глин по отношению к ЭП.

Важно отметить, что глинистые минералы, обладая электрическими полями малой силы, имеют весьма низкую избирательность катионного обмена [8]. Из этого можно сделать вывод, что концентрация элементов глинами в природных средах пропорциональна концентрации элементов в водных растворах. Для Ca, Mn, Ni, Cu, Zn, Cd, UO₂²⁺ это подтверждено экспериментально [26, 27].

В этой связи, кстати, оказалось возможным определение геохимических различий между средами, если какого-либо элемента в одной из них заведомо больше, чем в другой. Многочисленная литература посвящена, например, бору. Иллитовые глины (гидрослюды) морского происхождения содержат его в количестве 0,01-0,02, пресноводные - 0,001-0,005%.

Сульфиды железа – пирит или реже – марказит – являются весьма распространенными минеральными компонентами углей. Они легко определяются микроскопическими методами (в отраженном свете) и литохимическим пересчетом [7].

ЭП в сульфидах могут концентрироваться как в виде изоморфных примесей, так и самостоятельных минералов. Эти процессы особенно эффективны в диагенезе на стадии формирования коллоидного моносульфида, способного соосаждать халько- и сидерофильные металлы из растворов с низкой концентрацией. Соответствующим вопросам посвящена общирная литература.

Перейдем далее к анализу распределения элементов-примесей в органических и минеральных компонентах угольного вещества на примере антрацитов Донбасса.

Авторами предпринята попытка оценить концентрации некоторых ЭП в компонентах угля методом рентгеноспектрального микроанализа.

Пункты зондирования выбирались таким образом, чтобы органические микрокомпоненты (гелифицированные и фюзенизированные) и слойки глинистого вещества находились в непосредственном контакте, что дает основание считать общей внешнюю геохимическую среду. Низкие концентрации ЭП делают недостаточно надежными их количественные оценки. Поэтому в табл. 1 концентрации ЭП приведены в относительных единицах по отношению к концентрации ЭП в фюзенизированных микрокомпонентах. Данные табл. 1 показывают, что в глинистом веществе концентрации V, Mn, Ni, Cu, As, Cd, Hg в несколько раз, а Cr – в десятки раз более высокие, чем в органических (гелифицированных и фюзенизированных) компонентах. Фюзенизированное вещество характеризуется минимальной концентрацией ЭП.

Связи ЭП с минеральными компонентами углей более обстоятельно изучали путем разделения органических и минеральных компонентов фракционированием в тяжелых жидкостях (смесь бромоформа и спирта). Характеристика проб, результаты фракционирования и состав фракций приведены в работе [7]. В дополнение из проб были выделены сульфидные конкреции и образованы отдельные пробы. Наконец, были изучены породные прослои и вмещающие породы почвы и кровли пластов. Методом нейтронной активации определялось 23 эле-Menta: V, Co, Ni, Cu, As, Se, Rb, Sr, Mo, Ag, Cd, Sb, Cs, Ba, La, Ce, Sm, Eu, Lu, Hf, Hg, Th, U. Результаты приведены в табл. 2. Поскольку распределение всех изученных редкоземельных элементов совершенно идентично, они объединены в **Σ TR.** Рассмотрим полученные результаты.

И с х о д н ы е пробы. Как видно из табл. 2, исследованные пробы в соответствии с планом экспериментов заметно отличаются по величине зольности, представляя низко-, средне- и высокозольные угли (в соответствующей последовательности они расположены в таблице и сопоставляются в нижеследующем тексте). Пробы достаточно контрастны также по содержанию общей серы. Литохимический пересчет показывает, что они существенно различны по составу минеральных компонентов: содержание каолинита в приведенной последовательности снижается, гидрослюд — возрастает. Увеличивается также содержание пирита. Оценим характер распределения элементов-примесей.

Сравнивая пробы, нетрудно обратить внимание на то, что содержание почти всех ЭП в них увеличивается. Исключения составляют Cu (см. пробы 1 и 2), Sr (см. пробы 2 и 3), причем характерно, что различия концентраций элементов в указанных пробах невелики.

Легкие фракции (см. табл. 2, фракции "а"). Абсолютно преобладает та же тенденция. Исключения составляют содержания Си, Мо (см. пробы 1 и 2), а также V, Ag (см. пробы 2 и 3).

Тяжелые фракции (см. табл. 2, фракции "б"). Тенденция та же. Исключения составляют содержания Sr, Ba (см. пробы 2 и 3).

Сульфидные конкреции. Все изученные элементы четко делятся на две группы. В первую группу входят Со, Ni, Cu, As, Se, Mo, Ag, Cd, Sb, Hg. Содержания этих элементов в сульфидах заметно (иногда значительно) более высокие, чем максимальные концентрации в наиболее обогащенной ЭП тяжелой фракции пробы 3. Во вторую группу входят все остальные элементы, Концентрации их в сульфидах заметно ниже (на порядок), чем в любой из изученных фракций или исходных пробах. Для некоторых элементов этой группы концентрации оказались ниже предела чувствительности метода.

Вмещающие породы и породные прослои в углях. В табл. 2 приведены данные по трем основным литологическим типам пород, встречающимся в ассоциации с угольными пластами. Для большей части элементов концентрации снижаются в следующей последовательности: аргиллиты алевролиты - песчаники.

Приведенные результаты и их предварительное обобщение позволяют выявить связи ЭП с основными компонентами угольного вещества. Логика анализа следующая. Сопоставляя исходные пробы углей, пород и сульфидных конкреций, можно видеть, что в большинстве случаев концентрации ЭП в аргиллитах и сульфидах явно выше. При этом обнаруживается совершенно определенная закономерность — халько- и сидерофильные элементы (Co, Ni, Cu, As, Se, Mo, Ag, Cd, Sb. Нд) образуют максимальные концентрации в сульфидах, а литофильные 2 Литология и полезные ископаемые, № 6

Объекты изучени	Золь- ность	Со- держа- ние серы, %	Минеральные компоненты, в угле, %						Содержание, г/т					
	%		као- ли- нит	гид- ро- слю да	пи- рит	кварі	каль- цит	v	Co	Ni	Cu	As		
Угли:	1	ł	1	ł	ł	1	1	I	1	1	I	L		
Проба 1	9.5	1.2	6.6	1.4	2.1	2.8	1.1	28.6	0.9	9.8	27.7	11.2		
Фракция "а"	6,7	0,9		_			-	13,7	0,15	3,7	7,4	0,1		
Фракция "б"	74,3	4,9	_	-	_	_		60,4	3,4	16.7	30.3	37,6		
Проба 2	17,5	2,5	2,3	0,1	4,3	0,4	1,4	33,4	3,1	21,4	24,5	17,8		
Фракция "а"	7,8	2,1	_	_	_	_	_	17,2	0,6	9,4	6,4	0,9		
Фракция "б"	77,8	16,3	_	-	_	_	_	79,3	7,0	33,4	77,3	70,7		
Проба 3	24,4	3,1	0,3	21,5	5,3	4,4	0,5	37,9	6,1	30,9	33,4	29,8		
Фракция "а"	10,9	2,6	_	_	_	_	_	16,5	0,7	11.2	8,8	1,0		
Фракция "б"	86,4	19,8	-	-	-	-	-	80,3	11,2	41,5	80,3	99,8		
Конкреции пирита	_	_	_	_	_	-	_	44,0	12,7	180,7	88,5	250,2		
Пороль														
аргиллиты	94,4	-	0,4	88,9	Не обн.	3,6	0,3	77,3	7,5	15,1	68,1	10,9		
алевролиты	96,5	-	Не обн.	74,5	**	22,9	0,1	59,4	6,6	11,2	54,3	9,1		
песчаники	97,8	-	"	34,2	"	63,5	Не обн	40,4	2,8	6,0	5,0	6,6		
Примечание.	"а"и"	'б" —	фран	сции	угольн	ого ве	щества	плот	гносты	о мене	еиб	более		

Распределение элементов-примесей в основных

Номер	Компоненты	C	Содержание, % (суммарное содержание в пробе 100%)											
пробы	угольного ве- щества	v	Co	Ni	Cu	As	Se	Rb	Sr					
1	і Органические	93,0	61,6	1 86,9	1 89,9	78,0	۱ 61,7	61,5	י 97,9					
	Глина	3,8	11,6	2,2	3,4	1,4	2,9	38,5	2,1					
	Сульфиды	3,2	26,8	10,9	6,7	20,6	35,4	Не обн.	Не обн.					
2	Органические	73,3	.18,8	31,8	58,7	54,0	5,0	0,8	91,2					
	Глина	21,1	22,2	31,9	25,8	5,6	5,5	99,2	8,8					
	Сульфиды	5,6	59,0	36,3	15,5	40,4	89,5	Не обн.	Не обн.					
3	Органические	51,1	4,5	18,1	15,5	47,4	4,7	0,1	79,1					
	Глина	42,8	30,4	51,0	70,5	7,7	9,9	100,0	20,9					
	Сульфиды	6,1	65,1	30,9	14,0	44,9	85,4	Не обн.	Не обн.					

Таблица З

						_			_					
Se	Rb	Sr	Ag	Мо	Cđ	Sb	Cs	Ba	ΣTR	Hf	Hg	Th	U	
						1		1	1	11		1	1	
2,1	7,4	91,3	0.07	35,3	5,3	1,4	0.9	34,5	13.6	0,3	0,3	1,1	1,7	
0,1	6,3	53,5	0,01	9,9	0,9	0,6	0,3	44,4	3,7	0,1	0,07	0,3	0,2	
5,3	52,8	114,2	0,17	74,5	24,5	3,5	7,7	150,4	78,5	1,6	0,5	6,7	5,4	
4,1	13,8	144,0	0,1	48,5	6,2	1,9	1,7	70,4	27,2	0,9	1,7	1,9	2,1	
0,3	6,4	57,2	0,02	8,7	1,2	1,1	0,7	47,4	8,5	0,3	0,3	0,6	1,1	
14,0	73,5	177,1	0,2	95,4	33,5	4,8	13,2	240,3	155,3	1,7	2,4	8,3	6,7	
5,3	19,8	140,8	0,09	51,9	7,5	2,3	2,8	90,5	46,6	1,3	3,5	2,8	5,6	
0,5	7,7	61,8	0,01	9,3	1,5	1,4	0,9	50,3	10,4	0,4	0,4	0,7	1,3	
17,2	110,5	140,0	0,34	97,8	37,8	6,4	17,2	230,9	174,4	2,1	4,2	12,7	7,2	
85,4	Не обн.	Не обн.	0,45	183,5	84,9	29,9	Не обн.	Не обн.	1,4	0,04	5,9	Не обн.	Не обн.	
2,5	150,4	140,2	0,04	18,1	3,9	1,7	19,3	170,1	201,5	2,4	0,6	11,2	7,4	
2,7	117,0	155,0	Не обн.	16,7	3,4	1,1	12,5	116,5	150,1	1,2	0,7	9,9	5,6	
2,1	5,7	170,8	**	8,8	0,6	0,1	1,9	39,4	45,7	0,4	0,8	7,4	4,9	
	_													

4

1900 кг/м³.

компонентах угольного вещества

Мо Cd Sb Cs Ba ΣΤR Ηf Hg Th U среднее Ag 88,0 85,7 41,7 53,4 34,5 93,2 88,4 88.8 55,9 85,9 93,9 78,8 0,7 0,8 0,9 1,7 45,6 6,8 11,7 11,0 2,8 14,1 6,1 9,8 He He 12,4 11,3 13,5 57,4 44,9 He 0,4 0,2 41,3 He обн. обн. обн. обн. 80,0 78,1 35,9 24,2 1 78,1 65,0 75,0 42,8 46,4 66,6 53,1 27,5 3,4 33,4 0,4 5,9 8,1 100 21,0 34,1 24,3 3,2 53,6 21,5 58,9 67,7 0,9 He 19,9 16,6 He He 0,7 54,9 He обн. обн. обн. обн. 73,4 64,2 30,5 15,6 1 60,5 38,5 59,0 27,5 16,0 62,1 33,0 7,4 9.3 9,8 15,5 100,0 39,5 61,0 40,0 3,6 84,0 37,9 42,6 19,2 26,5 59,7 68,9 He 0,5 1,0 68,9 He 24,4 He He обн. обн. обн. обн.
(V, Rb, Sr, Cs, Ba, TR, Hf, Th, U) – в аргиллитах. Отметим, что элементы первой группы всегда присутствуют и в аргиллитах, хотя в заметно более низких концентрациях, в то же время элементы второй группы образуют в сульфидах очень низкие концентрации. Отметим далее, что концентрации литофильных элементов в аргиллитах и халько- и сидерофильных в сульфидах всегда выше, чем в тяжелых фракциях угольных проб – самых обогащенных фракциях угольного вещества.

Завершая описание фактического материала, обратим внимание на то, что концентрации ЭП в тяжелых фракциях всех проб значительно выше, чем в легких.

• Сопоставляя распределение ЭП с результатами литохимических пересчетов (см. табл. 2), можно заметить отчетливую коррелированность содержания ЭП с минеральным составом: концентрация ЭП литофильной группы увеличивается с увеличением содержания в пробах гидрослюд и уменьшается с увеличением содержания каолинита. Концентрация халько- и сидерофильных элементов растет параллельно увеличению содержания пирита.

Приведенные данные позволяют сформулировать главный вывод: концентрации изученных элементов максимальны в минеральных компонентах угольного вещества – гидрослюдах и сульфидах железа.

Оценим далее относительное распределение масс ЭП в основных носителях – органическом веществе и минеральных примесях. Ориентировочно такая оценка может быть выполнена, исходя из следующих допущений: 1) концентрация ЭП в органическом веществе утлей соответствует их концентрации в легких фракциях; 2) масса органического вещества равна разности между массой пробы и величиной зольности; 3) абсолютно преобладающими носителями ЭП в минеральных компонентах являются гидрослюды и сульфиды; 4) концентрация ЭП в гидрослюдах и сульфидах соответствует их концентрации в аргиллитах и сульфидных конкрециях. Результаты оценок, приведенные в табл. 3, весьма показательны.

В малозольных углях, содержащих относительно небольшое количество минерального материала (проба 1), основная доля ЭП (78,8%) находится в составе органического вещества (здесь и далее приводятся средние значения). На долю сульфидов приходится 12,4%, причем абсолютно преобладают халько- и сидерофильные элементы. В составе глинистого вещества доля ЭП составляет 9,8%.

В пробах 2 и 3, в которых зольность углей увеличивается, характер распределения элементов принципиально меняется. Возрастает доля халько- и сидерофильных элементов, связанных с сульфидами (проба 2 – 19,9%, проба 3 – 24,4%). Растет также доля элементов в гидрослюдах (проба 2 – 27,5%, проба 3 – 42,6%).

Увеличение массовой доли ЭП, связанных с минеральным веществом, естественно объясняется ростом самой массы минералов-носителей — пирита и гидрослюды. Масса элементов, для которых носителем является органическое вещество, последовательно снижается с 53,1% в пробе 2 до 33,0% в пробе 3.

* *

Подводя общий итог, отметим главное: масса ЭП в углях зависит от их концентрации в носителях (органических и минеральных компонентах) и от соотношения между носителями.

В углях с изменчивой петрографией в добавление к этому следует указать на зависимость концентрации ЭП в органическом веществе от соотношений между гелифицированными, фюзенизированными и липоидными микрокомпонентами в его составе. Для углей среднего карбона Донбасса, с характерным для них абсолютным преобладанием гелифицированного вещества, влиянием петрографического состава можно пренебречь. Указанные закономерности имеют важное практическое значение, поскольку позволяют дать обоснованную оценку углей как комплексного сырья для извлечения ценных компонентов. Поясним это на следующем примере.

Проба 3 имеет зольность, приблизительно соответствующую зольности рядовых углей Донецкого бассейна, направляемых на обогащение. По тому же показателю тяжелая фракция "б" этой пробы близка по составу к отходам обогащения. Из табл. 2 видно, что в тяжелой фракции (и по аналогии – в отходах обогащения) концентрация большинства ЭП максимальна, что естественно, поскольку здесь сосредоточены основные носители – глины и сульфиды. Из этого ясно, что материалами с самой высокой концентрацией изученных ЭП являются отходы обогащения.

Из нескольких возможных путей утилизации отходов к наибольшей концентрации ЭП в продуктах переработки приводит газификация, поскольку температуры этого процесса значительно ниже температур сжигания углей на ТЭС [24], что позволяет снизить потери ЭП в газовой фазе.

В связи с проблемами комплексного использования заслуживает внимания существенное обогащение сульфидов Ni, As, Se, Mo, а по результатам других исследований – Au. Вопрос о целесообразности извлечений сульфидов из отходов обогащения рассматривался неоднократно [22, 24]. В случае, если подобная технология окажется экономически целесообразной, сульфиды углей могут быть рассмотрены как самостоятельное сырье для получения упомянутых ЭП.

При сжигании углей на современных ТЭС разная для разных ЭП, но обычно значительная часть их массы переходит в состав дымовых уносов, выбрасывается в атмосферу, создавая весьма сложные экологические проблемы. Это прежде всего касается ЭП, которые концентрируются в сульфидах и органическом веществе. Возможность и масштабы перехода в газовую фазу ЭП, связанных с глинами, требуют специального изучения.

Проведенные исследования позволяют также сделать некоторые выводы общего значения. Известно [23] многообразие факторов, влияющих на накопления ЭП в угольном веществе. Полученные результаты позволяют прибавить к их перечню минеральный состав глин. Именно многофакторность процесса, определяемая всем комплексом палеогеографических условий торфяной стадии углеобразования, объясняет широкое варьирование комплексов ЭП, связанных с органической и неорганической частями углей, особенно наглядное при сравнении различных бассейнов и месторождений [23]. Авторы полагают, что именно это многообразие делает необходимым индивидуальное изучение ЭП в каждом месторождении и бассейне, и во всех случаях это будет творческая задача.

Список литературы

- 1. Брагин Ю.Н. Глинистые минералы каменноугольных отложений юго-западной части Донбасса // Литология и полез. ископаемые. 1973. № 6. С. 24-29.
- 2. Браунлоу А.Х. Геохимия. М.: Недра, 1984. 463 с.
- 3. Гаррелс Р.М., Крейст Ч.Л. Растворы, минералы, равновесия. М.: Мир, 1968. 368 с.
- 4. Гойло Э.А., Котов Н.В., Франк-Каменецкий В.А. Экспериментальные исследования влияния при различных температурах на кристаллическую решетку каолинита//Физические методы исследования минералов осадочных пород. М.: Наука, 1966. С. 78-81.
- 5. Зарицкий П.В. Превращение каолинита в гидрослюду в тонштейнах Донбасса // Минерал. журн. 1987. Т. 9. № 3. С. 54-64.
- 6. Кизильштейн Л.Я. Генезис серы в углях. Ростов н/Д: Изд-во Рост. ун-та, 1975. 198 с.
- 7. Кизильштейн Л.Я., Мостовой П.П., Перетятько А.Г. Литохимический метод оценки состава глинистых минералов углей и его практические применения // Изв. вузов. Геология и разведка. 1987. № 9. С. 69-71.
- 8. Кизильштейн Л.Я., Федоров Ю.А., Лутохин А.Г., Гальчиков В.В. Натрий в углях Донбасса// Разведка и охрана недр. 1984. № 2. С. 33-36.
- 9. Клубова Т.Т. Механизм взаимодействия глинистых минералов и органических веществ в осадочных породах // Органическое вещество современных и ископаемых осадков. М.: Наука, 1971. С. 204-217.

- 10. Клубова Т.Т. Минералогическое и экспериментальное изучение устойчивости глинистых минералов в различных типах осадочных пород // Физические и химические процессы и фации. М.: Наука, 1969. С. 51-56.
- 11. Ковалев В.А. Болотные минералого-геохимические системы. Минск: Наука и техника, 1985. 327 с.
- 12. Корренс К.В. Источники элементов в осадочных породах // Междунар. геохим. конгр. (тез. докл.). Т. II. 1971. С. 691-692.
- 13. Метаморфизм углей и эпигенез вмещающих пород. М.: Недра, 1975. 256 с.
- 14. Райтбуро В.М., Слонимская М.В. Кристаллохимия поверхности глинистых минералов // Физические и химические процессы и фации. М.: Наука, 1968. С. 42-50.
- 15. Рашид М.А., Бакли Д.Е., Робертсон К.Р. Взаимодействие морских гуминовых кислот с глинистыми минералами в природных осадках // Междунар. геохим. конгр. (тез. докл.). Т. II. 1971. С. 917-918.
- 16. Семашева И.Н. О процессах образования каолинитовых глин на примере Ангренского буроугольного месторождения // Докл. АН СССР. 1959. Т. 128. № 2. С. 387-390.
- 17. Смирнов Б.В., Трунов Б.Д., Передельский Л.В. К вопросу о минералогическом составе глинистых углевмещающих пород Восточного Донбасса // Исследования по минералогии и петрографии на территории Северного Кавказа и Донбасса. Ростов н/Д: Изд-во Рост. ун-та, 1971. С. 154-158.
- 18. Тимофеев П.П., Боголюбова Л.И. Вторичные преобразования органического вещества в различных фациальных условиях // Литология и полез. ископаемые. 1966. № 5. С. 27-36.
- 19. Тимофеев П.П., Боголюбова Л.И. Фации и изменение глинистых минералов в торфяниках Рионского межгорного прогиба // Литология и полез. ископаемые. 1972. № 3. С. 48-75.
- 20. Тимофеев П.П., Боголюбова Л.И., Еремеев В.В. и др. Особенности преобразования вещества осадков различных фаций в процессе формирования пород // Состояние и задачи советской литологии. Т. III. М.: Наука, 1970. С. 145–167.
- 21. Трунов Б.Д. Ассоциации высокодисперсных минералов в углевмещающих глинистых породах окраинных частей Донецкого бассейна // Минералого-петрографические исследования на Северном Кавказе и в Донбассе. Ростов н/Д: Изд-во Рост. ун-та, 1972. С. 25-31.
- 22. Шпирт М.Я. Безотходная технология. М.: Недра, 1986. 255 с.
- 23. Юдович Я.Э. Геохимия ископаемых углей. Л.: Наука. Ленингр. отд-ние, 1978. 262 с.
- 24. Якунин В.П., Ягроскин А.А. Использование отходов обогащения углей. М.: Недра, 1978. 168 с.
- 25. Baily A. Chemical and mineralogical differences between Kittanning Coal from marineinfluenced versus fluvial sequences // J. Sediment. Petrol. 1981. V. 51. № 2. P. 383-395.
- 26. Borovec Z. Co, Ni and Cu absorption on clay minerals and its relation to cation exchange capacity // Cas. miner. a geol. 1983. V. 28. № 2. P. 113-125.
- Borovec Z. Trace elements accumulation in clay minerals // 9-th Conf. Clay Miner. and Petrol. Zvolen, 31 Aug. - 3 Sept., 1982. Praha: Geol., 1984. S. 201-208.
- 28. Diessel zur Kenntnis der Bildungsweise des Flözes Katharina im niederreinisch wesfälischen Steinnohlenbeiken // Bergbau Aich. 1961. B. 22. Hft 3. S. 69-73.
- 29. Tomadin L. Clay mineralogy of reccut sediments around the Po River Deita // J. Geol. 1978 (1979). V. 43. № 1. P. 249-275.
- 30. Yeskis D., Koster G. van, Groos A.F., Guggenheim S. The dehydroxylation of kaolinite // Amer. Mineralogist. 1985. V. 70. № 1-2. P. 195-164.

Ростовский государственный университет

Поступила в редакцию 18. П. 1988

УДК 550.4:556.14 © 1989

Шмарнович Е.М., Максимова М.Ф., Бровин К.Г., Полупанова Л.И.

ПОВЕДЕНИЕ ИТТРИЯ И ЛАНТАНОИДОВ В ПЛАСТОВО-ИНФИЛЬТРАЦИОННОМ РУДООБРАЗУЮЩЕМ ПРОЦЕССЕ

Охарактеризовано распределение на инфильтрационном урановом месторождении в профиле рудоконтролирующей пластовой эпигенетической зональности иттрия и иттербия. Показано, что и другие редкоземельные элементы, так же как и скандий, могут активно извлекаться из вмещающих пород на фронте зоны пластовой лимонитизации в связи с понижением pH среды, мигрируя в форме моносульфатных комплексов, и переосаждаться в урановорудной зоне при нейтрализации подкислившихся вод.

В наших предыдущих публикациях [24, 25] было описано поведение скандия при развитии зон пластового окисления и формировании экзогенного эпигенетического уранового (и сопутствующего ему селенового, рениевого, иногда молибденового и ванадиевого) оруденения. В частности, было показано, что в связи со снижением pH пластовых вод на фронте продвижения зоны лимонитизации скандий – типичный элемент-гидролизат – способен выщелачиваться из вмещающих терригенных пород и, мигрируя в форме ионов ScOH²⁺ – Sc³⁺, переосаждаться далее в пределах урановорудной зоны в результате нейтрализации подкислившихся растворов. Это приводит к появлению дефицита скандия в пластово-окисленных песках и двукратному обогащению данным металлом пород урановорудных роллов (в среднем 5–6 г/т против 2–3 г/т в исходных сероцветных песках).

Так как ответственным за формирование эпигенетических аккумуляций скандия является нейтрализационный геохимический барьер, пространственно совпадающий с барьером восстановительным, то предполагается, что скандий в рассматриваемых рудонакоплениях находится преимущественно в гидроксидной минеральной форме и потому способен легко переходить в технологический раствор при применении сернокислотного способа подземного выщелачивания (ПВ) урановых руд. И действительно, комплексом лабораторных и натурных экспериментов установлено, что скандий в концентрациях порядка 0,5-0,7 мг/л появляется в промышленных растворах ПВ уже при достижении величины рН ниже 6,0-5,5, т.е. еще до начала извлечения основной массы урана. Менее эффективным для попутной добычи скандия, по данным термодинамических расчетов, представляется карбонатный способ ПВ, где возможности перевода рассматриваемого металла в раствор ограничены относительно небольшой устойчивостью его дикарбонатного комплекса (K_{ycr} Sc (CO₃)² = 10^{17,8} [25]).

Данные, полученные при изучении инфильтрационных аккумуляций, позволили высказать предположение, что эффект снижения pH гидрогеохимической среды во фронтальных частях зон пластового окисления может обеспечить перевод в раствор и осаждение при последующей нейтрализации ряда других редкоземельных элементов¹, в первую очередь являющихся близкими геохимическими аналогами скандия – иттрия и лантаноидов [24, 25].

^{&#}x27;К "редкоземельным элементам" авторы в соответствии с рекомендацией Международного союза по общей и прикладной химии [7] относят скандий, иттрий и лантаноиды ряда лантан – лютеций.

Распределение редкоземельных элементов в профиле пластовой рудоконтролирующей
эпигенетической зональности на инфильтрационном урановом месторождении
в алловнальных отложениях нижнего зоцена*

_	Содержание элементов, г/т					
Подзона	Sc	Y	Yb			
Неизмененных пород	$\frac{2,0-5,2}{4,1}$ (3)	$\frac{5-25}{16,0}$ (3)	< 1-4 (3)			
Ореола урана	$\frac{1-18}{4,9}$ (64)	$\frac{1-43}{15,2}$ (62)	< 1-8,8 (62)			
Бедных урановых руд	$\frac{2,6-15,0}{6,8}$ (15)	$\frac{4-170}{32,0}$ (12)	< 1-17 (12)			
Рядовых урановых руд	$\frac{2,4-23,0}{8,1}$ (32)	$\frac{4-60}{25,0}$ (27)	< 1-30 (26)			
Богатых урановых руд	$\frac{4-25}{14,2}$ (10)	$\frac{7.5-235}{112.0}$ (6)	< 1-42 (5)			
Выноса урана без окисле- ния пирита	$\frac{3-16}{7,8}$ (26)	$\frac{1,8-96}{21,3}$ (26)	< 1-10 (26)			
Неполного окисления пирита	$\frac{1;7-11,0}{6,9}$ (25)	$\frac{6-39}{16,7}$ (24)	< 1-4,9 (24)			
Полного окисления пирита	$\frac{1,7-8,7}{3,7}$ (22)	$\frac{4,7-18}{11,7}$ (22)	< 1-3,5 (22)			

*В числителе приведены пределы содержаний, в знаменателе – среднее содержание, в скобках – число проб.

В табл. 1 и на фиг. 1–3 представлены результаты изучения распределения иттрия и иттербия в профиле рудоконтролирующей эпигенетической зональности на месторождении в аллювиальных отложениях нижнего эоцена (по данным количественного спектрального анализа 172 керновых проб). Рудовмещающие отложения представлены сероцветными разнозернистыми (преимущественно среднезернистыми) олигомиктовыми кварцевыми песками, содержащими катуны, линзы и невыдержанные прослои глин гидрослюдисто-каолинитового и монтмориллонит-каолинитового состава. Пески практически бескарбонатны; в зоне неизмененных пород они содержат рассеянные углистые остатки (вплоть до тонких прослоев бурого угля) и дисульфиды железа (содержание S_{пир} порядка 0,1–0,5%). Зона пластового окисления образует в разрезе водоносного горизонта два "языка", разделенных линзой водоупорных глин и обрамляемых сложной системой линзовидно-роллообразных тел (см. фиг. 1) с урановым, селеновым, рениевым и частично молибленовым оруденением.

Селеновое оруденение сосредоточено в подзонах неполного окисления пирита, опережающего выноса урана и богатых урановых руд (Se до 0,68%); рениевое — в подзонах богатых, рядовых, бедных урановых руд и ореола (Re до 7,3 г/т); эпигенетические концентрации молибдена (до 0,09%) фиксируются преимущественно лишь в богатых и, реже, рядовых урановых рудах.

Распределение с к а н д и я в пределах изученного профиля крайне прихотливое. Повышенные (до 25 г/т) эпигенетические концентрации этого металла в песках урановорудной зоны сочетаются с его сингенетическими накоплениями в глинах (10-15 г/т), что несколько затушевывает строение анализируемой геохимической зональности. Вместе с тем глинистые разности пород по срав-



Фиг. 1. Профиль рудоконтролирующей пластовой эпигенетической зональности на месторождении в аллювиальных отложениях зоцена

 1 – водоупорные алеврито-глинистые породы (остальное – водопроницаемые песчаные породы);
 2 – граница распространения зоны пластового окисления; подзоны:
 3 – полного окисления пирита;
 5 – выноса урана без окисления пирита;
 6 – богатого и рядового уранового оруденения;
 7 – бедного уранового оруденения;
 8 – ореола рассеяния урана (не заштрихованы неокисленные породы с кларковой ураноносностью);
 9 – направление движения пластовых вод;
 10 – места отбора проб



1 - > 100 r/r; 2 - or 20 go 100; 3 - or 10 go 20; 4 - < 10 r/r

нению с неизмененными песчаными повышенными сингенетическими концентрациями иттрия и иттербия не выделяются; фоновые концентрации последних в обоих случаях находятся соответственно на уровнях 10-20 и 1-2 г/т.

На фиг. 2 видно, что эпигенетические аккумуляции иттрия в области выклинивания зоны пластового окисления образуют сложную роллоподобную залежь, расщепляющуюся в разрезе на линзовидные тела при углублении в неизмененные сероцветы. Породы подзоны полного окисления дисульфидов железа в целом



 $l \to 10 \text{ r/r}; 2 \to 0 \text{ r} 3 \text{ go } 10; 3 \to 0 \text{ r} 1 \text{ go } 3; 4 - < 1 \text{ r/r}$

обеднены рассматриваемым металлом (среднее по 22 пробам 11,7 г/т); в подзоне частичного окисления пирита содержания Y возрастают в среднем до 16,7 г/т (24 пробы) и далее в подзоне опережающего выноса урана (с сохранившимся пиритом) – до 21 г/т (26 проб). Контур эпигенетических рудонакоплений иттрия (с содержанием более 20 г/т) в общих чертах повторяет контур кондиционных урановых руд, отличаясь от последнего лишь деталями и в целом не выходя за его пределы. В подзоне богатого уранового оруденения средние значения концентраций иттрия составляют 112 г/т (6 проб), рядового оруденения и бедного оруденения – 25–32 г/т (всего 57 проб), ореола и неизмененных сероцветов – 15–16 г/т (65 проб). Наиболее высокие (170–235 г/т) содержания иттрия (кларк концентрации порядка 10–15) установлены в пробах песка как с богатым, так и с бедным урановым оруденения восстановительствует об отсутствии полного пространственного совмещения восстановительного (для U) и вероятного нейтрализационного (для Y) геохимических барьеров за выклиниванием пластово-окисленной зоны.

Рудные пробы песков, наиболее богатые иттрием, выделяются максимально высокими для данного профиля концентрациями скандия (27 г/r), иттербия (42 г/r), а также значительными содержаниями лантана (155 г/r), церия (140 г/r), неодима (110 г/r), эрбия (17 г/r), определенными количественным спектральным методом. Это свидетельствует о единой для перечисленных компонентов причине рудоосаждения, каковой в данном случае, вероятно, является нейтрализационный (щелочной) геохимический барьер.

Распределение и т т е р б и я в профиле пластовой рудоконтролирующей зональности (см. фиг. 3) близко к распределению иттрия, хотя фиксируемая зона накопления Yb несколько уже и "рудные" линзы более разобщены в разрезе. Пластово-окисленные породы, и в частности подзоны полного окисления, здесь также выделяются дефицитом рудного компонента, а наиболее обогащенные им участки располагаются непосредственно за выклиниванием зоны пластовой лимонитизации. Максимальные содержания иттербия в песках (см. табл. 1) последовательно возрастают от подзоны неполного окисления (4,9 г/т) к подзоне выноса урана (10 г/т), богатых и рядовых урановых руд (соответственно 42 и 30 г/т), резко снижаясь в подзонах бедных урановых руд (17 г/т), ореола (8,8 г/т) и далее безрудных неизмененных пород (4 г/т).

Таким образом, основная область выноса из пород иттрия и иттербия, так же как и скандия, располагается в пределах передовой части зоны лимонитизации, вероятно, отвечающей участку снижения рН пластовых растворов [9, 23]. Об этом свидетельствуют также результаты анализа образца глины, в неокисленной части которого содержания Se. Y и Yb составили соответственно 22; 46 и 3 г/т, а в окисленной – 15; 15 и 2 г/т. Аналогичные данные получены для участка перехода однородного неокисленного песка к лимонитизированному, где концентрации скандия резко уменьшаются от 6 до 2 г/т, иттрия – от 28 до 4,7 г/т, иттербия – от 2,3 до < 1,0 г/т.

В пределах зоны рудоосаждения часть рассматриваемых металлов концентрируется в новообразованных оксидах и силикатах урана, в которых, по данным локального лазерного анализа, содержание иттрия достигает 0,2-0,5%, скандия — превышает 0,01%, иттербия — 0,003%. В выделениях настурана отмечены повышенные концентрации лантана (0,03%), гадолиния (0,05%),



Фиг. 4. Зависимость растворимости гидроксидов редкоземельных элементов от рН при 25 °С. Рассчитано по данным, приведенным в работах [8, 11, 19]

церия (0,02%). В целом же минералогические особенности проявления редкоземельных металлов в полиэлементных пластово-инфильтрационных рудах остаются пока не выявленными.

Скандий, иттрий и лантаноиды обычно рассматриваются в химии как элементы-гидролизаты, которые по понижению величин произведений растворимости гидроксидов составляют следующий ряд: Ce \rightarrow Pr \rightarrow La \rightarrow Nd \rightarrow Y \rightarrow Sm \rightarrow Tb \rightarrow \rightarrow Eu \rightarrow Ho \rightarrow Er \rightarrow Gd \rightarrow Yb \rightarrow Lu \rightarrow Sc, т.е. в чистой воде в целом наиболее хорошо растворимы кислородные соединения лантаноидов цериевой подгруппы, менее иттрия, далее лантаноидов иттриевой подгруппы и затем скандия.

Растворимость гидроксидов редких земель (при наличии в растворе простых катионов Me³⁺) резко возрастает в кислой области, увеличиваясь на три порядка при снижении величины pH на единицу (фиг. 4). Однако, как показывают термодинамические расчеты, выполненные на основе констант, заимствованных из работ [8, 11], и в нейтральной среде величина этой растворимости (в моль/кг H₂O) для гидроксидов металлов цериевой подгруппы и иттрия является довольно высокой и составляет при pH 7: для Ce $10^{-0.2}$, Pr $10^{-1.1}$, La $10^{-1.45}$, Nd $10^{-2.11}$, Y $10^{-3.50}$; для Sm, Tb, Eu, Ho, Er, Gd, Yb, Lu она находится в пределах $10^{-4.8} - 10^{-6.1}$, а для Sc составляет $10^{-8.71}$. Таким образом, явления гидролиза при нейтрализации кислых вод и отсутствии в растворах других связывающих анионов ограничивают миграцию скандия и в какой-то мере тяжелых лантаноидов, но никак не иттрия и большинства металлов цериевой группы, способных сохранять в чистой воде значительные концентрации вплоть до условий относительно высокой щелочности среды.

Вместе с тем миграционная способность иттрия резко ограничивается присутствием в природных водах ф т о р а – в связи с образованием труднорастворимого соединения YF₃, являющегося кристаллическим аналогом флюорита [11, 14, 15, 19]. При средней величине концентрации фтора в подземных водах, равной, согласно данным С.Л. Шварцева [21], 0,45 мг/л ($10^{-4}, 6^3$ моль/кг H₂O), поле термодинамической устойчивости трифторида иттрия вытесняет поле его оксида вплоть до величины pH 10,2 и только в ультращелочной области, малореальной для природных сред, становится возможным образование Y_2O_3 . Расчеты показывают, что в интервале pH 4–7 при указанной фоновой концентрации иона F⁻ концентрация Y^{3+} в равновесии с кристаллической фазой YF₃ составляет всего $10^{-7,25}$ моль/кг H₂O, т.е. $5 \cdot 10^{-6}$ г/л (при нулевом значении ионной силы раствора).

Фториды скандия и лантаноидов обладают значительно более высокой растворимостью (скандия в том числе, в связи с образованием весьма устойчивых комплексных соединений ряда $ScF^{2+} - ScF_4^-$). Так, по данным термодинамических расчетов, выполненных на основе имеющихся констант [8], растворимость CeF_3 (флюоцерит) при той же фоновой фторидности водной среды и в том же интервале pH (4–7) составляет $10^{-1,21}$ моль/кг H₂O (порядка 8,7 г/л Се при нулевой ионной силе), а растворимость LaF₃ [11] – соответственно $10^{-3,96}$ моль/кг H₂O (порядка 15,7 мг/л La при нулевой ионной силе). Растворимость фторида иттербия в чистой воде (pH 6,0), согласно результатам выполненных нами экспериментов, составила $1 \cdot 10^{-3}$ г/л ($10^{-5,24}$ моль/кг H₂O Yb³⁺); расчетная величина $\PiP_{YbF_3} = 10^{-19,52}$; ориентировочное значение стандартной свободной энергии Гиббса образования YbF₃ составляет 384,2 ккал/моль.

Таким образом, в водных фторидных средах резко ограничивается миграция иттрия $(10^{-6} г/л в слабокислой – нейтральной среде), но может обеспечи$ $ваться транспортировка иттербия <math>(10^{-3} г/л)$ и активная миграция лантана $(10^{-2} г/л)$, церия (n г/л) и, вероятно, других лантаноидов цериевой подгруппы. Для этих элементов роль основного ограничителя миграции приобретает фосфат-ион.

Так, расчетная величина растворимости широко распространенного минерала монацита CePO₄ в средах с фоновыми концентрациями фосфорной кислоты (среднее для подземных вод сферы гипергенеза – $10^{-5,73}$ моль/кг H₂O [21]), не содержащих других аддендов, при pH 7 составляет 1,3 · 10^{-8} г/л, а при pH 6 – 1,3 · 10^{-6} г/л (без учета влияния ионной силы). Расчетные значения концентраций лантана в равновесии с LaPO₄ в тех же условиях еще более низкие – при pH 7 составляют 1,8 · 10^{-10} г/л, при pH 6 – $1,8 \cdot 10^{-8}$ г/л.

Растворимость кристаллических фторидов иттрия (ксенотим) и иттербия была изучена нами экспериментально. Иттрий в растворе определялся на плазматроне ПОЛИВАК К-1000 в 0,7-молярной HC1 [25], иттербий – спектрофотометрическим методом с арсеназо III. В опытах с YPO₄ после выдержки в течение 6 мес и достижения равновесия в системе концентрация иона Y³⁺ в чистой воде (конечное значение pH 6,18) составила 1,3 · 10⁻⁴ г/л (10^{-5,84} моль/кг H₂O); отсюда произведение растворимости ксенотима равно 10^{-18,87} и ориентировочная величина стандартной свободной энергии Гиббса его образования – 433,34 ккал/моль. В аналогичных опытах с YbPO₄ (pH_{кон} 5,98) концентрация Yb³⁺ в растворе составила 5 · 10⁻⁵ г/л; расчетные величины ПР_{УbPO₄} = 10^{-20,65} и $\Delta G_{298,15}^{0}$ YbPO₄ = -428,17 ккал/моль².

Полученные данные свидетельствуют о том, что фосфаты иттербия и, вероятно, его аналогов имеют в близнейтральной среде столь же низкую растворимость, что и фосфаты цериевых редких земель — при фоновой фосфатности подземных вод и отсутствии комплексообразования активные концентрации Yb³⁺, равновесные с YbPO₄, при pH 7 отвечают значению 6,8 · 10⁻⁸ г/л, а при pH 6 — 6,8 · 10⁻⁶ г/л. Вместе с тем растворимость фосфата иттрия определилась более высокой, конкурирующей в нейтральных и слабокислых средах с растворимостью VF₃ — при pH 7 равна 2,1 · 10⁻⁶ г/л Y³⁺, при pH 6 — 2,1 · 10⁻⁴ г/л Y³⁺.

Таким образом, сообщество редкоземельных элементов по характеру ведущих компонентов-осадителей оказывается неоднородным; при этом скандий может быть представлен как оксифильный металл, практически безразличный

² Необходимая для расчета величина $\Delta G_{298,15}^{9}$ Yb³⁺ взята из работы В.М. Латимера [6].

к вариациям фторидности и фосфатности гидрогеохимической среды, иттрий как флюорофильный и фосфофильный элемент, лантаноиды иттриевой подгруппы охарактеризованы как преимущественно фосфофильные и частично флюорофильные, лантаноиды цериевой подгруппы — как фосфофильные.

Ф т о р и д н ы е к о м п л е к с ы рассматриваемых элементов (типа MeF²⁺ – MeF₄) термодинамически охарактеризованы для Sc, Y, La и Ce [8], их образование требует присутствия в растворе аномально высоких содержаний иона F⁻. Наиболее реален в экзогенных природных системах монофторидный комплекс иттрия YF²⁺, преобладающий над ионом Y³⁺ при величине $a_{\rm F}$ - более $10^{-4,83}$ моль/кг H₂O. Однако его активность в равновесии с YF₃ при средней величине концентраций F⁻ в подземных водах $10^{-4,63}$ составляет примерно $5 \cdot 10^{-6}$ г/л, т.е. учет этого комплекса практически не влияет на вывод о слабой миграции иттрия во фторсодержащих средах.

Все редкоземельные металлы образуют в присутствии иона SO₄²⁻ прочные м о н о с у л ь ф а т н ы е комплексы, константы нестойкости которых варьируют в чрезвычайно узких пределах [14] – от $10^{-3,40}$ (CeSO₄⁺) и $10^{-3,47}$ (YSO₄⁺) до $10^{-3,58}$ (ErSO₄⁺, YbSO₄⁺) и $10^{-3,66}$ (SmSO₄⁺, GdSO₄⁺). Как показывают расчеты, эти комплексы превалируют над простыми катионами Me³⁺ уже при активности сульфатной серы, превышающей $10^{-3,3} - 10^{-3,0}$ моль/кг H₂O (порядка 50–100 мг/л SO₄²⁻), что обычно всегда достигается в аридных провинциях. Наличие повышенной сульфатности среды способствует, таким образом, усилению миграционных возможностей рассматриваемых металлов, повышая растворимость кристаллической фазы YF₃ в близнейтральных и слабокислых средах с $5 \cdot 10^{-6}$ до 2,8 $\cdot 10^{-5}$ г/л при $a_{SO_4^2} - = 10^{-2,5}$ моль/кг H₂O и до 9,1 $\cdot 10^{-5}$ г/л при $a_{SO_4^2} - = 10^{-2,5}$ моль/кг H₂O и при рH 7 с 1,3 $\cdot 10^{-6}$ до 1,7 $\cdot 10^{-5}$ г/л.

Гидроксидных комплексов типа $Me(OH)_{4}^{-}$, устойчивых в сильнощелочной обстановке, иттрий и лантаноиды в отличие от скандия, видимо, не образуют, так как не обладают признаками амфотерности [14, 15, 19].

Нередко встречающееся в публикациях и основанное на ранних работах В.В. Щербины [3] суждение о возможности энергичной миграции некоторых лантаноидов и прежде всего церия в четырехвалентной форме, по-видимому, ошибочно, так как величина равновесия реакции Ce⁴⁺ + e = Ce³⁺ составляет +1,74 B [8], что недостижимо даже в условиях земной поверхности.

В геохимической литературе широко распространены представления о важной роли в миграции редкоземельных элементов их карбонатны комплексов с о в типа $Me(CO_3)_n^{3-2n}$. В основу этого заключения легли данные о карбонатном или фторкарбонатном составе ряда природных минералов (лантанит, бастнезит, синхиазит, паризит, рентгенит и др.) [1, 3, 11, 22], результаты многих экспериментальных работ по изучению растворимости соединений иттрия и лантаноидов в водных карбонатных системах [3, 4, 11, 14–18], данные C.P. Крайнова [5] о возрастании концентраций TR в подземных водах нефелиновых сиенитов по мере роста содержания CO_3^2 . На это же может указывать подтвержденное нашими работами [25] существование устойчивых карбонатных комплексов скандия; при этом анион Sc $(CO_3)_2^2$ является, по-видимому, ведущей формой миграции элемента в близнейтральных подземных водах.

В литературе [8] известны термодинамические константы устойчивости монокарбонатного комплекса лантана ($K_{ycr}LaCO_3^* = 10^{7,72}$) и его аналогов ряда $La(CO_3)_n^{3-2n}$ (где n = 2-4). Л.В. Рузайкиной [10] путем изучения растворимости карбонатов редких земель в растворах K_2CO_3 определены соответствующие константы карбонатных комплексов неодима и европия, которые составили: для NdCO_3^* 10^{8,23}; Nd(CO_3)_2^- 10^{10,43}, Nd(CO_3)_3^{3-} 10^{12,0}, Nd(CO_3)_4⁵⁻ 10^{13,20}; для EuCO_3^* 10^{7,11}, Eu(CO_3)_2 10^{10,56}, Eu(CO_3)_3^{3-} 10^{12,49}. Как видно, монокарбонатные комплексы неодима более устойчивы, чем европия, а последние

Результаты расчета концентрационных констант равновесия реакции растворения Y₂O₃ в щелочной карбонатной среде

Номер опыта	$C_{\Sigma CO_2},$ мољ/кг H ₂ O	$-\lg C_{\Sigma CO_2}$	рН _{КОН}	Ионная сила, µ	Сү, г/л	-lgCYCO3	lgK ^C _{p.1}
1	0.2	0.70	9.58	0.35	0.0393	3,36	26.90
2	0,2	0,40	9,60	0,70	0,0741	3,08	26,92
3	0,6	0,22	9,61	1,15	0,1068	2,92	26,90
4	0,8	0,10	9,62	1,40	0,1395	2,81	26,92
5	1,0	0	9,60	1,75	0,1975	2,65	26,93

более, чем лантана. По данным, приведенным в работе [11], в растворах карбонатов аммония и калия среди четырех металлов (La, Nd, Y, Er) наиболее растворимы оксиды эрбия. Таким образом, по возрастанию устойчивости монокарбонатных комплексов редкоземельных элементов намечается ряд: La-Eu-Nd-Er, т.е. тяжелые лантаноиды, вероятно, в целом более склонны к комплексообразованию с ионом CO₃²⁻, нежели легкие.

Используя приведенные термодинамические константы, нетрудно показать, что при фоновых значениях карбонатности и сульфатности подземных вод порядка 10^{-2} ,⁵ моль/кг H₂O монокарбонатный комплекс неодима сменяет моносульфатный при pH > 6,15, европия – при pH > 6,9, лантана – при pH > 6,4. Образование же дикарбонатных комплексов лантаноидов, в отличие от скандия, требует высокой щелочности среды или весьма высоких концентраций ΣCO_2 ; так, при указанной фоновой карбонатности инфильтрационных подземных вод комплекс Eu (CO₃)² становится преобладающим при pH более 9,4, а роль комплекса Nd (CO₃)² оказывается главенствующей, если величина $a_{\Sigma CO_2}$ достигнет 10^{-2} ,⁰ моль/кг H₂O (при pH > 10,5). Следовательно, эти комплексы могут быть характерны только для специфических щелочно-карбонатных растворов типа вод оз. Сасыккуль на Памире или вод агпаитовых нефелиновых сиенитов Ловозерского массива, исследованных С.Р. Крайновым [5].

Ориентировочная константа устойчивости карбонатного комплекса иттрия определена нами экспериментально. Порошок Y_2O_3 заливался раствором $(NH_4)_2CO_3$ разной концентрации — от 0,2 до 1,0 моль/кг H_2O , раствор термостатировали при 25 °C, периодически перемешивали ручным способом, через каждые 3–5 сут отбирали аликвоты и содержание иттрия в водной фазе замеряли на плазматроне ПОЛИВАК Е-1000. После выхода C_Y на плато через 3,5–4,0 мес замеряли конечное значение pH раствора, рассчитывали величины его ионной силы и концентрации иона CO_3^2 ⁻.

Точки замеров концентрации иттрия, полученные при относительно стабильном значении pH (9,58–9,62), образуют на диаграмме зависимости от $C_{\Sigma CO_2}$ (фиг. 5, *a*) прямую линию с угловым коэффициентом, равным единице; это подтверждает существование в растворе в условиях опыта монокарбонатного комплекса YCO₃⁺. Следовательно, при растворении оксида иттрия в заданной карбонатной среде имеет место реакция

$$0.5Y_2O_{3(\kappa)} + CO_{3(p-p)}^2 + 3H^+_{(p-p)} = YCO_{3(p-p)}^* + 1.5H_2O_{(\kappa)}, \qquad (1)$$

концентрационные константы равновесия которой $K_{p,1}^{\sigma}$ могут быть вычислены по уравнению

 $\lg K_{p,1}^c = \lg C_{YCO_2^+} - \lg a_{CO_2^-} + 3pH.$

Результаты расчета этих констант для каждого из опытов приведены в табл. 2.

Фигура 5, б демонстрирует оценку величины термодинамической константы



a – зависимость растворимости оксида иттрия от концентрации (NH₄)₂CO₃ (pH 9,59–9,62), цифры у точек – номера опытов; δ – зависимость величины концентрационной константы равновесия реакции (1) от ионной силы раствора в опытах 1~5

равновесия реакции (1) $-K_{p,1}^{0}$ — путем экстраполяции полученных значений концентрационных констант на нулевую ионную силу раствора. Как видно, $K_{p,1}^{0} = 10^{-26,89}$. Отсюда определяем величины свободной энергии Гиббса реакции (1) и образования монокарбонатного комплекса иттрия:

$$\Delta G_{p,1}^{0} = -36,68; \ \Delta G_{298,15}^{0}$$
 YCO₃⁺ = -294,94 ккал/моль.

Далее, в соответствии с уравнением реакции

$$Y_{(p-p)}^{3+} + CO_{3(p-p)}^{2-} = YCO_{3(p-p)}^{*};$$
⁽²⁾

рассчитываем константу устойчивости характеризуемого комплексного катиона:

$$\lg K_{vcT}^{0} \operatorname{YCO}_{3}^{-} = -\Delta G_{p,2}^{0}$$
: 1,364; $K_{vcT}^{0} \operatorname{YCO}_{3}^{+} = 10^{3,42}$

Из дальнейших расчетов следует, что при значениях $a_{\Sigma SO_4} = a_{\Sigma CO_2} = 10^{-2}$ ^s моль/кг H₂O, свойственных инфильтрационным подземным водам аридных провинций, моносульфатный комплекс Y преобладает над монокарбонатным вплоть до величины pH 10,5, и лишь при снижении активности SO₄² – до 10⁻⁴ моль/кг H₂O, что характерно для пресных грунтовых вод тундры и горной тайги, диапазон господства YCO₃⁴ расширяется до pH 9,4 (сменяясь в более кислой среде полем иона Y³⁺).

Как видно, карбонатный комплекс иттрия обладает гораздо меньшей устойчивостью по сравнению с аналогичными комплексами лантаноидов (не говоря уже о скандии). Это хорошо подтверждают данные изучения поведения редкоземельных элементов в щелочных карбонатных водах агпаитовых нефелиновых сиенитов [5], где с увеличением общей карбонатности вод от 20 до 300 мг/л (и соответственно повышением pH вод от 6,2 до 10,0) концентрация лантана возрастает от 10 до 300 мкг/л, церия – от 25 до 470 мкг/л, а иттрия – всего лишь от 1,5 до 26 мкг/л. В плотном остатке карбонатных ловозерских вод иттрия (при его высоком кларке) содержится в 8 раз меньше, чем неодима, в 10 раз меньше, чем лантана, и в 20 раз – чем церия.

В целом карбонатные комплексы лантаноидов получают преимущество перед сульфатными в щелочной области, где, однако, одновременно возрастает роль аниона PO_4^{3-} — основного агента, связывающего в твердую фазу металлы рассматриваемой группы. Поэтому концентрации лантаноидов, находящихся в форме монокарбонатных комплексов, в экзогенных гидрогеохимических средах крайне незначительны. Так, расчетные концентрации LaCO₃⁺, равновесные с LaPO₄, при $a_{\Sigma CO_2} = 10^{-2}$, $\mu a_{\Sigma H_3 PO_4} = 10^{-5}$, $7.3 \text{ моль/кг H}_2 O$ составляют,



Фиг. 6. Расчетная диаграмма зависимости от pH концентраций скандия (в равновесии со Sc_2O_3), иттрия (в равновесии с YF₃ и YPO₄), иттербия (в равновесии с YbF₃ и YbPO₄), церия (в равновесии с CePO₄) и лантана (в равновесии с LaPO₄) при $a_{\Sigma CO_2} = a_{\Sigma SO_4} = 10^{-2.5}$ моль/кг H₂O, $a_{\Sigma F} = 10^{-4.63}$, $a_{\Sigma H_3}PO_4 = 10^{-5.73}$ моль/кг H₂O, T = 25°C, p = 1 бар, без учета ионной силы

г/л: при pH $< 7 - 1,45 \cdot 10^{-8}$, при pH $8 - 1,1 \cdot 10^{-8}$, при pH $9 - 1,05 \cdot 10^{-8}$ и при pH $10 - 7,8 \cdot 10^{-9}$; концентрации YCO₃⁺ (в равновесии с ксенотимом) еще ниже: при pH $7 - 7,3 \cdot 10^{-9}$, при pH $8 - 5,5 \cdot 10^{-9}$, при pH $9 - 5,25 \cdot 10^{-9}$, при pH $10 - 3,8 \cdot 10^{-9}$.

Отсюда ясно, что в инфильтрационных природных системах карбонатные комплексы редкоземельных элементов (за исключением скандия) никакой роли в их транспортировке не играют. Об этом же убедительно свидетельствуют и чрезвычайно низкие содержания редких земель в океанической воде, характеризующейся значениями рН 8,2 и концентрацией гидрокарбонат-иона 490 мг/л $(a_{\Sigma CO_2} = 10^{-2,33} \text{ моль/кг H}_2 \text{ O})$. Здесь, согласно А.П. Виноградову [2], средние концентрации составляют, г/л: лантана 2,9 · 10⁻⁹; церия 1,3 · 10⁻⁹; лютеция 1,0 · 10⁻⁹; диспрозия 7,3 · 10⁻¹⁰; эрбия, гадолиния и празеодима 6 · 10⁻¹⁰; иттербия 5 · 10⁻¹⁰; самария 4,2 · 10⁻¹⁰; гольмия 2,2 · 10⁻¹⁰; тулия 1 · 10⁻¹⁰ – при более высоких концентрациях скандия – 4 · 10⁻⁸ (находится в форме дикарбонатного комплекса) и иттрия – 3 · 10⁻⁷ (находится в форме более устойчивого моносульфатного комплекса). И только в упоминавшихся выше почти бессульфатных высокощелочных и высококарбонатных водных растворах типа подземных вод агпантовых нефелиновых сиенитов Ловозерского массива, изученных С.Р. Крайновым [5] (pH 9,0-9,9; C_{CO2} - до 50 мг/л), роль рассматриваемых комплексов становится существенной и они оказываются ощутимыми переносчиками церия (до 0,42 мг/л), лантана (до 0,26 мг/л), иттрия (до 0,02 мг/л), иттербия (до 0,002 мг/л) и других редких земель (ΣTR до 0,66 мг/л).

Из изложенных выше данных следует, что основной, резко преобладающей формой миграции иттрия и лантаноидов в природных кислородных водах яв-

ляются моносульфатные комплексы MeSO₄⁺, господствующие в кислой и близнейтральной средах. Фоновые концентрации металлов, связанных в эти комплексы, естественно, должны возрастать в аридных провинциях и зонах окисления сульфидных месторождений или сульфидоносных (а также сульфатсодержащих) пород, ограничиваясь уровнем фторидности (прежде всего иттрий) и главным образом фосфатности среды.

На фиг. 6 отражена расчетная зависимость от pH концентраций: лантана (в равновесии с LaPO₄ – в форме LaSO₄⁺ до pH 6,4 и LaCO₃⁺ при pH > 6,4), церия (в форме CeSO₄⁺ – в равновесии с CePO₄), иттербия (в форме YbSO₄⁺ – в равновесии с YbPO₄ – при pH > 5 и с YbF₃ при pH < 5), иттрия (в форме YSO₄⁺ – в равновесии с YPO₄ при pH > 7 и с YF₃ при pH < 7), а также скандия (в форме Sc (CO₃)₂⁻ при pH > 5, ScOH²⁺ в интервале pH 5,0–4,6 и Sc³⁺ при pH < 4,6 – в равновесии со Sc₂O₃) при наиболее типичных условиях кислородных пластовых вод ($a_{\Sigma CO_2} = a_{\Sigma SO_4} = 10^{-2,5}$; $a_{\Sigma H_3PO_4} = 10^{-5,73}$; $a_{\Sigma F} = 10^{-4,63}$ моль/кг H₂O), без учета ионной силы растворов. На диаграмме в связи с отсутствием термодинамических констант не учтены карбонатные комплексы церия и иттербия, влияющие на положение правых нисходящих ветвей соответствующих кривых.

Таким образом, несмотря на некоторые различия между рассматриваемыми металлами в ведущих формах переноса и типе наиболее устойчивой минеральной фазы, их объединяет в основном резкое возрастание миграционной способности в кислой и особенно в ультракислой среде. Так, расчетные концентрации этих металлов, находящиеся при рН 9 в диапазоне значений 10^{-9} — 10^{-7} г/л, при рН 7 перемещаются в интервал 10^{-7} — 10^{-5} г/л, а при рН 5 — 10^{-5} — $10^{-2.5}$ г/л.

Вместе с тем редкоземельные элементы различаются по форме рассчитанных кривых. Последние в диапазоне нейтральной и слабокислой обстановок вырисовываются наиболее крутыми для лантаноидов (La, Ce и Yb), концентрации моносульфатных комплексов которых определяются равновесием с фосфатными минералами. В случае иттербия кривая растворимости образует плато в интервале pH 5-4, где фосфатная твердая фаза элемента сменяется фторидной. Наиболее резко выражено указанное плато у иттрия; здесь оно охватывает интервал значений pH от 6,7 до 4,2. Относительно сложную форму имеет кривая, полученная для оксида скандия [25], растворимость которого увеличивается на два порядка в диапазоне pH 9-7, затем слабо (на полпорядка) – в диапазоне pH 7-5 и, наконец, крайне резко (на три порядка) – при снижении величины pH от 5 до 4.

Полученные графики указывают на то, что при снижении pH пластовых вод от 8 до 7 первыми в миграцию в ощутимых количествах (> 5 мкг/л) могут вовлекаться иттрий и скандий; при падении pH до 6 на первое место выходит иттербий (10^{-4} г/л), за которым следуют иттрий, скандий и церий (10^{-5} г/л); лантан приобретает миграционную способность при pH < 5,5. В более кислой обстановке (pH 5) при заданных параметрах среды все характеризуемые металлы могут находиться в растворе в концентрациях, превышающих $2 \cdot 10^{-5}$ г/л. Очевидно, что возрастание сульфатности вод также приводит к пропорциональному увеличению рассматриваемых равновесных концентраций; прямо противоположное действие оказывает повышение в растворе валовых содержаний фосфатного вещества (для иттрия – в правой части диаграммы) и фтора (для иттрия и частично иттербия).

Итак, нередко бытующее среди геологов представление о немигрантности редкоземельных элементов в сфере гипергенеза оказывается весьма неточным. Все эти элементы в совокупности можно рассматривать как ацидофильные, вовлекаемые в эпигенетический процесс при увеличении кислотности (особенно сернокислотности) среды. Возможность миграции лантаноидов в обстановке слабокислых (рН 6,6-7,0) сульфатно-гидрокарбонатных вод была продемонстрирована В.Н. Холодовым [20] при изучении особенностей выветривания фосфоритов хр. Каратау. В частности, было показано, что в указанных гидрогеохимических средах из пород заметно выносятся церий и гадолиний при относительной стабильности лантана и особенно неодима. Подчеркнуто, что при разделении карбонатного и фосфатного материала редкоземельные элементы следуют за последним и накапливаются на тех участках водоносного горизонта, где формируются переотложенные высококачественные фосфориты.

В целом механизм экзогенного эпигенетического рудонакопления скандия, иттрия и лантансидов может быть представлен следующим образом.

Кислородные пластовые воды, фильтрующиеся по лимонитизированным породам и обладающие слабощелочной реакцией среды, способны транспортировать лишь ничтожные количества скандия и иттрия (порядка 10⁻⁷-10⁻⁶г/л). На переднем фронте продвижения зоны пластовой лимонитизации, где вследствие реакций окисления дисульфидов Fe(II) и органического вещества в слабокарбонатной среде рН вод может снижаться до 6,5 и возникает подзона выноса железа [9, 23], рассматриваемые металлы и их геохимические аналоги лантаноиды могут извлекаться из вмещающих терригенных пород и обогащать теряющие кислород пластовые растворы, вероятно, до концентраций порядка 10⁻⁵ г/л. Интенсивность этого процесса будет определяться степенью подкисления вод, обуславливаемой соотношением масс окисляющегося пирита и органических компонентов, с одной стороны, и присутствующих в породах активных нейтрализаторов (карбонаты Ca и Mg, Na- и К-содержащие алюмосиликаты) – с другой, а также степенью исходной карбонатности растворов (буферные свойства), уровнем содержаний во вмещающей литологической среде самих редкоземельных элементов и формой их исходных выделений.

Далее, при поступлении пластовых вод, уже лишенных свободного кислорода, в область неокисленных сероцветов начинает действовать противоположный механизм — подщелачивания (нейтрализации) подкислившихся растворов (обусловленный их взаимодействием с минеральными компонентами, содержащими щелочи и щелочные земли), который приводит к гидролизу воднорастворенных форм и связыванию скандия в гидроксид, а иттрия и церия соответственно в соединения, возможно, типа черчита, рабдофанита, лантанита, флюоцерита. Все они в качестве минералогических находок установлены на эпигенетических месторождениях Плато Колорадо [11] и месторождениях в песчаниках СССР, изученных О.В. Крашенинниковой [13], Е.И. Семеновой и Р.Л. Баринским [12]. Очевидно также, что часть редкоземельных элементов соосаждается с оксидами и силикатами урана, захватывается присутствующими в породах фосфатами кальция, сорбируется на гидроксидах железа. Выявление минеральных форм и минералов-носителей накоплений редкоземельных элементов на пластово-инфильтрационных месторождениях – актуальная задача ныне проводимых исследований.

При дальнейшем развитии пластово-инфильтрационного процесса в перемещающейся подзоне фронтального подкисления вод происходит разрушение и далее переотложение, прежде всего новообразованных, относительно легко растворимых минеральных соединений TR; соответственно область подвижного нейтрализационного геохимического барьера испытывает последовательное обогащение (вплоть до десяти- и 15-кратного против кларка) скандием, иттрием и лантаноидами. Это перераспределение осуществляется на фоне действия основного – восстановительного геохимического барьера, определяющего осаждение из пластовых вод урана (а также Se, Re и Mo и др.), минеральные формы которого обогащаются редкими землями.

Итак, полученные и обобщенные данные геохимии и химической термодинамики позволяют обоснованно считать, что скандий, иттрий и лантаноиды могут являться закономерными спутниками пластово-инфильтрационного уранового (с Se, Re, Mo, V) оруденения, но только лишь в тех случаях, когда во вмещающих породах баланс нейтрализаторов и подкислителей среды на фронте продвижения окислительной обстановки смещен в сторону преобладания последних, а исходная гидрогеохимическая среда не забуферена высокой карбонатностью. Эти же данные свидетельствуют о возможности эффективного извлечения редкоземельных металлов из недр (и притом как их эпигенетических, так и исходных, "породных" концентраций) попутно с ураном и рением при применении сернокислотного способа подземного выщелачивания руд скважинными системами. Так, при концентрации ΣSO₄ порядка 0,1 моль/кг H₂O и величине pH геотехнологических растворов, равной 3, растворимость фторида иттрия приближается к 30 мг/л, оксида скандия – к 10 г/л, фосфата церия – к 30 г/л; при pH 2 эти показатели становятся практически не ограниченными.

Карбонатный способ ПВ для извлечения из пластово-инфильтрационных руд редкоземельных элементов представляется малоэффективным, в связи с тем, что перевод рассматриваемых компонентов в раствор требует, как было показано, весьма значительных концентраций реагента — соды и к тому же высокой щелочности среды (pH 9,0–10,5).

Очевидно, что поисковым критерием пластово-инфильтрационных рудных скоплений редкоземельных металлов являются области выклинивания зон пластового окисления, формируемых кислородными слабокарбонатными водами в сероцветных породах, относительно богатых дисульфидами Fe(II) (и органическими компонентами) и одновременно бедных минеральными нейтрализаторами — карбонатным веществом, а также алюмосиликатами, содержащими щелочи и щелочные земли. Поисковыми признаками этих рудных накоплений могут служить данные о дефиците карбонатов и железа в лимонитизированных породах, отражающие эффект подкисления пластовых вод в передовой части кислородной зоны [23], о наличии в рудах эпигенетического пирита, выделений кремнезема и новообразованных глинистых минералов.

Изложенное определяет необходимость проведения массового опробования руд эпигенетических месторождений на скандий, иттрий и лантаноиды, и прежде всего в тех случаях, когда руды этих месторождений залегают в пиритоносных малокарбонатных песчаных породах. Керновые пробы рекомендуется отбирать в пределах контура урановорудной эпигенетической зоны по сети скважин 400×50-25 м из каждой литологической разности, но в однородных песках не чаще чем через 1 м. Скандий и лантаноиды определяются методом нейтронноактивационного анализа – инструментального или с радиохимической подготовкой. Скандий, иттрий и иттербий могут определяться количественным спектральным анализом, обладающим чувствительностью порядка 1 г/т. Получивший широкое распространение в геологии полуколичественный спектральный анализ при характеристике содержаний рассматриваемых металлов дает существенные погрешности (преимущественно в сторону завышения до 5-10 раз) и поэтому, как правило, не применим.

* *

На основании изложенного можно сделать следующие выводы: 1. Руды пластово-инфильтрационных месторождений, залегающие в пиригоносных малокарбонатных породах и образованные малокарбонатными кислородными водными растворами, могут содержать эпигенетические накопления скандия, иттрия и лантаноидов, в несколько раз (до 10–15) превышающие кларковые количества. Формирование этих рудонакоплений обусловлено выщелачиванием редкоземельных элементов из вмещающих осадочных пород на фронте продвижения кислородной обстановки в связи со снижением pH среды и их последующим осаждением в урановорудной зоне на нейтрализационном и сопутствующих геохимических барьерах.

2. Основными формами миграции иттрия и лантаноидов в природных водах

являются моносульфатные комплексы MeSO₄⁺, устойчивость которых возрастает при увеличении кислотности растворов и содержаний иона SO₄^{2⁻}. Карбонатные комплексы тех же металлов в отличие от скандия ощутимой роли в их транспортировке не играют и становятся значимыми только в редко встречаемых ультращелочных сильнокарбонатных средах.

3. Основными ограничителями миграции иттрия в природных условиях являются фтор- и фосфат-ионы, а лантаноидов — главным образом фосфат-ион. Наиболее подвижны рассматриваемые металлы в сернокислотных водных растворах, содержащих малые количества указанных компонентов. При снижении pH пластовых вод, согласно термодинамическим расчетам, в раствор в первую очередь должны в ощутимых количествах переходить в близнейтральной среде (pH 7-6) иттрий, скандий, иттербий и его аналоги, а в более кислой среде (pH 6-5) — иттербий, церий, иттрий, скандий и позднее лантан.

4. При применении сернокислотного способа подземного выщелачивания пластово-инфильтрационных руд скважинными системами обеспечиваются оптимальные условия для извлечения эпигенетических, а при высокой кислотности технологических растворов — и сингенетических концентраций скандия, иттрия и лантаноидов.

Список литературы

- 1. Беус А.А. Роль комплексных соединений в переносе и концентрации редких земель в эндогенных растворах // Геохимия. 1958. № 4. С. 307-313.
- 2. Виноградов А.П. Введение в геохимию Океана. М.: Наука, 1967, 216 с.
- 3. Гинзбург А.И., Журавлева Л.Н., Иванов И.Б., Шербина В.В. Геология месторождений редких элементов. Вып. 3. М.: Госгеолтехиздат, 1959. 124 с.
- 4. Костерин А.В. О возможных формах переноса редкоземельных элементов гидротермальными растворами // Геохимия. 1959. № 4. С. 310-325.
- 5. Крайнов С.Р. Геохимия редких элементов в подземных водах (в связи с геохимическими поисками месторождений). М.: Недра, 1973. 295 с.
- 6. Латимер В.М. Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах. М.: Изд-во иностр. лит., 1954. 400 с.
- 7. Минеев Д.А. Лантаноиды в минералах (статистическое исследование относительной распространенности и распределения). М.: Недра, 1969. 182 с.
- 8. Наумов Г.Б., Рыженко Б.Н., Ходаковский И.Л. Справочник термодинамических величин (для геологов). М.: Атомиздат, 1971. 239 с.
- 9. Расулова С.Д., Яшунский Ю.В., Шмариович Е.М. Окраска пластово-окисленных пород и ее поисковое значение // Литология и полез. ископаемые. 1986. № 6. С. 113-124.
- 10. Рузайкина Л.В. Карбонаты и комплексонаты редкоземельных элементов // Аналитическая химия редких элементов. М.: Наука, 1988. С. 52-68.
- 11. Рябчиков Д.И., Рябухин В.А. Аналитическая химия редкоземельных элементов и иттрия. М.: Наука, 1966. 380 с.
- 12. Семенов Е.И., Баринский Р.Д. Особенности состава редких земель в минералах // Геохимия. 1958. № 4. С. 314-333.
- 13. Семенов Е.И., Холодов В.Н. Редкие земли // Металлы в осадочных породах. М.: Наука, 1966. С. 302-323.
- 14. Серебренников В.В. Химия редкоземельных элементов. Томск: Изд-во Томск. ун-та, 1961. 801 с.
- 15. Серебренников В.В., Алексеенко Л.А. Курс химии редких элементов. Томск: Изд-во Томск. ун-та, 1963. 441 с.
- 16. Су Чан, Ши И-И. Исследование состава и свойств карбонатных соединений трехвалентного церия // Журн. неорган. химии. 1960. Т. 5. Вып. 2. С. 372-380.
- 17. Фридман Я.Д., Горохов С.Д. Растворимость и термическая диссоциация фторкарбонатов редкоземельных элементов // Журн. неорган. химии. 1969. Т. 14. Вып. 10. С. 2734-2739.
- 18. Фридман Я.Д., Сорочан Р.И., Сарбаев Д.Д. Растворимость карбонатов редкоземельных элементов в растворах карбонатов калия // Исследования по химии редких и сопутствующих им элементов. Фрунзе: Илим, 1966. С. 41-50.
- 19. Химия редких и рассеянных элементов / Под ред. К.А. Большакова. Т. 1. М.: Высш. шк., 1965. 348 с.
- 20. Холодов В.Н. Редкие земли в процессе выветривания фосфоритов Каратау // Геохимия. 1972. № 9. С. 1063-1070.

21. Шварцев С.Л. Гидрогеохимия зоны гипергенеза. М.: Недра, 1978. 287 с.

- 22. Швей И В. Основные вопросы геохимии редкоземельных элементов и иттрия в эндогенных процессах. М.: Госгеолтехиздат, 1962. 107 с.
- 23. Шмариович Е.М., Голубев В.С. Поведение железа в процессе пластово-инфильтрационного уранового рудообразования // Литология и полез. ископаемые. 1980. № 3. С. 85-95.
- 24. Шмариович Е.М., Натальченко Б.И., Бровин К.Г. Условия формирования комплексного пластово-инфильтрационного оруденения // Сов. геология, 1988. № 8. С. 23-31.
- ного пластово-инфильтрационного оруденения // Сов. геология. 1988. № 8. С. 23-31. 25. Шмариович Е.М., Полупанова Л.И., Натальченко Б.И., Бровин К.Г. Поведение скандия в пластово-инфильтрационном рудообразующем процессе // Литология и полез. ископаемые. 1989. № 1. С. 83-92.

٠

Всесоюзный научно-исследовательский институт минерального сырья, Москва

Поступила в редакцию 28.Х.1988

УДК 550.8:552.5 (470.6)

© 1989

Кунин Н.Я., Косова С.С., Блохина Г.Ю.

СЕЙСМОСТРАТИГРАФИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ОСАДОЧНОГО ЧЕХЛА ВОСТОЧНОГО ПРЕДКАВКАЗЬЯ

Установлено нетрадиционное клиноформное строение майкопского, сарматского и акчагыльского комплексов Восточного Предкавказья, требующее пересмотра стратиграфии, литологии и палеогеографии этих отложений. Даны рекомендации на поиски зон развития различных типов неантиклинальных ловушек.

Сейсмостратиграфический анализ осадочных бассейнов (ОБ) как динамических систем позволяет прогнозировать развитие во всем объеме бассейнов различных литолого-стратиграфических комплексов и выяснять их распространение и закономерности латеральной изменчивости. Благоприятной предпосылкой такого анализа в регионе является проведение организациями Главнефтегеофизики регионального сейсмопрофилирования по системе взаимоувязанных профилей (фиг. 1). Возможности сейсмостратиграфического анализа региональных профилей ОГТ рассмотрены в данной работе на примере кайнозойских отложений Восточного Предкавказья.

Здесь, как и во многих старых нефтедобывающих районах страны, число и размеры ежегодно подготавливаемых к поисковому бурению антиклинальных структур быстро сокращаются. В связи с этим усиливается актуальность разработки методики выявления и поисков неантиклинальных ловушек (НАЛ) нефти и газа, прежде всего литологических, литолого-стратиграфических и литологотектонических.

Глубоким поисковым бурением, ориентированным на поиски залежей УВ главным образом в мезозойских комплексах, на данной территории охвачено более сотни площадей. Важные для поисков НАЛ на небольших глубинах исследования латеральной изменчивости литологического состава и коллекторских свойств кайнозойских пород выполняются в небольшом объеме. Промыслово-геофизические исследования этого разреза чаще всего ограничены методами ПС, КС и кавернометрии. Общие сведения о литолого-стратиграфических особенностях и нефтегазоносности кайнозоя Восточного Предкавказья освещены в монографиях [2, 6, 27] и многочисленных статьях [1-5, 7-10, 15-21, 32 и др.]. Особое место занимает работа [27], в которой исследован механизм постседиментационных преобразований, важный для формирования НАЛ. Строение, состав и стратиграфические особенности кайнозойских пород изучались геологами в основном на классическом разрезе левобережья р. Сулак. Впервые стратиграфическая схема Присулакского региона была разработана Н.С. Шатским в 1929 г. В дальнейшем эта схема получила свое развитие и уточнение в работах Б.А. Алфёрова, А.Г. Эберзина, Б.П. Жижченко, Н.Б. Вассоевича, В.А. Гроссгейма, В.Н. Холодова, А.С. Столярова и др.

В состав кайнозойских отложений, являющихся объектом настоящих исследований, входят осадки палеогенового, неогенового и четвертичного возраста. В палеогеновых отложениях выделяются толщи палеоцена, эоцена и олигоцена (фиг. 2). Палеоцен, мощностью 10–15 м, сложен мергелями, аргиллитами и глинами. На нем трансгрессивно залегают эоценовые отложения (фораминиферовые



Фиг. 1. Схема изученности региональными профилями ОГТ Восточного Предкавказья 1-4 – региональные профили (1 – ПО "Грознефтегеофизика", 2 – составленные в ходе выполненных обобщений, <math>3 – ПО "Волгограднефтегеофизика", 4 – ПО "Ставропольнефтегеофизика"); 5 – линии кромок палеошельфа клиноформных сейсмофаций майкопской толщи <math>(I-XI – индексация клиноформ майкопа); 6 – административные границы; 7 – площадь проведения детального сейсмостратиграфического анализа; 8 – территория, по которой установлены западные и юго-западные наклоны клиноформ майкопа на региональных и других сейсмических профилях; 9 – зона значительных постседиментационных дислокаций отложений майкопа, отсутствия непрерывных отражающих горизонтов на временных разрезах ОГТ; <math>10 – граница области выходов майкопа на дневную поверхность на северо-восточных склонах Кавказа; 11 – граница зоны полного размыва майкопа; 12 – предполагаемая палеосуша, основной источник сноса для формирования терригенных отложений майкопском палеобассейне на раннем этапе его заполнения

слои) мощностью 40–200 м, в составе которых преобладают известняки и мергели. После зоцена произошли резкие изменения условий седиментации, олигоценовые отложения представлены исключительно территенными бескарбонатными породами. Олигоцен – нижний миоцен (майкопский ярус) Н.С. Шатским в Сулакском разрезе разделен на шесть горизонтов [31]: хадумский, миатлинский, нижний глинистый, муцидакальский, горизонт Рики и зурамакентский. Мощность майкопа варьирует от 200 до 1400 м. Разрез сформирован переслаиванием пачек глин, песчаников и алевролитов. В неогеновой системе выделяют миоценовый и плиоценовый отделы. Средний миоцен сложен чередующимися слоями песчаников, алевролитов и глин с прослоями мергелей. В сарматских отложениях верхнего миоцена преобладают карбонатные глины, мергели, песчаники и ракушечники.



Мощность в южном направлении увеличивается до 200 м. В плиоценовом отделе отмечаются терригенные и карбонатные породы (мощность до 45 м) понтического яруса, которые на большей части территории размыты, и терригенные отложения акчагыла и апшерона, преимущественно глинистого состава с тонкими прослоями песка. Мощность плиоцена колеблется от 0 до 600 м.

В целом кайнозойские комплексы, по представлениям геологов, состоят из субгоризонтальных, слабонаклонных в южном направлениии, малодислоцированных, преимущественно терригенных толщ, описываемых параллельно-слоистыми моделями. Новые представления о строении кайнозойских отложений базируются на результатах сейсмометрии ОГТ, согласно которым в разрезе кайнозоя преобладают клиноформные образования [14]. Эти новые особенности строения отчетливо намечаются на всех современных кондиционных временных разрезах и принципиально повышают перспективность поиска в них НАЛ. В настоящей статье авторами впервые рассматриваются основные результаты сейсмостратиграфического анализа по региональным профилям ОГТ I, II, V, IX и двум "составным" профилям А-А, В-В общей протяженностью около 1000 км (см. фиг. 1). Общая методика сейсмостратиграфического анализа приведена в работах [11, 12].



Фиг. 2. Сейсмостратиграфические разрезы по региональным профилям Восточного Предкавказья

1-2 – границы (1 – КССК, 2 – сейсмофаций); 3 – участки прекращения прослеживания относительно интенсивных отражений; 4 – волнистые отражения;
 5 – прекращения прослеживания отражений типа "закудрявливания"; 6 – пробуренные скважины – арабские цифры в кружках – выделенные КССК (1 – апшеронский, 2 – акчагыльский, 3 – понтический, 4 – мэотический, 5 – сарматский, 6 – караган-чокракский, 7 – майкопский, 8 – зоцен-палеоценовый, 9 – юрско-меловой, 10 – доюрский); римские цифры – индексы выделенных клиноформ майкопа

На временны́х разрезах региональных сейсмических профилей выделено десять трехмерных квазисинхронных седиментационных сейсмических комплексов (КССК), из которых два нижних характеризуют мезозойские отложения, а восемь — формируют кайнозойский разрез. По всем выделенным КССК кайнозойских отложений проведен региональный этап сейсмостратиграфического анализа, а по майкопскому комплексу на части региона выполнен детальный сейсмостратиграфический анализ. Результаты анализа позволяют наметить первую приближенную трехмерную модель внутреннего строения отложений кайнозоя в регионе.

Осадочные бассейны различных типов характеризуются специфическими особенностями КССК и слагающих их компонент, именуемых ниже сейсмофациями (СФ) [13]. В рассматриваемом регионе наиболее распространены два типа КССК и СФ: 1) плоскопараллельных покровов, формирующихся в шельфовых и эпиконтинентальных условиях в бассейнах компенсированного осадконакопления; 2) ансамблей клиноформ, формирующихся на склонах и в относительно глубоководных частях палеоморей в условиях некомпенсированного осадконакопления.

Будучи трехмерными седиментационными телами, КССК и СФ ограничены частично или полностью несогласными поверхностями, поэтому их выделение и трассирование — необходимый и обязательный начальный элемент при сейсмостратиграфическом анализе временных разрезов профилей ОГТ [11, 22]. Оконтуренные по поверхностям несогласий кайнозойские КССК условно и предварительно названы по наименованиям местных стратиграфических единиц (см. фиг. 2). Клиноформное строение наиболее уверенно устанавливается для майкопского, сарматского и акчагыльского комплексов, а остальные относятся к типу плоскопараллельных покровов.

Эоцен-палеоценовый комплекс по данным многочисленных скважин характеризуется карбонатным составом, что согласуется с высокими пластовыми скоростями продольных сейсмических волн ($v_{n,n}$). На временных разрезах ОГТ он ограничен соответственно снизу и сверху несогласными поверхностями типа подошвенного налегания и кровельного выравнивания. Наиболее четко несогласия картируются в западных районах (профили I, II). Отложения КССК распространены на всей рассматриваемой территории. Минимальные его мощности отмечаются на севере (0,08-0,10 с, профиль IX), а максимальные — на западе (0,20-0,30 с, профили I, II). Данный комплекс относится к покровному типу и характеризуется субпараллельностью, высокой интенсивностью отражений, низкой частотой. С его кровлей связан сейсмический репер F, отличающийся значительной интенсивностью и региональной непрерывной прослеживаемостью. Высокая интенсивность отражения обусловлена довольно резким изменением литологического состава в разрезе: от карбонатных отложений эоцен-палеоцена к песчано-глинистым породам майкопского КССК. Результаты сейсмостратиграфического анализа и предшествующих геолого-геофизических исследований позволяют заключить, что в Восточном Предкавказье в эоцен-палеоценовую эпоху откладывались относительно глубоководные фации, мощность которых некомпенсировала прогибание бассейна, заполненного позднее клиноформами майкопа [14]. Верхняя часть зоценовых отложений, ответственная за формирование горизонта F в погруженных районах Восточного Предкавказья, накапливалась в условиях относительного глубоководья и может рассматриваться как конденсированный покров, аналогичный доманиковым отложениям Русской плиты или баженовской свите Западной Сибири. В южной части регионального сейсмического профиля V, пересекающего относительно крутую часть северного палеосклона некомпенсированного палеобассейна, установлено ухудшение непрерывности прослеживания сейсмического репера F, его фрагментация и искривление, интерпретируемое как результат оползневых дислокаций и формирования олистостромов, наиболее полно изученных в более южных районах [15, 24]. На данной стадии исследования коллекторские горизонты и неантиклинальные ловушки в эоцен-палеоценовом комплексе наметить не удалось.

Первым снизу терригенным комплексом является майкопский. Исследования в обнажениях и скважинах показывают, что в разрезе майкопа преобладают темноцветные бескарбонатные глины. В кровле майкопского КССК на временных разрезах ОГТ картируется несогласие типа эрозионного среза по профилям V и IX (см. фиг. 2). Подошвенное налегание майкопских отложений на горизонт F устанавливается по всем региональным сейсмическим профилям.

На исследуемой территории отмечается региональное уменьшение мощности майкопского КССК с юга на север и с востока на запад (см. фиг. 1). На меридиональных профилях мощности комплекса изменяются от 1,4 (на юге) до 1,0-0,5 с (на севере). На фиг. 3, а приведена схема изменения мощностей майкопского 58



Фиг. 3. Карты мощностей майкопского (a), караган-чокракского (б), сарматского (в), мэотис-понтического и акчагыльского (г) комплекса, составленные по данным сейсмостратиграфического анализа региональных профилей ОГТ Восточного Предкавказья

1 – изопахиты, с; 2 – изопахиты мэотио-понтического КССК; 3–5 – границы (3 – зоны частичного размыва майкопских отложений, 4 – зоны полного размыва отложений, 5 – зоны отсутствия непрерывных отражений в местах дислокаций); 6–9 – зоны несогласного залегания отложений акчагыла на отложениях (6 – сармата, 7 – чокрак-карагана, 8 – майкопа, 9 – палеоцен-зоцена). Остальные условные обозначения см. на фиг. 1

КССК. По данным сейсмостратиграфического анализа уверенно выделяется полоса частичного размыва и полной денудации майкопского КССК к северу от р. Кумы, что не было известно ранее по материалам бурения [26].

Клиноформное строение майкопского КССК наиболее четко фиксируется в широтных сечениях (профили IX, A–A, B–B) севернее р. Кумы, а южнее уверенно устанавливается и на меридиональных профилях I, II, V. Майкопский КССК на региональных профилях расчленяется на 11 клиноформных СФ, области развития которых вытянуты дугообразно (см. фиг. 1). Судя по стереоформам седиментационных тел и по размещению ундаформных частей майкопских клиноформ, привнос терригенного материала происходил в основном с востока и северовостока на запад с палеосущи, расположенной на месте современного северного сектора Каспийского моря (см. фиг. 1). Майкопские седиментационные тела вытянуты вдоль палеопобережий, черепицеобразно перекрывая друг друга. При их формировании осадконакопление на шельфе было прерывистым, а на склоне непрерывным. Размеры майкопских клиноформ значительны. Вдоль склона они протягиваются на 90-300 км, ширина составляет в основном 40-50 км, максимальная мошность 250-400 м, углы наклона поверхностей напластования 1-2°. Объемы отложений в каждой клиноформе варьируют от 1,2 до 2,2 тыс. км³. Проведенный детальный сейсмостратиграфический анализ показал, что большинство значительных песчаных и алевролитовых седиментационных тел плошадью 50-300 км² при толщине 15-60 м образовались вблизи кромки шельфа или на палеосклоне в интервале глубин дна палеоморя 80-300 м. Эти тела вытянуты преимущественно вдоль простирания клиноформ, это позволяет предположить, что их образование в значительной мере обусловлено контурными течениями.

В поперечном сечении каждая майкопская СФ (клиноформа) имеет сигмовидный облик. Наблюдаемая в пределах каждой клиноформы смена волновой картины обусловлена изменениями фациальных условий осадконакопления и фиксируется на временных разрезах характерными точками [14]. Верхние ундаформные части клиноформ майкопа формировались в условиях палеошельфа. Переход прибрежных отложений, характеризующихся прерывистыми отражениями с переменными амплитудами, в четко непрерывные отражения средней и сильной интенсивности, типичные для шельфовых отложений, отмечается специфическими изменениями сейсмической записи – точками A (фиг. 4). Регистрация точек A на серии профилей для синхронных поверхностей позволяет определить усредненное положение палеоберега для соответствующего интервала геологического времени.

Переход ундаформной части клиноформы в собственно клиноформную (ортоклиноформную) фиксируется верхней точкой перегиба осей синфазности (точка B) и легко распознается на временных разрезах. Эти точки перегиба соответствуют кромке палеошельфа. Между точками A и B залегают шельфовые отложения, литологический состав которых характеризуется чередованием пластов песчаников, алевролитов и глин. Коллекторские свойства песчаников значительно варьируют. Среди них распространены как разнозернистые, так и хорошо отсортированные с открытой пористостью (до $K_{\rm m}$ 30%) и высокой ($K_{\rm np}$ до сотен миллидарси) проницаемостью.

Ниже точки *B* на палеосклоне наклонно-слоистые отражения формируют собственно склоновую клиноформную часть СФ (см. фиг. 4). Склоновые фации характеризуются на временных разрезах широким диапазоном изменений отражений по интенсивности, прослеживаемости (от точечных до непрерывных) и частоте, что свидетельствует об изменчивости литологического состава. Как показывают сопоставления с данными бурения в Прикумском и Закумском районах, для клиноформ майкопа характерен песчано-глинистый состав с преобладанием глинистой составляющей. Но систематически встречаются и достаточно высокоемкие и отсортированные пласты с K_{Π} до 2,5% и $K_{\Pi p}$ до 200 мД.

Нижние точки фондоформного перегиба (точки С) соответствуют переходу склоновых отложений к относительно глубоководным фондоформным (см. фиг. 4). На временных разрезах запись в фондоформной части существенно изменчивая, преимущественно высокочастотная, низкоинтенсивная, в ряде зон хаотичная, но отмечены участки интенсивных отражений. Фондоформные части клиноформ представлены чаще всего темными плотными глинистыми породами, но нередко встречаются и песчаные пласты, появление которых в этих частях клиноформ обусловлено, по-видимому, турбидитовыми потоками. Коллекторами могут служить песчаные образования. В 70-х годах в Восточном Ставрополье



Фиг. 4. Фрагмент временного разреза регионального субширотного профиля IX-IX Восточного Предкавказья в сопоставлении с данными бурения

a-a - части клиноформы (a - ундаформная - шельфовые условия осадконакопления, <math>b - oртоклиноформная - склоновые условия осадконакопления, b - oрондоформная - относительно глубоководные условия осадконакопления); 1-4 - характерные точки клиноформы: <math>1 - точка A - ундаформное прекращение прослеживания клиноформы (переход приморских отложений в морские), <math>2 - точка B - верхняя точка перегиба (кромка шельфа),<math>3 - точка C - нижняя точка перегиба (переход склоновых отложений в относительно глубоководные), <math>4 - точка D - фондоформное прекращение прослеживания клиноформы; <math>5 - поверхности клиноформ майкопского КССК

установлены залежи нефти в глинистых пластах, в которых сформированы трещинные или более сложного типа коллекторы (хадумиты). На Журавской, Советской, Прасковейской и других площадях продуктивные глинистые породы имеют общую пористость 10–13%, эффективную пористость 2–3%, а фильтрация флюида осуществляется по секущим трещинам ($K_{\rm TP}$ 1–5 · 10⁻³ мкм²) [28, 29].

Полное прекращение прослеживания клиноформных поверхностей в фондоформной части фиксируется точками *D*, которые отражают примыкание поверхностей клиноформ к палеодну водоема. В целом каждая клиноформа является стратиграфической хроноединицей, включающей несколько литофаций, в них песчаные пласты и пачки претерпевают значительную латеральную изменчивость, выражающуюся в частом выклинивании отдельных пластов по восстанию, наличии линзовидных тел (фиг. 4). Такое строение клиноформ открывает перспективы для поисков в них неантиклинальных ловушек литологического типа.

Сопоставление данных ОГТ и ГИС по 21 скважине для Закумского участка позволило установить для клиноформных СФ детерминированные зависимости интенсивности отражений на временных разрезах ОГТ от мощности песчаных и алевролитовых пластов и их пачек. Анализ сопоставляемых данных ОГТ и ГИС показал, что с вероятностью до 0,9 отражения в клиноформном майкопе Восточного Предкавказья обусловлены пластами песчаников или алевролитов [17]. Зоны прекращения прослеживания таких отражений и замещение их "прозрачной" недифференцированной записью соответствуют зонам глинизации. Ареалы распространения выразительных непрерывных отражений характеризуют участки развития в разрезе песчаных пластов (пачек), окаймленных глинистыми породами, и, следовательно, являются благоприятными объектами для выделения НАЛ литологического типа. Региональный моноклинальный наклон майкопских отложений с севера на юг определил необходимость оконтуривания выделяемых песчаных пластов (перспективных объектов) на севере по восстанию, на западе и востоке по латерали и (желательно, но не обязательно) их выклинивание на юге. Исходя из этих принципов, в седиментационных телах клиноформ по сейсмическим данным намечен ряд ареалов интенсивных отражений значительной протяженности, окаймленных зоной глинизации и приуроченности к песчаным телам, которые составляют значительный объем высокоперспективных литологических ловушек.

Для Закумского участка площадью 12 тыс. км² (см. фиг. 1) в результате детального сейсмостратиграфического анализа сети поисковых профилей общей протяженностью более 5000 км было выделено 24 перспективных объекта общей площадью 6 тыс. км². В ходе анализа учитывали только НАЛ площадью более 50 км² и исключали из рассмотрения многие песчаные пласты, выходящие к поверхности предакчагыльского размыва. Изучение пространственного распределения этих объектов выявило определенную закономерность в соотношении условий формирования клиноформ, особенностей их ареалов развития и стереоформ с размещением в них перспективных объектов, размерами этих объектов и предполагаемыми типами коллектора. В различных клиноформах установлено несколько типов перспективных объектов, сформированных как на шельфе в ундаформах, так и на склоне, и в относительно глубоководной части клиноформ.

На севере исследуемой территории (вал Карпинского), где отложения майкопского и вышезалегающих КССК размыты предакчагыльской трансгрессией, ряд исследователей намечают зону, перспективную для развития стратиграфически экранированных ловушек [6, 25, 26].

Установленное клиноформное строение майкопа и используемая ранее горизонтально-слоистая модель его строения требуют пересмотра. В основу общепринятой модели было положено расчленение майкопской серии по литологическому признаку на три или две подсерии [4, 16, 30 и др.]. При такой модели осадконакопления для формирования ловушек и миграции углеводородов необходимы дислокации майкопских толщ. Как свидетельствуют результаты многолетних сейсмических работ, антиклинальные ловушки в майкопских толщах не имеют значительного распространения. Установленное на основании сейсмостратиграфического анализа клиноформное строение майкопских отложений свидетельствует о первично наклонном залегании песчано-глинистых пластов, что благоприятствует развитию миграции углеводородов. Учитывая доказанный [19, 26, 27, 30 и др.] высокий нефтематеринский потенциал майкопских отложений, можно повсеместно майкопский клиноформный комплекс рекомендовать для поисков НАЛ, и в первую очередь литологического типа.

Клиноформный комплекс майкопа перекрывается песчано-глинистым покровным комплексом караган-чокрака, который по региональным профилям выделяется на большей части исследуемой территории. На временных разрезах ОГТ подошва комплекса отмечается невыразительными несогласиями (западная часть профиля IX). По данным, приведенным в работе [26], между майкопским и караган-чокракским комплексами на большей части Восточного Предкавказья существует перерыв в осадконакоплении, выраженный в отсутствии тарханского яруса. Верхняя граница караган-чокракского КССК выделяется по кровельному несогласию типа "эрозионный срез" (профили I, V). Мощности караган-чокракских отложений уменьшаются в северном направлении от 0,3 с до полного размыва отложений, что отражено на профилях V, IX, A–A, B–B (см. фиг. 3, б). По данным сейсмостратиграфического анализа на фоне общего сокращения мощности отмечаются локальные максимумы мощностей в районе пос. Кочубей (профиль V) и на западе Кеке-Усинской площади (профили B–B). По профилю IX отмечен (локально) полный размыв караган-чокракских отложений.

На всех региональных профилях караган-чокракский комплекс характеризуется закономерной сменой менее интенсивных, прерывистых, часто искривленных отражений вверх по разрезу более высокоинтенсивными, менее прерывистыми отражениями. По данным бурения, вверх по разрезу отмечается увеличение песчанистости терригенных осадков [23]. Оси синфазности внутри комплекса субпараллельны. Это свидетельствует о горизонтально-слоистом осадконакоплении караган-чокракских отложений в мелководье. Особенности латеральной изменчивости записи позволяют ориентироваться на возможности выделения в этом КССК литологических ловушек барового, каналового типов и зон выклинивания песчаных отложений.

Караган-чокракский покровный комплекс несогласно перекрыт клиноформным комплексом сармата. Его подошва характеризуется несогласием типа подошвенного налегания, кровля — эрозионным срезом. Современная область распространения сарматских отложений ограничена на севере зоной полного размыва комплекса на значительной части вала Карпинского, четко картируемой в северной части профилей II, V (см. фиг. 3, в). В прилегающих районах размыта верхняя часть сарматского комплекса, на отдельных профилях к северу от р. Кумы выделены плосковерхие останцы сармата, ограниченные куэстами. Мощность КССК наибольшая (0,7-0,8 с) в долине Терека и постепенно сокращается к северу.

Сарматский КССК характеризуется четким клиноформным строением в южной части ареала своего развития, с размещением ундаформ на юге, а фондоформ — на севере. По-видимому, седиментационные тела сарматских клиноформ формировались в условиях неширокого шельфа и некомпенсированного палеоводоема перед фронтом Кавказского орогена при сопряженном погружении осевой зоны Терско-Каспийского прогиба.

Для ундаформных и частично ортоклиноформных зон СФ характерно присутствие дифференцированных, высоко- и низкоинтенсивных отражений. К таким зонам могут быть приурочены литологические ловушки. Фондоформы и большая часть ортоклиноформ характеризуются средне- и низкоинтенсивными отражениями повышенной частоты. По данным ГИС это отвечает глинистым отложениям с небольшим количеством песчаного материала.

По региональным профилям в сармате выделено несколько зон, благоприятных для поисков НАЛ различных типов. Так, на профиле I отмечается зона резкого ухудшения корреляции отражений, приуроченная к тектоническому выступу, который прослежен как сквозное поднятие от фундамента до отложений сармата (фиг. 5, 6, объект 3). От склона к выступу происходит утонение отдельных пачек и прекращение прослеживания отражений сармата по схеме подошвенного налегания. Осадки откладывались, облекая выступ и частично выклиниваясь к нему. По данным ГИС скв. Галюгаевская 1 в зоне уменьшения интенсивности и ухудшения прослеживания отражений отмечается переслаивание песчано-глинистых отложений с достаточно мощными (от 5 до 15 м) песчаными пластами. Следовательно, в этой зоне на профиле I возможны комбинированные и литологически экранированные ловушки. Очевидно, эффект ослабления интенсивности отражений связан с газонасыщением коллекторов ("темное пятно"). Здесь авторами выделена крупная комбинированная тектоно-литологическая ловушка "Уступная".

В южной части профиля V сарматские отложения заметно дислоцированы. В кровельных частях клиноформ отмечаются интенсивные отражения, которые



Фиг. 5. Фрагменты региональных профилей Восточного Предкавказья, иллюстрирующие выделение НАЛ различных типов

а – субширотный профиль IX, б-в – меридиональные профили соответственно I и V. Типы НАЛ: 1 – литологический (в толще майкопа); 2 – тектоноседиментационный; 3 – литологический или структурно-литологический с воэможным газонасыщением, создающим эффект резкого ухудшения прослеживания отражений ("Уступная"); 4 – литолого-структурный ("Купольное"); 5 – стратиграфический

в плоскости профиля имеют вид антиклинальных перегибов, не находящих отображения в выше- и нижезалегающих толщах. С этими перегибами связывается перспективный объект (см. фиг. 5, *в*, объект 4), названный "Сарматский навешанный". Высокоинтенсивные отражения позволяют предполагать развитие здесь песчано-алевролитовых пачек, смятых в антиклинальную складку, среди преимущественно глинистых толщ.

Клиноформное строение сарматского комплекса, песчано-глинистый состав отложений, наличие предпосылок для образования стратиграфических ловушек в зонах размыва, литологических — в зонах передового прогиба позволяют считать сарматский комплекс перспективным для поисков НАЛ различных типов.

Отложения клиноформного сарматского КССК были перекрыты комплексами мэотиса и понта, подвергнутых позднее значительному размыву. Мэотический и понтический КССК раздельно выделяются лишь на меридиональном профиле V (см. фиг. 2). На остальных региональных профилях по сейсмическим данным выделяется объединенный мэотис-понтический комплекс.

Отложения мэотического КССК наиболее сохранились от размыва в Терско-Каспийском прогибе, где их мощность достигает 0,4 с (см. фиг. 3, г). На временных разрезах ОГТ комплексу соответствуют субпараллельные высокоинтенсивные низкочастотные непрерывные, реже слабопрерывные отражения, что свидетельствует об осадконакоплении в условиях мелководного эпиконтинентального бассейна. Образования мэотиса представлены серыми песчанистыми глинами с прослоями песчаников и алевролитов. Сейсмостратиграфический анализ региональных профилей позволил установить, что в зоне эрозионного среза мэотиса при наличии надежного экрана возможно формирование стратиграфических и литолого-стратиграфических ловушек.

Понтический КССК выделен на небольшой территории в юго-восточной части Предкавказья (профиль V), где его мощности достигают 0,2 с. На временных разрезах ОГТ понтический КССК характеризуется преимущественно прерывистыми непротяженными отражениями переменной интенсивности. По данным бурения, комплекс представлен преимущественно грубозернистыми отложениями, с которыми могут быть связаны хорошие коллекторские горизонты. Понтические отложения существенно размыты предакчагыльской трансгрессией [26]. На участках перекрытия размытых отложений глинами акчагыла возможно формирование стратиграфических и литолого-стратиграфических ловушек, выявление которых возможно при более детальных сейсмических исследованиях.

Акчагыльский КССК накапливался как комплекс заполнения крупной депрессии, сформированной в ходе предакчагыльской трансгрессии. Образовавшийся некомпенсированный водоем с глубинами 300-500 м продолжал испытывать общее прогибание и одновременно заполнялся клиноформами, проградационно наступающими с юга со стороны Кавказского орогена на север. Ундаформные части клиноформ по мере омолаживания становятся все более протяженными, что особенно наглядно иллюстрируется разрезом по профилю V. Здесь отмечена самая представительная группа СФ, которая включает десять клиноформ. На всех региональных профилях комплекс ограничен несогласными поверхностями в кровле и в подошве. Им перекрываются разновозрастные нижележащие отложения: майкопские (профиль A-A); караган-чокракские (профили II, V, IX); сарматские (профили II, V, IX); мэотические и понтические (профили I, II, V). Наибольшие мощности комплекса (до 0,8 с) установлены в осевой части Терско-Каспийского прогиба. К западу мощности сокращаются от 0,6 до 0,4 с (см. фиг. 3, г). Клиноформы акчагыла, выделяемые на профиле V, представлены тремя разновидностями. В I клиноформе отсутствует ундаформа и коротка фондоформа. Во второй группе клиноформ отмечается чередование сигмовидной (клиноформы II, V, VIII, IX) и косослоистой (клиноформы III, IV, VI, VII) разновидностей. Указанное чередование, видимо, отображает фазы воздымания орогена и циклы усиления—ослабления поступления терригенных отложений. В третью группу выделены клиноформы последней стадии заполнения некомпенсированного бассейна. Для них характерны субпараллельные отражения с подошвенным налеганием на северный и южный борта осадочного бассейна. Формирование осадков, соответствующих данной СФ, происходило в условиях сравнительно мелководного водоема, возможно наличие прибрежных фаций.

Сложное внутреннее строение акчагыльского КССК отображает значительную фациальную изменчивость отложений и благоприятно для развития в них НАЛ различных типов. Наиболее распространенные из них литологические и структурно-литологические, приурочены к тектонически активным зонам Терско-Каспийской впадины. На профиле V в его южной части в акчагыльском КССК намечена предполагаемая структурно-литологическая ловушка (см. фиг. 5, *в* – поднятие "Купольное"), приуроченная на границе первой и второй СФ к высокоинтенсивному отражению, которое образует антиклинальный перегиб. По данным ГИС, здесь прогнозируется песчано-глинистый состав.

На профиле I выделяется небольшое поднятие (см. фиг. 5, б, "Погребенное"), генезис которого имеет предположительно структурно-литологический характер. Перспективный объект располагается в собственно клиноформной части СФ. В сечении профилем длина объекта около 7 км, высота 100–120 м. Ограничивающее кровлю отражение более высокоинтенсивное и непрерывное, чем прилегающие отражения.

Вышележащий покровный апшеронский КССК отделен от акчагыльского выразительной поверхностью несогласия. Изучение внутреннего строения КССК затруднено недостаточным качеством регистрации и обработки сейсмических материалов в верхней части разреза на временах менее 0,4 с.

Проведенный сейсмостратиграфический анализ кайнозойских отложений по региональным профилям ОГТ Восточного Предкавказья позволил выявить новые особенности седиментации, строения, а также наметить разнообразные направления поисков НАЛ, что имеет большое значение для ориентации дальнейших поисково-разведочных работ на нефть и газ в регионе.

Намеченная модель строения Восточно-Предкавказского бассейна свидетельствует о том, что в кайнозое преобладали условия некомпенсированного прогибания. В составе олигоцен-плиоценовых отложений выделены майкопский, сарматский и акчагыльский КССК, преимущественно сложенные клиноформами, связанными с различными источниками сноса. Полученные данные убедительно показывают, что в течение майкопа основные источники сноса размещались на северовостоке, а Кавказский ороген или располагался далеко на юге, или еще не был сформирован. Складывается впечатление, что значительные области современного орогена в майкопе принадлежали осевой части относительно глубоководного бассейна. Формирование восточной части Кавказского орогена, по-видимому, произошло непосредственно после, майкопа, в сравнительно короткий интервал времени. В послемайкопское время основным источником терригенного материала в регионе служил размываемый Кавказский ороген.

Сейсмостратиграфический анализ региональных профилей ОГТ позволяет путем восстановления палеогеографических обстановок, оценки природы отдельных отражений, их ансамблей и эон специфического строения на временных разрезах ОГТ наметить как преимущественно глинистые пачки, так и пласты и пачки песчаников и алевролитов. Это создает предпосылки для ориентировочной оценки размещения коллекторов и экранов.

Установлено, что олигоцен-миоценовая толща Восточного Предкавказья весьма благоприятна для формирования различных неантиклинальных ловушек УВ. Сейсмостратиграфический анализ региональных профилей ОГТ позволил выделить зоны, перспективные для поиска НАЛ преимущественно литологического и комбинированного типов.

Наиболее перспективны для поисков нетрадиционных ловушек нефти и газа клиноформные тела майкопского, сарматского, а также, возможно, акчагыльского КССК. Каждая клиноформа является специфической стратиграфической единицей, ограниченной поверхностями несогласий, единым седиментационным телом, объединяющим отпожения различных геологических фаций — от шельфовых до относительно глубоководных фондоформных. Каждая клиноформа выступает как автономный нефтегазопроизводящий и нефтегазонакапливающий элемент.

В ходе анализа региональных профилей ОГТ в клиноформных комплексах выделены зоны, благоприятные для поиска НАЛ литологического типа. В майкопе на более изученной территории Закумского участка выявлено 24 перспективных объекта литологического типа. Это определяет значительные возможности обнаружения НАЛ такого типа на остальной территории развития майкопа, а также в аналогично построенных сарматском и акчагыльском КССК.

Изучение пространственного распределения перспективных объектов в клиноформах майкопа позволило выделить несколько генотипов перспективных объектов (литологических ловушек), формирующихся в разных частях клиноформы и связанных с разными типами коллекторов.

Модель формирования седиментационных тел путем склонового заполнения бассейна позволяет предполагать, что УВ могут концентрироваться в клиноформных телах майкопа, сармата, возможно, и акчагыла, используя в качестве путей миграции первично наклонные проницаемые пласты. Поэтому при отсутствии антиклинальных структур концентрация УВ будет происходить в ловушках неантиклинального типа, прежде всего в латерально ограниченных песчано-алевритовых пластах, изолированных вверх по восстанию зонами глинизации.

Высокий нефтематеринский потенциал майкопа, его клиноформное строение позволяют отнести майкопский комплекс к перспективным в нефтегазопоисковом отношении. По сарматскому и акчагыльскому КССК также можно ожидать большое количество НАЛ литологического типа, но созданная сеть региональных профилей ориентирована на изучение сравнительно простого горизонтальноспоистого строения бассейна и недостаточна для изучения сложных терхмерных седиментационных тел.

Вопрос об уточнении границ сейсмических комплексов и сейсмофаций неогена и палеогена и соотношение их со стратиграфическими границами, намеченными по другим данным, а также детальная стратификация клиноформных тел майкопа, сармата, акчагыла требует привлечения данных по более густой сети сейсмических профилей, что является задачей дальнейших исследований.

Список литературы

- 1. Амашукели Т.А., Архипов А.А., Волкодав Б.Л. и др. Майкопские клиноформы северного крыла Индоло-Кубанского прогиба по данным сейсморазведки // Бюл. МОИП. Отд. геол. 1984. № 5. С. 34-37.
- 2. Геодекян А.А., Чернова Т.Г., Берлин Ю.М. Геохимические особенности процессов нефтегазообразования в майкопских отложениях Центрального и Восточного Предкавказья // Геохимия. 1985. № 7. С. 1025-1031.
- 3. Геодекян А.А., Чернова Т.Г., Берлин Ю.М. Сравнительный анализ процессов нефтегазообразования в байос-батских и майкопских отложениях обрамлений Среднего Каспия по геохимическим параметрам // Докл. АН СССР. 1985. № 6. С. 1436–1439.
- 4. Голубятников В.Д. О фациальной изменчивости майкопа в Дагестане // АНХ. № 210. Изв. Геол.-развед. управл. 1931. Т. 50. Вып. 25. С. 109–113, 1031.
- 5. Громин В.И., Розова О.И., Чаицкий В.П., Шиманский А.А. Клиноформы северо-западного шельфа Черного моря, их генезис и условия нефтегазоносности // Геология нефти и газа. 1986. № 10. С. 46-53.
- 6. Копылов Н.Г., Стасенков В.В., Гасангусейнов Г.Г. и др. Перспективы нефтегазоносности и направления геологоразведочных работ на нефть и газ в пределах Южного склона вала Карпинского. М.: ВНИИОЭНГ, 1980. 68 с.
- 7. Копп М.Л., Щерба И.Г. История позднеальнийского развития Восточного Кавказа // Геотектоника. 1985. № 6. С. 94-108.
- 8. Косарев В.С. О нефтегазоносности нижнемайкопских отложений Восточного Ставрополья // Научные основы поисков и разведки нефтяных месторождений. М.: Наука, 1985. С. 119– 128.
 - Косарев В.С., Сорокина И.Э. Особенности геологического строения и нефтегазоносности хадумских отложений Предкавказья // Формации осадочных бассейнов. М.: Изд-во МГУ, 1985. С. 124–131.
- 10. Косарев В.С., Судариков Ю.А. Несводовые залежи нефти в коллекторах с низкой пористостью палеогена Ставрополья // Методика поисков стратиграфических и литологических залежей нефти и газа. Баку: Азнефтехим, 1983. 70 с.
- 11. Кунин Н.Я., Кучерук Е.В. Сейсмостратиграфия в решении проблем поиска и разведки месторождений нефти и газа. "Месторождения горючих ископаемых" (Итоги науки и техники). М.: ВИНИТИ АН СССР, 1984. Т. 13. 199 с.
- 12. Кунин Н.Я. Сейсмостратиграфический метод и его применение при изучении нефтегазоносных бассейнов СССР // Сов. геология. 1983. № 1. С. 92–104.
- 13. Кунин Н.Я. Новые возможности сейсмостратиграфических исследований при региональных работах на нефть и газ // Сов. геология. 1983. № 1. С. 32-37.
- 14. Кунин Н.Я., Косова С.С., Медведев Е.Н., Пустовойст О.Ю. Изучение клиноформ майкопа в Восточном Предкавказье // Геология нефти и газа. 1987. № 10. С. 18-24.
- 15. Маркус М.А. Долгоживущие структуры Восточного Кавказа // Сов. геология. 1986. № 10. С. 55-59.
- 16. Мирзоев Д.А., Джапаридзе Л.И. Майкопские отложения Сухокумского района Дагестана // Тр. Ин-та геологии Даг. Фил. АН СССР. 1962. Т. 111. Въп. 2. С. 73–75.
- 17. Мирзоев Д.А. Размещение залежей углеводородов по разрезу и площади в Дагестанском секторе Терско-Каспийского прогиба и особенности их формирования // Основные принципы формирования залежей нефти и газа. М.: Недра, 1983. С. 181–188.

3*

- 18. Назаревич Б.П., Назаревич И.А., Стафеен А.Н. История стадиального развития нижнемеловых отложений Центрального и Восточного Предкавказья и их нефтегазоносность // Успехи в развитии осадочно-миграционной теории нефтегазообразования. М.: Наука, 1983. С. 120-132.
- 19. Онищенко Б.А. Геодинамический режим и время генерации УВ в палеогеновых отложениях Скифской плиты // Геология нефти и газа. 1988. № 6. С. 38-41.
- 20. Онищенко Б.А. Условия осадконакопления и нефтегазоносности майкопских отложений Предкавказья // Геология нефти и газа. 1986. № 2. С. 23–27.
- Пустильников Н.П., Щербаков В.В., Терехов А.А. Среднемайкопские отложения новый перспективный объект для поисков и разведки залежей углеводородов в Азовском море// ЭИ ВНИИЭгазпром. Сер. Освоение ресурсов нефти и газа морск. м-й. 1981. Вып. 7. С. 1–10.
- 22. Сейсмическая стратиграфия. Ч. 1, 2. / Под ред. Н.Я. Кунина, Г.Н. Гогоненкова. М.: Мир, 1982. 839 с.
- Слинько М.Е. Постседиментационные изменения чокрак-караганских терригенных отложений Терско-Сулакской депрессии // Сов. геология. 1986. № 11. С. 108–112.
- 24. Станулис В.А., Хлуднев В.Ф., Щерба И.Г. Палеогеновые опистостромы Терско-Сунженского района // Докл. АН СССР. 1985. Т. 285. № 4. С. 971-974.
- 25. Стасенков В.В., Джабраилов М.О., Эйвазов А.М. Новые данные о перспективах нефтегазоносности майкопских отложений Северного Дагестана // РИТС ВНИИОЭНГ. Сер. Нефтегазовая геология и геофизика, 1981. № 2. С. 9–12.
- Стратиграфия, тектоника и нефтегазоносность Северного Кавказа и Крыма / Под ред. М.С. Бурштара. М.: Недра, 1969. 237 с.
- 27. Холодов В.Н. Постседиментационные преобразования в элизионных бассейнах (на примере Восточного Предкавказья). М.: Наука, 1983. 152 с.
- 28. Чепак Г.Н., Шапошников В.М., Нарыжный Н.С. и др. Особенности нефтегазоносности глинистой толщи олигоцена Восточного Предкавказья // Геология нефти и газа. 1983. № 8. С. 36-40.
- 29. Чепак Г.Н., Шапошников В.М., Нарыжный Н.С. и др. О хадумских отложениях в Восточном Предкавказые // РНТС ВНИИОЭНГ. Сер. Нефтегазовая геология и геофизика. 1982. Вып. 10. С. 31–34.
- 30. Шатский Н.С., Меннер В.В. О стратиграфии палеогена Восточного Кавказа // Бюл. МОИП. Отд. геол. 1927. Т. V. № 1. С. 57-64.
- Шатский Н.С. О фациях и нефтегазоносности майкопских слоев юго-восточного окончания Кавказа // Нефт. хоз-во. 1928. № 8. С. 10–17.
- 32. Щербаков В.В., Кравчук М.С., Ефимов В.И. Строение майкопского осадочного бассейна Азовского моря // Геология нефти и газа. 1983. № 5. С. 38-44.

Центральная геофизическая экспедиция, Москва Поступила в редакцию 25, VII. 1988

УДК 552.578.1:556.38 © 1989

Сергеева Г.И., Тихомиров В.В.

ГАЗООБРАЗОВАНИЕ ПРИ ГЕНЕРАЦИИ МЕТАНА В УСЛОВИЯХ ВОДОНАСЫЩЕННЫХ ОСАДКОВ ЭЛИЗИОННЫХ НЕФТЕГАЗОНОСНЫХ БАССЕЙНОВ

Предпринята попытка проанализировать газообразование за счет рассеянного органического вещества во всем объеме, т.е. с момента генерации метана и его гомологов вплоть до выделения свободной газовой фазы в условиях водонасыщенных осадков элизионных бассейнов. Рассмотрена генерация метана при углефикации гумусового РОВ в терригенных отложениях области наибольшего прогибания фундамента.

Наиболее обоснованной и общепринятой в настоящее время представляется гипотеза газообразования как результат разложения рассеянного органического вещества (POB). Однако не все процессы формирования пластовых газов в рамках этой гипотезы проработаны с одинаковой детальностью. Основное внимание уделяется генерации метана и его гомологов при углефикации POB. Последующая судьба этих компонентов почти не исследована. В частности, остается открытым вопрос относительно взаимодействия пластовых газов и вод. Оценки объемов генерируемых газовых углеводородов, которые приходятся на единицу объема поровых вод на разных глубинах, крайне редки и весьма приближенны [3, 5, 11]. Поэтому глубина образования пластовых газов и дальность их миграции остаются неопределенными даже в рамках одной гипотезы.

Гумусовое РОВ дает наименьшее количество битумоидов, что существенно упрощает вещественный баланс его преобразования. Прогибы, выполненные терригенными осадками, характеризуются преимущественной газоносностью и иногда совсем не содержат нефть. Таким образом, поставленная задача решалась на примере условий, наиболее благоприятных для газообразования.

Генерационный потенциал РОВ относительно метана (ГПРОВ). Согласно гипотезе образования метана за счет разложения РОВ, распределение ГПРОВ по стадиям углефикации неравномерное. Максимумы генерации метана выделяются на стадиях как диагенеза [2, 6, 7, 13, 18], так и катагенеза [7, 13]. Метод балансовых расчетов, предложенный В.А. Успенским, согласно данным, приводимым в работе [14], не может служить для обоснования генерационных максимумов метана, но позволяет оценить общую тенденцию последовательного уменьшения темпов его генерации с увеличением степени углефикации РОВ (фиг. 1).

В настоящей работе рассмотрены три возможных распределения ГПРОВ по стадиям его углефикации: с равномерной генерацией метана, с одним диагенетическим генерационным максимумом и с генерационными максимумами на стадиях как диагенеза, так и катагенеза.

Величина полного ГПРОВ принята равной единице, а степень углефикации РОВ была выражена через величину отражательной способности витринита (ОСВ). Для этого использовалась шкала катагенеза, опубликованная в работе [7], при условии, что весь ГПРОВ реализуется с достижением ОСВ 11%.

Каждую стадию углефикации можно охарактеризовать объемом метана, который образуется при увеличении ОСВ на 1%. Соседние стадии углефикации РОВ, имеющие близкие величины интенсивности генерации метана, можно объединить и рассматривать как единые стадии этой генерации. Учитываемые в настоящей работе стадии генерации метана, соответствующие им значения ОСВ, ГПРОВ и интенсивности генерации рассчитаны на основании данных, приведенных в работе [13], и приведены в таблице.

Интенсивность генерации метана с увеличением ОСВ на 1% в стадии диагенеза на порядок выше, чем на любой из стадий катагенеза. В результате этого на стадии диагенеза реализуется треть полного ГПРОВ.

Образование 1 т антрацита, по данным многих исследований [3], сопровождается образованием от 200 до 400 м³ метана. ГПРОВ, рассчитанный на основании метода и исходных данных работы [13], лежит в интервале от 136 до 259 нсм³/г. В настоящей работе для расчетов была принята величина 200 нсм³/г.



Фиг. 1. Зависимость между полным ГПРОВ (Q) и ОСВ (R) согласно балансовым расчетам и исходным данным работы [13] при максимальной (a), минимальной (б) и среднеарифметической (в) величине доли остатка РОВ (М)

Генерационный потенциал пород (ГПП). Чтобы перейти от ГПРОВ к ГПП, необходимо знать содержание и степень углефикации РОВ в породе.

Оценки ГПРОВ даются относительно содержания РОВ на начальных стадиях углефикации. Фактическое же содержание РОВ в породах характеризует лишь тот остаток, который сохранился на современной стадии углефикации. Согласно балансовым расчетам В.А. Успенского и Е.А. Рогозиной [13], максимальные потери РОВ могут достигать 63% от исходной массы. Так как ОСВ РОВ, как правило, не превышает 2%, фактические потери РОВ вряд ли превышают 30%. Поэтому для дальнейших расчетов можно допускать, что исходное содержание РОВ было не более чем в 1,4 раза выше определенного в осадочных породах.

Установлено, что ведущими факторами, обусловливающими углефикацию РОВ, являются температура и геологическое время. Однако одни исследователи считают, что скорости углефикации слишком малы и придают большое значение геологическому времени, полагая, что генерация метана может продолжаться достаточно долго и при отсутствии заметных погружений материнских пород, другие, что скорости углефикации РОВ достаточно велики и генерация метана при стабильной температуре прекращается через единицы или десятки миллионов лет [7]. Они полагают, что при отсутствии погружения пород метан не образуется. Ввиду этой неопределенности в настоящей работе была использована фактическая зависимость между величиной ОСВ РОВ и глубиной залегания пород.

Эта зависимость достаточно хорошо изучена и может быть выражена экспоненциальным уравнением [15]

$$R = A \exp(DH),$$

(1)

где R — величина ОСВ, %; A и D — постоянные коэффициенты; H — глубина залегания пород, км. Коэффициент A характеризует минимальную величину

Сталии генерации метана	ОСВ отдель- ной стадин генерацин, %	Доля пол- ного ГПРОВ данной ста- дии гене- рации	Доля полно- го ГПРОВ на 1% ОСВ	Глубина рас- пространения данной ста - дии генера- ции, км	Доля пол- ного ГПРОВ на 1 км погруже- ния РОВ	Объем метана, об- разующийся при погружении 1 см ³ породы на 1 км при $Q =$ = 200 нсм ³ /г		
					_	глина	песок и алев- рит	
1	$R_{j-1}-R_j$	Q_j	K _{Rj}	$H_{j-1}-H_j$	k _j	к _ј	Kj	
При постоянстве интенсивности генерации метана								
1	0,00-11,00	1,000	0,091	0,0-15,2	0,066	0,45	0,15	
	При стас	бильном убыва	ании инте	нсивности генер	ации метана			
1	0,00-0,20	0,304	1,520	0,0-0,4	0,759	5,16	1,72	
2	0,20-2,80	0,363	0,140	0,4-10,2	0,037	0,25	0,09	
3	2,80-5,00	0,169	0,077	10,2-12,3	0,081	0,55	0,18	
4	5,00-7,25	0,108	0,048	12,3-13,7	0,077	0,52	0,17	
5	7,25-11,00	0,056	0,020	13,7-15,2	0,038	0,26	0,09	
6	11,00	0,000	0,000	15,2	0,000	0,00	0,00	
При наличии генерационных максимумов метана (согласно [13])								
1	0,00-0,15	0,272	1,813	0,0-0,4	0,681	4,63	1,55	
2	0,15-0,75	0,098	0,163	0,45,3	0,020	0,13	0,04	
3	0,75-1,00	0,059	0,236	5,3–6,4	0,054	0,37	0,12	
4	1,00-2,10	0,139	0,126	6,4-9,1	0,050	0,34	0,11	
5	2,10-2,60	0,101	0,202	9,1-9,9	0,126	0,85	0,29	
6	2,60-4,25	0,102	0,045	9,9–11,7	0,056	0,38	0,13	
7	4,25-4,80	0,059	0,107	11,7-12,2	0,118	0,80	0,27	
8	4,80-7,25	0,117	0,048	12,2-13,7	0,078	0,52	0,18	
9	7,25 –9,75	0,049	0,020	13,7–14,8	0,045	0,31	0,10	
10	9,75–11,0	Q , 007	0,006	14,8-15,2	0,018	0,12	0,04	
11	11,0	0,000	0,000	15,2	0,000	0,00	0,00	

Интенсивность генерации метана на разных стадиях, выраженная в долях полного ГПРОВ

ОСВ РОВ на поверхности. Эта величина, как правило, имеет значения от 0,18 до 0,20% [15]. Коэффициент D зависит от палеотемпературного градиента и темпа осадконакопления. Установленная растянутость шкалы катагенеза в разрезе осадков областей глубокого прогибания фундамента [7] проявляется в низких значениях величины D.

В настоящей работе были использованы значения: *A*, равное 0,18%, и *D*, равное 0,27, что характерно для кайнозойских отложений с преимущественной газоносностью (о-в Сахалин в СССР; Галф Кост, залив Кука и впадина Сакраменто в США). При этих коэффициентах на глубинах до 6 км величина ОСВ не превышает 1%. Тогда глубина, соответствующая заданной степени углефикации, будет определяться уравнением

$$H = 6.3 \pm 3.7 \ln R.$$
 (2)

Если начальное и конечное значения величины ОСВ отдельной стадии генерации метана *j* выразить через величины R_j и R_{j-1} , то объем метана k_j , который образуется на этой стадии при погружении породы на 1 км, можно определить уравнением

$$k_{j} = 0.27 k_{R_{j}} \frac{R_{j} - R_{j-1}}{\ln R_{j} - \ln R_{j-1}}, \qquad (3)$$

где k_{R_j} – объем метана, образующийся на стадии *j* с увеличением ОСВ на 1%.
Полученные глубины залегания отдельных стадий генерации метана и соответствующие им значения величин k_j приведены в таблице. Согласно этим данным, при принятых условиях генерационный максимум метана, называемый ГФГ, располагается на глубинах 9,1–12,2 км, а генерация метана полностью прекращается на глубине около 15 км.

Объем метана K_i , который образуется в границах отдельной стадии его генерации в единице объема породы при погружении ее на 1 км, будет определяться уравнением

$$K_j = 1.4 k_j d_{\mathfrak{n}} q Q, \tag{4}$$

где d_{π} – плотность скелета породы, г/см³; q – весовое содержание РОВ в породе, доли единицы; Q – полный ГПРОВ, нсм³/г. Тогда ГПП

$$V_{\pi} = 1,4d_{\pi}q Q \sum_{j=1}^{l} k_{j} H_{j}, \qquad (5)$$

где H_i — интервал глубин распространения отдельной стадии генерации метана. Генерационный потенциал, отнесенный к единице объема поровых вод (ГПВ).

Для изучения процессов газообразования особенно важно знать объем метана, который генерируется относительно единицы объема поровых вод при погружении их на заданную глубину, т.е. ГПВ.

Сложность оценки этого объема обусловлена неопределенностью количества и характера пород, участвующих в массообмене с единицей объема воды в конкретно заданных условиях. Существующие оценки этого объема [3, 5, 11] завышены потому, что не учитывают потери метана с отжимаемой водой.

Чтобы оценить максимальный объем метана, который может поступить в поровые воды при углефикации РОВ, была рассмотрена модель элизионного бассейна, который содержал воды только седиментационного генезиса, захороненные вместе с осадками, а уплотнение пород приводило к отжатию этих вод только вверх.

Возъмем в этом бассейне в столбе осадков с единичной площадью основания элементарный объем воды, равный $dH_{\rm B}m_0$ (где $dH_{\rm B}$ — мощность слоя осадков, захороненных вместе с этой водой; m_0 — начальная пористость этих осадков). Разобъем заданную глубину погружения воды $H_{\rm B}$ на *n* равных ступенек (*i* = = 1, 2, 3, ..., *n*), так что $H_{\rm B}$ = $ndH_{\rm B}$. Тогда суммарный объем метана V, поступившего в единицу объема пластовой воды за время ее погружения на глубину $H_{\rm B}$, т.е. ГПВ, можно выразить уравнением

$$V_{0} = \frac{1}{m_{0}} \sum_{i=1}^{n} K_{i} \alpha_{i}, \qquad (6)$$

где K_i — объем метана, выделяемый единицей объема скелета породы за время ее погружения на ступеньку i; α_i — суммарный объем скелета породы, участвовавшей в массообмене с элементарным объемом воды за время его погружения на ту же ступеньку.

Если бы осадки не уплотнялись, воды бы не отжимались и погружались бы вместе с сингенетичной породой. В этом случае поровая вода собирала бы метан разных стадий генерации одной и той же породы, а толща осадков содержала бы максимальный объем воды при выбранных нами условиях. Если осадки уплотняются, воды отжимаются вверх и собирают метан разных стадий генерации различных пород.

При уплотнении осадков величину α_i в уравнении (6) можно представить суммой

$$\alpha_i = \alpha_{i1} + \alpha_{i2}, \tag{7}$$

где α_{l1} — объем скелета породы, который остается погруженным в рассматри-72 ваемый элементарный объем воды к моменту завершения ступеньки i; α_{i2} — объем скелета породы, который вышел из того же объема воды за время погружения ее на ту же ступеньку i. Опускаясь, элементарный объем воды будет "размазываться" на все больший объем осдаков вследствие их уплотнения. Поэтому

$$\alpha_{i1} = (1 - m_i) \, \frac{m_0}{m_i} \, dH_{\rm B}, \tag{8}$$

где m_i — средняя пористость осадков на глубине ступеньки *i*. Объем скелета, вышедший из контакта с элементарным объемом воды на ступеньке *i*, равен

$$\alpha_{i2} = (1 - m_i) dH_{\pi i}, \qquad (9)$$

где dH_{ni} — приращение столбика пород, вышедших из контакта с элементарным объемом воды вследствие уплотнения на ступеньке *i*. Тогда

$$V = \frac{1}{m_0} \sum_{i=1}^n K_i \left[(1 - m_i) \frac{m_0}{m_i} dH_{\rm B} + (1 - m_i) dH_{\rm Hi} \right].$$
(10)

Это уравнение допускает для каждой ступеньки погружения свое значение K_i . Когда величина K_i постоянна для нескольких ступенек погружения, в интервале глубин одной стадии генерации метана j, есть смысл перейти от $K_i \ \kappa \ K_j$, сгруппировав ступеньки по стадиям генерации метана $(n_0, n_1, n_2, ..., n_j, ..., n_i)$, где $n_0 = 0$ и соответствует поверхности осадконакопления, а $n_i = n$. В этом случае

$$V = \frac{1}{m_0} \sum_{j=1}^{l} K_j \sum_{\substack{i=n_j-1 \\ i=n_j-1}}^{i=n_j} \left[(1-m_i) \frac{m_0}{m_i} dH_{\rm B} + (1-m_i) dH_{\rm III} \right].$$
(11)

Допустим, что уплотнение пород подчиняется экспоненциальной зависимости $m_i = m_0 \exp (BH)$, (12)

где *В* — коэффициент уплотнения; *Н* — глубина погружения породы, км. Тогда, используя зависимость (12) и измельчая ступеньки в пределе, получим переход внутренних сумм уравнения (11) в интегралы

$$V = \frac{1}{m_0} \sum_{j=1}^{l} K_j \left\{ H_{nj} - H_{n,j-1} - (1+m_0) (H_{Bj} - H_{B,j-1}) - \frac{m_0}{B} \left[\exp\left(-BH_{n,j-1}\right) - \exp\left(-BH_{nj}\right) \right] + \frac{m_0}{B} \left[\exp\left(-BH_{B,j-1}\right) - \exp\left(-BH_{B,j-1}\right) \right] - \exp\left(-BH_{B,j-1}\right) \right] + \frac{1}{B} \left[\exp\left(BH_{Bj}\right) - \exp\left(BH_{B,j-1}\right) \right] \right\},$$
(13)

где $H_{\rm m}$ — соответствующие глубины залегания осадков, отложившихся вместе с заданным элементарным объемом поровой воды, расположенной на глубине $H_{\rm B}$. Величина $H_{\rm m}$ определяется из уравнений баланса зерен скелета пород и поровой воды (согласно [5]) для зависимости (12) в виде

$$H_{nj} - H_{n,j-1} - \frac{m_0}{B} \exp(-BH_{n,j-1}) - \exp(-BH_{n,j}) = H_{\phi j} - H_{\phi,j-1} + \frac{m_0}{B} \exp(-BH_{B,j}) - \exp(-BH_{B,j-1}), \qquad (14)$$

где Н_ф – соответствующие глубины залегания фундамента (мощность осадоч-



Фиг. 2. Изменение ГПВ с глубиной в условиях водонасыщенных осадков элизионного бассейна при постоянной (а) интенсивности генерации метана по мере углефикации РОВ, непрерывно уменьшающейся (б) и имеющей максимумы в зоне катагенеза (в)

1 – интенсивность генерации метана, отнесенная к начальной пористости; 2-3 – ГПВ на поверхности погружающихся пород фундамента (при $H_B=H_{\Phi}$) в толщах песков-алевритов и глин соответственно; 4 – ГПВ в разрезе толщи глин мощностью 2; 5; 10 и 15 км; 5-6 – потенциальная газоемкость поровых вод соответственно без и с учетом диспергированного газа

ного чехла). Подставив это равенство в уравнение (13), получим

$$V = \frac{1}{m_0} \sum_{j=1}^{l} K_j \left\{ H_{\Phi j} - H_{\Phi, j-1} - (1 + m_0) (H_{Bj} - H_{B, j-1}) + \frac{1}{B} \exp (BH_{Bj}) - \exp (BH_{B, j-1}) \right\}$$
(15)

Для решения этого уравнения необходимы промежуточные значения $H_{\Phi j}$; $H_{\Phi 0}$ при j = 0 характеризует глубину залегания фундамента в момент захоронения заданного элементарного объема воды

$$H_{\phi 0} = -\frac{1}{B} \ln \left[1 - \exp(-BH_{\rm B}) + \exp(-BH_{\phi})\right], \tag{16}$$

где H_{Φ} — глубина до фундамента в момент заданного залегания воды на глубине H_{B} . Последующие значения $H_{\Phi j}$, характеризующие глубины залегания фундамента, соответствующие глубинам залегания воды H_{Bj} , вычисляются с помощью рекуррентной формулы:

$$H_{\phi j} = -\frac{1}{B} \ln \left[\exp \left(-BH_{Bj} \right) - \exp \left(-BH_{B,j-1} \right) - \exp \left(-BH_{\phi,j-1} \right) \right].$$
(17)

Если интенсивность генерации метана в процессе углефикации РОВ не меняется (K_i постоянны), то решение системы уравнений (15-17) сводится к решению одного уравнения

$$V = \frac{K}{Bm_0} \left[\exp(BH_{\rm B}) - 1 + \ln(1 - \exp(-BH_{\rm B}) + \exp(-BH_{\rm \Phi})) - -B(1 + m_0)H_{\rm B} + BH_{\rm \Phi} \right].$$
(18)

Расчеты выполнялись на ЭВМ для двух типов однородных разрезов: глинистого и песчано-алевритового. Исходные данные взяты на основании материалов, проведенных в работах [3, 5, 7, 12, 13]. Для глинистой толши $m_0 = 0.6, B =$ = -0,45, q = 0.9%; для песков-алевритов $m_0 = 0.41, B = -0.35, q = 0.3\%. Q =$ = 200 нсм³/г, $d_{\pi} = 2.7$ г/см³. Соответствующие значения K_j приведены в таблице, а результаты расчетов на фиг. 2 и 3.

Диапазон возможных величин ГПВ в разрезе осадочного чехла разной мощности показан на фиг. 2. Если поровая вода отжимается только вверх, нижний предел этого диапазона определяется линией 2, а верхний – 4. В слоистом осадочном чехле вода глинистой толщи может отжиматься в колллекторы вверх и вниз, а затем мигрировать латерально. В этих условиях объем седиментационных вод, захороняемых и взаимодействующих с породой, становится существенно больше, и диапазон возможных значений ГПВ сужается и смещается в сторону более низких величин, ограниченных на фиг. 2 линиями 2 и 3.

Диапазон возможных объемов метана, которые накапливаются в поровой воде единицы объема породы в разрезе осадочного чехла мощностью 15 км, показан на фиг. 3. Нижний предел этого диапазона определяется линиями *a*, *б* и *в*, а верхний – линиями *A*, *Б* и *B*.

На основании приведенных фигур можно сделать вывод, что распределение метана, генерируемого при углефикации РОВ, в разрезе осадочного чехла зависит не только от распределения ГПП, но и от перераспределения метана в составе поровых вод в процессе формирования элизионного бассейна. В результате этого перераспределения в условиях рассматриваемой модели бассейна поровые воды, залегающие непосредственно над фунадментом, собирают метан самого широкого генерационного диапазона, но наиболее ограниченного объема пород. Вверх по разрезу генерационный диапазон метана, собираемого поровой водой, постепенно сужается, а объем пород, участвующих в массообмене с ней, расширяется. Лишь на очень малых глубинах (десятки метров) объем этих пород вследствие молодости поровых вод начинает уменьшаться. Эффект перераспределения метана вследствие отжатия вод в условиях элизионного бассейна хорошо виден на фиг. 2, *a*, где интенсивность генерации метана в разрезе чехла постоянна.

Более того, из сопоставления графиков, приведенных на фиг. 2, видно, что влияние изменения интенсивности генерации метана в разрезе осадочного чехла на его распределение в поровом пространстве весьма ограничено. При самых



Фиг. 3. Распределение генерируемого метана относительно единицы объема пород в разрезе осадочного чехла мощностью 15 км, если интенсивность генерации метана по мере углефикации POB: A, a – постоянна; Б, б – непрерывно уменьшается; B, e – имеет максимумы в зоне катагенеза (A, Б, B – объем метана, поступившего в поровое пространство единицы объема породы в разрезе толщи глин мощностью 15 км; a-e – то же на поверхности погружающихся пород фундамента в толще песков и алевритов при $H_{\rm B} = H_{\rm db}$

оптимальных условиях выделяется только один максимум ГПВ, который располагается у основания интервала наибольшей интенсивности генерации биохимического метана (на глубине 0,4 км). В зоне катагенетического преобразования РОВ величины ГПВ в лучшем случае уменьшаются вниз по разрезу до глубин 2-3 км, а затем растут до глубин полного исчерпания ГПРОВ (до 15,2 км). Это увеличение сопровождается уменьшением пористости пород и отражает не увеличение содержания метана в единице объема породы, а уменьшение соответствующего объема поровых вод. Максимальные значения ГПВ (140-940) получены на глубинах около 15 км при пористости 0,07-0,19%. Поэтому во всех трех случаях, рассмотренных на фиг. 3, наибольшим диапазоном возможных значений соотношения объемов метана и пород обладают малые глубины (до 4 км). На больших глубинах (ниже 6 км), особенно у фундамента, осадочная порода генерирует и теряет с отжимаемой водой почти одинаковые объемы метана, в результате чего значения соотношения объемов метана и пород почти не меняются.

Обращает на себя внимание, что даже при наличии генерационных максиму-

мов метана в зоне катагенеза проявления ГФГ отсутствуют (см. фиг. 2, ϵ). Ожидаемое соответствие между распределением ГПРОВ, с одной стороны, и величинами ГПВ – с другой, возможно только в случае, когда образующийся метан накапливается вплоть до выделения в виде пластового газа на глубинах генерации, т.е. когда пластовая вода остается неподвижной относительно уровня моря. При реальном течении процесса бо́лышая часть биохимического метана остается и накапливается на глубинах, близких к глубинам его генерации, а значительная часть катагенетического метана, напротив, теряется материнскими породами в вышележащие слои.

Образование и миграция пластового газа. Газообразование, как выделение пластового газа, возможно в тех случаях, когда объем генерируемого метана превысит то количество, которое вода способна растворить. Пластовый газ находится первоначально в диспергированном состоянии и способен мигрировать и аккумулироваться только после достижения некоторой предельной газонасыщенности. Принято, что пластовая вода способна удерживать пластовый газ в диспергированном состоянии в объеме до 15% от объема порового пространства. В настоящей работе для характеристики объема метана, который пластовая вода может удерживать в растворенном и диспергированном состоянии, использованы данные, приведенные в работах [1, 8].

На глубинах генерации биохимического метана при гидростатическом давлении один объем пластовой воды способен растворить до двух и удержать в диспергированном состоянии еще до шести нормальных объемов метана. Сопоставление этих величин с рассчитанными значениями ГПВ (см. фиг. 2) показывает, что пластовый газ биохимического генезиса в условиях рассматриваемой модели способен выделяться и мигрировать даже, если осадочный чехол сложен только песками и алевритами. Пластовый газ биохимического генезиса может выделиться из песков и алевритов при мощности чехла 2 км и более, а мигрировать — при более 6 км. Пласты глин, с одной стороны, содержат больше РОВ и способствуют генерации больших объемов метана в разрезе осадочного чехла, с другой — способствуют захоронению и больших объемов седиментационной воды. Вследствие этого величина ГПВ может уменьшиться до 2 и менее. Тогда биохимический метан не будет образовывать пластовый газ.

Растворимость метана в пластовых водах растет вниз по разрезу и в зоне катагенеза, на глубине 8 км достигает при минерализации 100 г/л и пластовом давлении вдвое выше гидростатического 22 нсм³/см³ [1]. Там же и при тех же условиях один объем воды способен удерживать в растворенном и диспергированном состоянии до 59 нормальных объемов метана. Сопоставление этих величин с рассчитанными значениями ГПВ показывает, что на глубинах генерационных максимумов метана (9,5 км) образование и миграция пластового газа возможны в условиях чехла, сложенного только глинами. В бассейне, сложенном только песками и алевритами, величина ГПВ на глубине 9,5 км не превысит 31, и пластовый газ не способен мигрировать.

При самых благоприятных условиях на глубинах генерационных максимумов, согласно проведенным расчетам, в пластовую воду поступает метана не более чем в 4,2 раза больше, чем она может растворить, и не более чем в 1,6 раза больше, чем она способна удержать в растворенном и диспергированном состоянии. Достаточно ли этого, чтобы делать вывод о возможности образования и миграции пластового газа в реальных условиях только за счет разложения POB на глубинах генерационного максимума метана?

Рассчитанные величины ГПВ определены при самых оптимальных условиях и могут быть увеличены только в результате более высокого значения полного ГПРОВ (Q). Самая высокая величина этого ГПРОВ оценивается равной 400 нсм³/г. Поэтому рассчитанные значения ГПВ могут быть увеличены не более чем в 2 раза. Но имеется много аргументов в пользу того, что реальные ГПВ значительно ниже рассчитанных.

1. Самое высокое значение ГПВ (92) получено для гипотетической толщи глин мощностью до 20 км на глубине существования генерационного максимума метана (9,5 км) при условии, что поровая вода отжимается только вверх. В реальных условиях только вследствие слоистости осадочного чехла и отжатия поровых вод вверх и вниз эта величина может уменьшиться до 83.

2. Значения ГПВ получены при условии отсутствия любых потерь метана в атмосферу. Если допустить, что весь биохимический метан, т.е. около 30% полного ГПРОВ, теряется в атмосферу, го необходимо рассчитанные значения ГПВ уменьшить по крайней мере в 1,4 раза. С каждым перерывом в осадконакоплении эти потери будут увеличиваться.

3. В рассматриваемой модели элизионного бассейна не учитывались воды дегидратации глин, которым в последнее время придается большое значение, особенно при обосновании первичной миграции углеводородов. При самых скромных расчетах на глубинах более 2-4 км из 1 м³ глин выделяется до 110 л дегидратационной воды [4, 16]. С этим процессом связывается опреснение пластовых вод с глубиной и формирование гидрохимических инверсий [9, 10]. Минерализация пластовых вод вследствие этого опреснения уменьшается на порядок и более [9, 10], а иногда в 50 раз. Очевидно, во столько же раз должен уменьшаться и ГПВ.

4. В рассматриваемой выше модели отсутствует водообмен между породами осадочного чехла и фундамента. Если из пород фундамента поступают воды без метана, то в условиях низкой пористости эта вода будет способствовать значительному (на порядок и более) снижению величин ГПВ.

5. В реальных условиях большое значение имеет соотношение скоростей уплотнения пород и генерации метана при погружении. Отставание уплотнения относительно генерации метана из РОВ способствует снижению величин ГПВ, которое может быть значительным.

6. Уменьшение ГПВ может быть связано с генерацией жидких углеводородов в счет того же РОВ вследствие уменьшения величины ГПРОВ.

7. Наконец, объем метана, который способна удержать водонасыщенная порода, может быть значительно больше, чем объем, удерживаемый только водой, за счет сорбщионной емкости скелета пород и особенно жидких углеводородов.

Все эти аргументы мешают ответить на поставленный выше вопрос положительно и снижают вероятность формирования больших запасов традиционного газового сырья в зоне катагенеза только за счет РОВ.

Выполненный выше теоретический анализ процесса газообразования за счет РОВ осуществлен с привлечением конкретных исходных данных, значения которых могут оспариваться. Тем не менее достоверность этих исходных данных не мешает сделать следующие выводы.

1. Объем метана, генерируемый при углефикации РОВ, сопоставим с объемом, который пластовая вода способна удержать в растворенном и диспергированном состоянии. Это подтверждает результаты работы Н.М. Кругликова [5] и др.

2. Объем пластовых вод, участвующих в массообмене с породой осадочного чехла, играет важную роль в перераспределении метана, и это необходимо учитывать наряду с ГПРОВ при оценке возможности газообразования в условиях элизионного бассейна.

3. Перераспределение метана в составе поровых вод способствует концентрированию биохимического метана на относительно малых глубинах (< 1 км), с одной стороны, и препятствует концентрированию катагенетического метана в интервалах его наиболее интенсивной генерции – с другой. Вследствие такого перераспределения метана в условиях рассматриваемой модели формирование больших запасов традиционного газового сырья на относительно малых глубинах за счет диагенеза РОВ представляется более обоснованным и вероятным. То же перераспределение метана в зонах катагенеза приводит к смещению и рассеиванию вверх по разрезу его основной массы. Поэтому нельзя глубины наиболее интенсивной генерации метана рассматривать как глубины наиболее интенсивного газообразования. Более того, сама возможность формирования скоплений пластовых газов за счет только РОВ на стадиях катагенеза представляется недостаточно обоснованной.

Список литературы

- 1. Баркан Е.С., Тихомиров В.В., Лебедев Б.А., Астафьев В.П. Новые данные о перспективах поисков водорастворенного газа на больших глубинах // Сов. геология. 1984. № 2. С. 11-20.
- 2. Вебер В.В. Диагенетическая стадия образования нефти и газа. М.: Недра, 1978. 144 с.
- 3. Высоцкий И.В. Геология природного газа. М.: Недра, 1979. 392 с.
- 4. Высоцкий И.В., Высоцкий В.И. Формирование нефтяных, газовых и конденсатогазовых месторождений. М.: Недра, 1986. 228 с.
- 5. Гуревич А.Е., Капченко Л.Н., Кругликов Н.М. Теоретические основы нефтяной гидрогеологии. Л.: Недра, 1972. 271 с.
- 6. Жижченко Б.П. Углеводородные газы. М.: Недра, 1984. 112 с.
- 7. Катагенез и нефтегазоносность. Л.: Недра, 1981. 240 с.
- 8. Корценштейн В.Н. Растворенные газы подземной гидросферы Земли. М.: Недра, 1984. 230 с.
- 9. Лагунова И.А. Условия проявления и особенности формирования вод пониженной минерализации в глубоких зонах осадочных бассейнов // Сов. геология. 1979. № 2. С. 48-62.
- 10. Медведев С.А., Панков В.И. Генезис вод глубоких горизонтов нефтегазоносных бассейнов молодой платформы юга СССР // Сов. геология, 1986. № 6. С. 118-125.
- Мухин Ю.В. Гидрогеологические условия первичной миграции газа и нефти // Бюл. МОИП. Отд. геол. 1974. Т. LXIX (2). С. 107–124.
- 12. Прогноз и оценка нефтегазоносности недр на больших глубинах. Л.: Недра, 1986. 248 с.

- 13. Рогозина Е.А. Газообразование при катагенезе органического вещества осадочных пород. Л.: Недра, 1983. 164 с.
- 14. Сергеева Г.И. Интенсивность генерации газовых углеводородов по балансовому методу при неполной системе балансовых уравнений // Актуальные вопросы геохимии нефти и газа. Л.: Изд. ВНИГРИ, 1984. С. 122–136.
- 15. Хант Дж. Геохимия и геология нефти и газа. М.: Мир, 1982. 704 с.
- 16. Холодов В.Н. Формирование газоводных растворов в песчано-глинистых толщах элизионных бассейнов // Осадочные бассейны и их нефтегазоносность. М.: Наука, 1983. С. 28-44.
- 17. Rice D.D., Claypool G.E. Generation, accumulation and resource potential of biogenic gas // Bull AAPG. 1981. V. 65. № 1. P. 5-25.

•

Всесоюзный нефтяной научноиссдедовательский геологоразведочный институт, Ленинград Поступила в редакцию 13.Х.1987

УДК 550.4:553.91 (470.22) © 1989

Сафронов В.Т.

ГЕОХИМИЯ ВЫСОКОУГЛЕРОДИСТЫХ ПОРОД НИЖНЕГО ПРОТЕРОЗОЯ БАЛТИЙСКОГО ЩИТА (СЕВЕРО-КАРЕЛЬСКАЯ СИНКЛИНАЛЬНАЯ ЗОНА)

В статье приводится комплекс данных (термографические, рентгеноструктурные, химические и количественные спектральные анализы) по высокоуглеродистым отложениям Северо-Карельской синклинальной зоны. Высказывается предположение, что рассматриваемые породы первоначально представляли собой горючие ископаемые, которые затем в результате регионального метаморфизма превратились в высокоуглеродистые (графитистые) породы.

Докембрийский кристаллический фундамент континентальной коры в основном сложен первично-осадочными отложениями [23], среди которых повсеместно наблюдаются углеродсодержащие породы, являющиеся одними из древнейших осадочных образований Земли. Так, уже среди нижнеархейских стратифицированных комплексов (район Исуа, юго-западная Гренландия 3,76 млрд. лет; район Саглек, п-ов Лабрадор, Канада 3,60 млрд. лет; система Свазиленд, Южная Африка 3,50 млрд. лет; и др.) встречаются углерод- и графитсодержащие породы [13, 17, 18, 28, 32 и др.]. Так, в глиноземистых сланцах района Исуа и Саглек количество графита достигает 1%, концентрация углеродистого вещества в кремнистых породах серии Онвервахт (нижняя часть системы Свазиленд) колеблется от 0,04 до 1,96%, углеродсодержащие породы серии Фиг-Три (Южная Африка, возраст 3,4 млрд. лет) содержат 0,16-2,12% С [31]. Повышенные концентрации Сорг в докембрийских отложениях наблюдаются и в других районах Земли (Австралия, Индия, Антарктида, Алданский, Украинский щиты и др.). Можно отметить, что, по данным канадских ученых [30], среднее содержание Сорг в глинистых сланцах архея Канады равно 0,74%, а в глинистых сланцах нижнего протерозоя 1,61%, хотя эти значения, видимо, несколько завышены, но они сопоставимы с содержаниями Сорг в глинах фанерозоя (0,92-1,0%) [6 и др.].

Находки уже в раннедокембрийских породах остатков низших водорослей, органических соединений, результаты изотопных определений углерода, серы, кислорода и другие данные свидетельствуют о возникновении жизни в районе 4,0 млрд. лет и биогенной природе углеродистого органического вещества в осадочно-метаморфических комплексах докембрия [13, 17, 25, 32, 33 и др.]. Еще В.И. Вернадский отмечал, что углерод образуется в древних метаморфизованных докембрийских породах как продукт распада органических веществ.

Высокая продуктивность простейших организмов (синезеленые водоросли и др.) и высокая фоссилизация органического вещества (обусловленная небольшим количеством O₂ в атмосфере, отсутствием гетеротрофных организмов, восстановительными условиями в палеобассейнах) привели к накоплению в докембрии огромных масс органического вещества сапропелевого типа, являющегося в фанерозое материнским веществом горючих сланцев и нефти. О значительных масштабах накопления биогенного вещества могут свидетельствовать и ныне существующие углерод- и графитсодержащие провинции, пояса длиной в сотни километров, площадью в десятки тысяч квадратных километ-80 ров (графитоносные породы центральной части Украинского щита прослежены на расстояние 300 км, при ширине в 70 км; графитсодержащие отложения системы Графит на о-ве Мадагаскар протягиваются на расстоянии 650 км). На территории Балтийского щита углеродсодержащие сланцы прослеживаются от Ладожского озера в Южной Карелии до Центральной Финляндии на расстоянии 300-400 км. И именно к этой полосе приурочены графитовые месторождения Финляндии и значительное количество рудопроявлений графита советской части Балтийского щита. На 200 км прослеживаются углеродсодержащие (до 2,5--3% C) высокоглиноземистые сланцы свиты кейв в центральной части Кольского полуострова. Повышенные содержания Сорг отмечаются и в других районах восточной части Балтийского щита [8, 9, 16, 20, 24 и др.].

О масштабах накопления Сорг в докембрии свидетельствуют и подсчеты канадского геолога В. Доусона: в одной лишь гренвильской формации докембрия Северной Америки содержится больше углерода, чем в месторождениях каменных углей карбона [5]. Но все эти графит-углеродистые отложения являются лишь остатками былых концентраций органического вещества докембрия.

Северо-Карельская синклинальная зона. Содержания углерода в породах докембрия Балтийского щита колеблются от сотых долей процента до десятков процентов, и в зависимости от количества углерода в породах их можно подразделить на углеродсодержание (С до 3%), углеродистые (С 3–20%) и высокоуглеродистые (С более 20%).

В пределах восточной части Балтийского щита высокоуглеродистые породы встречаются в Южной Карелии (шунгиты заонежской свиты) и Северо-Карельской синклинальной зоне. И если шунгиты Южной Карелии довольно широко освещены в литературе [2, 8, 9, 12, 29 и др.], то высокоуглеродистые отложения Северо-Карельской зоны менее известны [9, 14, 16 и др.].

Северо-Карельская синклинальная зона протягивается в меридиональном направлении от с. Куолаярви (юго-западная часть Кольского п-ва) на юг до оз. Панаярви (Северная Карелия) на расстоянии 100 км, затем резко поворачивает на восток и прослеживается еще на 150 км до оз. Кереть в Северной Карелии [14].

В пределах западного и центрального районов зоны выделяются две синклинали (Кукасозерская и Соваярвинская), сложенные нижнепротерозойскими отложениями, среди которых имеются и высокоуглеродистые породы. В Кукасозерской синклинали высокоуглеродистые породы наблюдаются в составе свиты хирвинаволок, для которой вообще характерно присутствие повышенных содержаний углеродистого вещества [20, 21]. В составе свиты выделяется пять пачек [14] (снизу вверх).

I пачка представлена параамфиболитами. В верхней части пачки появляются прослои биотитовых, амфибол-биотитовых и других сланцев. Мощность пачки 200-250 м.

II пачка. Пачка переслаивания параамфиболитов и сланцев, изредка кварциты. Мощность пачки 100–150 м.

Ш пачка представлена переслаивающимися сланцами, карбонатными породами (кристаллические известняки и доломиты) и частично амфиболитами. В верхах пачки мощность и количество карбонатных пород увеличиваются и отмечается преобладание карбонатных пород над сланцами и амфиболитами. Мощность пачки 50–200 м.

IV пачка сложена массивными доломитами, известняками, часто содержащими примесь углеродистого материала (С до 5,25%). Мощность пачки 50-100 м.

V пачка, состоящая из графитистых пород, венчает разрез свиты, согласно залегая на черных известняках пачки мраморов. Графитистые породы матово-черного цвета, в большинстве случаев массивные. Максимальная мощность пачки 10 м. Химический состав этих пород приведен в табл. 1.

Общая мощность свиты хирвинаволок 500-700 м, абсолютный возраст по-

Номер об- разца	SiO2	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe203	FeO	CaO	MgO	MnO	P ₂ O ₅
	•	i i	і Свита	і хирвинаво	олок	4		، ا	l
9/1	46,81	0,68	10,44	0,32	0,72	5,19	3,50	0,02	0,01
9/4	35,44	0,77	8,45	2,98	1,67	2,67	1,72	0,03	0,02
10	52,79	0,77	14,21	0,33	1,88	2,00	2,64	0,03	0,03
11	43,75	0,67	7,18	6,30	Не опр	3,50	1,91	0,02	0,01
11м	43,52	0,68	7,31	5,25	" -	3,41	1,76	0,02	0,02
11/2	37,63	0,52	7,27	6,80	"	4,01	2,15	0,01	0,03
23/1	38,26	0,47	10,07	4,30	1,05	3,32	2,55	0,03	0,04
23/2	36,21	0,42	6,17	1,35	0,48	2,12	1,31	0,03	0,01
84 ^p	41,39	0,47	8,50	1,85	2,81	6,09	1,92	0,04	0,04
84 ^y	39,24	0,38	9,51	1,42	2,10	2,14	1,71	0,03	0,04
84 ^x	16,03	0,51	6,34	6,94	10,28	6,03	2,01	0,06	0,10
84 ^я	38,12	0,30	6,86	1,07	4,40	3,32	1,19	0,02	0,02
			Cei	на соваяр	ви				
3/3	44,74	0,85	14,21	0,06	1,80	1,63	1,91	0,007	0,01
8/1	49,18	0,51	14,88	1,86	0,87	1,51	2,30	0,007	0,01
01/9	44,27	0,59	9,33	1,14	2,57	2,22	1,18	Нет	0,05
20/1	36,02	0,76	7,96	5,07	1,11	5,03	1,89	0,03	0,01

Примечание. FeO не определено из-за высоких содержаний углеродистого вещества. Ана-

род 1,7–1,8 млрд. лет [14]. По региональной шкале данная свита относится к верхним частям PR_I – людиковию [9].

В строении Соваярвинской синклинали принимают участие породы соваярвинской свиты и существенно вулканогенной куолаярвинской свиты. Высокоуглеродистые породы известны только в свите соваярви, которая разбивается на четыре толщи [9], хотя к свите соваярви, видимо, следует относить только две нижние пачки (I–II), а вышележащие (III–IV) – к куолаярвинской свите.

В основании I пачки лежит пласт базальных образований (конгломераты, гравелиты, песчаники с карбонатным цементом, доломиты, с обломками кварца и полевого шпата). Выше – кварц-альбит-хлоритовые и углеродсодержащие биотит-кварцевые сланцы. Средняя часть толщи сложена высокоуглеродистыми породами, доломитами, лавами основного состава, лидитоподобными породами и альбит-хлорит-кварцевыми и биотит-кварцевыми сланцами, часто с углеродистым веществом. Высокоуглеродистые породы слагают слои мощностью от 1,5 до 10 м. Содержание углерода в этих породах достигает 32% (см. табл. 1), а по другим данным – 40% [9]. Выше по разрезу биотит-кварцевые сланцы, иногда углеродсодержащие, переслаиваются с альбит-биотит-кварцевыми. Мощность этой толщи 170–180 м.

II пачка начинается эпидот-кварцевыми сланцами, которые выше переслаиваются с кварц-биотитовыми сланцами, причем вверх по разрезу увеличивается количество карбонатного материала. Верхнюю часть разреза слагают потоки основных измененных лав, кварц-амфиболовые и кварц-биотит-эпидот-амфиболовые сланцы. Мощность толщи 200-220 м. Вышележащие туфогенные песчаники с прослоями и линзами конгломератов, потоки базальтов, видимо, следует относить к вулканогенной куолаярвинской свите. Мощность свиты со-

Na ₂ O	K₂O	н₂о⁺	Н₂О [−]	CO2	С	С Ѕвал		SO3	Σ
1			i						1
3,82	0,81	1,85	0,20	0,65	25,20	Не опр.	Нет	Не опр.	100,22
1,89	1,39	0,92	0,18	0,80	40,80	,, -	"	·, -	99,73
0,75	4,45	1,80	0,43	0,75	17,10	**	**	"	99,96
1,49	1,93	0,20	0,45	Нет	33,10	1,27	"	**	100,51
0,68	1,05	0,21	0,35	"	33,00	1,25	2,43	"	99,69
0,31	0,61	1,67	0,38	"	32,00	1,97	5,34	"	99,71
0,74	1,22	2,45	1,00	"	30,00	1,46	2,64	"	99,59
1,11	0,39	2,37	0,74	**	40,00	0,23	6,94	"	99,88
0,25	0,31	1,18	0,96	**	32,00	0,96	0,74	**	99,51
1,54	1,45	1,99	0,53	"	35,52	0,78	Нет	1,14	99,53
0,12	0,13	2,68	1,50	**	40,80	4,14	"	2,44	100,11
0,37	0,79	1,72	0,30	**	39,56	1,28	**	0,31	99,64
4,24	2,57	2,85	0,36	Нет	24,83	Не опр.	Нет	Не опр.	100,06
6,63	1,26	0,35	0,65	"	20,49	"···	**	"	100,50
2,89	0,67	1,62	0,32	**	32,14	1,49	**	"	100,48
4,08	1,39	1,25	0,99	3,55	29,13	1,65	**	**	99,93

лизы выполнены в химико-аналитической лаборатории ГИН АН СССР (аналитики: И.Л. Бирокова, Е.В. Черкасова, Г.Ф. Галковская),

ваярви достигает 370-400 м, и по местной стратиграфической шкале [9] данная свита относится к людиковию.

Высокоутперодистые породы. Графитистые (высокоуглеродистые) породы свиты хирвинаволок (табл. 1), имеют матово-черный цвет и массивную текстуру, почти целиком состоят из черного непрозрачного углеродистого вещества (графита), на фоне которого выделяются мельчайшие зерна кварца (сотые и десятые доли миллиметра), мелкие чещуйки серицита и порфиробласты амфибола. В аншлифах видно, что углеродистое вещество распределяется в массе пород более или менее равномерно в виде мельчайших (0,002–0,008 мм) изометричных чешуек, сильно анизотропных. Такая форма выделений отражает характер, по-видимому, первичного сингенетичного ОВ в породе. Выделения Сорг в виде комочков со сферолитовой структурой, кайм и прожилков имеют подчиненное значение и отражают процессы перераспределения ОВ при катагенезе и метаморфизме. По классификации Св.А. Сидоренко [24], выделения углеродистого вещества (графита) в свите хирвинаволок относятся к первым двум морфогенетическим формам проявления углеродистого вещества в осадочно-метаморфических породах докембрия.

Проведенные термографические исследования показали, что начало экзотермического эффекта высокоуглеродистых пород V пачки соответствует температуре 600-640 °C, а максимум экзоэффекта приходится на интервал температур 800-860 °C (фиг. 1, a). Это свидетельствует о том, что породы претерпели метаморфизм амфиболитовой фации, а структурное состояние УВ можно определить как графит.

Довольно часто в графитистых породах присутствуют сульфиды (пирротин, пирит, реже халькопирит), иногда сульфиды находятся в срастании с чешуйками графита. Количество сульфидов в этих породах может достигать 25% объема.



Фиг. 1. Термограммы углеродистого вещества свит хирвинаволок (а) и соваярви (б)

Фиг. 2. Дифрактограммы углеродистого вещества: свит хирвинаволок (обр. 11/2) и соваярви (обр. 01/9)

Высокоуглеродистые породы свиты соваярви содержат С до 40%. Породы плотные, массивные, изредка сланцеватые матово-черного цвета, иногда с антрацитовым блеском (табл. 1). Породы иногда пронизаны серицит-плагиоклазкварцевыми жилками с сульфидами. При микроскопическом изучении этих пород среди тонкодисперсной черной массы наблюдаются зерна и агрегаты зерен плагиоклаза, хлорита, выделения карбонатов, порфиробласты амфибола.

Номер образца	Cr	Ni	v	Cu	Co	РЪ	Ga	Ge
	•	•	' Свита х	ч ирвинавол	і 10к	1	•	8
9/1	75	3	97	5	4	15	16	1,5
9/4	90	300	197	139	38	29	20	1,2
10	122	92	241	45	20	13	38	2,0
11	77	165	145	95	16	10	6	1,6
11м	92	200	162	120	20	10	8	1,6
11/2	71	322	177	132	32	11	18	1,2
23/1	51	150	135	130	24	11	12	1,8
23/2	93	67	115	38	9	5	10	1,5
84 ^p	56	181	135	78	24	12	10	2,0
84 ^y	59	230	170	100	21	15	11	1,6
84 ^x	48	550	137	184	17	28	10	1,8
84 ^я	61	595	89	113	25	14	10	1,5
			Свит	а соваярві	u a			
3/3	132	34	245	11	5	4	31	1,1
8/1	143	18	177	15	21	3	37	1,2
01/9	112	212	197	172	42	13	10	1,0
20/1	92	185	175	66	12	11	10	1,0
		00	адочные п	ороды фа	нерозоя			
1	100	95	130	57	20	20	30	2.0
2	100	50	150	70	10	20	20	Не опр.

Содержание малых и редких

Примечание. 1 — глины и сланцы [6], 2 — черные сланцы [34]. Содержания Feoful, S, Сорг приведены в процентах. Анализы Сг-Мо выполнены в химико-аналитической лаборато-

 C_{opr} в породе распределено в виде плотной черной массы, иногда в виде линз, обособлений. Термографическое изучение C_{opr} показало: начало экзоэффекта 570–580 °C, максимум экзоэффекта 730–750 °C (см. фиг. 1, б).

Рентгенографические исследования образцов высокоуглеродистых пород обеих свит (фиг. 2), проведенные на приборе ДРОН-3,0 (CuK_{α}), дали следующие значения параметров (приведены ниже):

d (002), нм	I/H (002)	I ₁₁₂ /I ₁₁₀	3 R, %	Число опреде- лений
0,3350	45	0,9	40-50	2 (обр. 11/2)
0,3350	30	0,5	50	3 (обр. 09/1)

Эти данные позволили диагностировать изучаемое углеродистое вещество как графит [27].

В углеродистом веществе докембрия постоянно содержатся небольшие количества битумондов, несмотря на огромное время, прошедшее со времени захоронения органического вещества, и метаморфизм пород, причем битумонды присутствуют даже в породах гранулитовой фации метаморфизма [24 и др.]. Битуминологические исследования высокоуглеродистых пород гакже показали присутствие небольших количеств битумондных компонентов (0,004-0,106%), а большая часть органического вещества пород представлена нерастворимой частью (НОВ) (99,86-99,98%). Элементный состав НОВ свиты хирвинаволок

Таблица 2

Мо	Ti	Mn	^{Fe} общ	S	Copr	В	Zn	Ba	Sr	Li
		1								
					•					
1,0	4077	155	0,78 .	Не опр.	25,20	Не опр.	Не опр.	Не опр.	Не опр.	Не опр.
4,1	4616	232	3,38	**	40,80	,,	••	**	,,	"
0,5	4616	232	1,69	**	17,10	**	"	"	"	**
2,8	4017	155	4,41	1,27	33,10	**	"	**	"	**
. 3,0	4077	155	3,67	1,25	33,00	**	**	"	**	,,
6,8	3117	77	4,76	1,97	32,00	"	**	*>	"	**
7,8	2818	232	3,82	1,47	30,00	6	200	1000	110	22
1,8	2518	232	1,32	0,23	40,00	6	30	2200	150	14
2,6	2818	309	3,47	0,96	32,00	6	1500	130	120	4
5,9	2278	232	2,10	0,78	35,52	6	80	2900	60	27
12,6	3057	465	12,85	4,14	40,80	6	630	80	100	2,2
4,0	1799	155	4,17	1,28	39,56	8	800	600	190	14
2,4	5096	54	1,44	Не опр.	24,83	Не опр.	Не опр.	Не опр.	Не опр.	Не опр.
0.5	3057	54	1,98	,,	20,49	"	,,	»	»	"
15.0	4556	232	4,41	3.31	29.13	**	**	**	"	**
4,1	3537	Нет	2,80	1,49	32,14	"	"	**	"	"
2.0	4500	670	2 22	0.20		100	90	800	460	(0)
2,0	4300	0/0	3,33	U,3U	1,0	100	8U 200	800	430	00
10,0	17/0	100	2,00	пе опр.	3,20	50	300	300	200	не опр.

элементов в породах, г/т

рии ГИН АН СССР (аналитики И.Ю. Лубченко, А.И. Гусарева); В-Li – в Бронницкой геолого-геохимической экспедиции ИМГРЭ под руководством В.А. Гусельникова, отличается высоким содержанием C = 82,41%, низким содержанием H - 0,34% и высоким коэффициентом С/Н – 242,38, выход летучих небольшой – 1,37 [16]. Все эти данные свидетельствуют о высокой степени преобразованности органического вещества исследованных пород. Концентрации битумоидов в различных породах и органическом веществе докембрия колеблются в довольно широких пределах [16, 24 и др.], причем почти для всех пород Балтийского щита, отмечается преобладание кислого битумоида (Бит. A/Бит. C = 0,28-0,40), что, по-видимому, является характерной особенностью пород этого региона. Изучение элементного состава хлороформенного битумоида A (C = 80,42-83,79%, H = 12,84–12,90%, N + S + O = 3,31–6,74%, C/H = 6,28–6,49) графитистых пород свиты хирвинаволок показало, что он имеет значительно восстановленный характер — сумма гетероэлементов не превышает 6,74%, а спиртобензольный битумоид C (C = 57,30-64,99%, H = 6,23-8,12%, C/H = 8,00-9,20) отличается более кислым составом — сумма N + S + O колеблется от 12,75 до 36,47% [16]. Проведенные исследования группового состава битумоидов (хлороформенного и спиртобензольного экстрактов) показали, что углеводородная часть ОВ сланцев свиты хирвинаволок довольно большая и достигает 65,44%, причем для этих же сланцев характерно повышенное содержание спиртобензольных смол (до 39,70)%, а количество асфальтенов невелико (2,70-4,70%) [16]. В то же время в высокоуглеродистых породах свиты соваярви количество асфальтенов (22,44-24,59%) сопоставимо с количеством спиртобензольных смол (18,03-26,53%), а в битумонде A не наблюдается такого резкого преобладания спиртобензольных смол (26,53%) над бензольными (12,24%), как это отмечается в гра-25,24-39,70%, фитистых породах свиты хирвинаволок (смолы_{спиртобенз} смолы_{бенз} 3,80-4,90%).

Все различия в составе, концентрации как в нерастворимой части органического вещества, так и в битумной составляющей, по-видимому, отражают неоднородность первичного состава органического вещества в различных фациально-структурных зонах седиментации.

К числу органических соединений, обнаруживаемых в первично-осадочных породах докембрия, относятся и аминокислоты, которые входят в состав белков живых организмов. В образце (3/3) из свиты соваярви было обнаружено 11 связанных аминокислот, качественный состав и количество (мкг/г) которых приведены ниже:

Лизин	Аспараги- новая ки- слота	Трео- нин	Се- рин	Глута- мино- вая ки- слота	Гли- цин	Ала- нин	Ва- лин	Изо- лейцин	Лей- цин	Фенил- ала- нин
0,60	1,56	0,70	1,35	3,16	2,13	1,38	1,54	0,50	0,80	0,54

При этом наибольшие содержания свойственны аминокислотам простого состава, которые отличаются значительной термической и химической устойчивостью — глутаминовая кислота, глицин, аланин, валин и др. Можно отметить, что набор аминокислот и порядок уменьшения их концентраций в исследуемом образце, синезеленых водорослях, в планктоногенном ОВ ордовика и кайнозоя [10 и др.] довольно близок, т.е. аминокислоты исследуемых пород, видимо, являются биогенными.

Углеродистые породы являются концентраторами ряда малых элементов, на что еще в 20-е годы обратил внимание акад. В.И. Вернадский. В нашем случае (табл. 2) высокоуглеродистые породы также содержат повышенные количества ряда элементов (Ni, V, Cu, Mo) и отмечается коррелятивная связь их с C_{opr} (фиг. 3, 4). В то же время ряд других элементов (Cr, Co, Ge, Mn, V) коррелируется с Fe (табл. 2), что, видимо, говорит о вхождении этих элементов в со-



Фиг. 3. Характер зависимости Ni, Cu, Mo, Pb от содержания Сорг в породах свиты хирвинаволок

1 — углеродсодержащие (С_{ср} 0,69%); 2 — углеродистые (С_{ср} – 5,34%); 3 — высокоуглеродистые (С_{ср} 33,26%)

Фиг. 4. Характер зависимости Ni, V, Cu, Mo от содержания Сорг в породах свиты соваярви 1 – углеродсодержащие (С_{ср} 0,82%); 2 – углеродистые (С_{ср} 3,80); 3 – высокоуглеродистые (С_{ср} 26,65%)

став магнезиально-железистых минералов (биотитов, амфиболов, хлоритов). По этим данным (связь ряда элементов с Fe, повышенные их содержания) можно предположить, что области сноса были сложены породами основного состава и что сносимый материал был относительно слабо дифференцирован в химическом отношении. Значительная часть малых элементов исследуемых свит содержится в повышенных концентрациях относительно осадочных пород [6] и черных сланцев [34] фанерозоя (табл. 2), хотя высокоуглеродистые породы и претерпели региональный метаморфизм средних ступеней (эпидот-амфиболитовой и низкотемпературной части амфиболитовой фации). И в то же время концентрации малых элементов в исследованных породах уступают содержаниям этих элементов в шунгитовых породах Южной Карелии [8], претерпевших метаморфизм зеленосланцевой ступени. Можно отметить, что наибольшие концентрации ряда элементов (V, Мо и др.) характерны для шунгити-

Содержания малых элементов в шунгитовых породах заонежской свиты, г/т [8
--

Шунгитовые породы II пачки	Cr	Ni	v	Cu	Co	Pb	Мо
Пласт I	360	160	640	100	30	32	73
Пласт II	300	200	400	200	50	30	30
Шунгитистые туффиты	300	300	3000	200	40	15	100
Шунгитовые породы II пачки	Zn	Р	Ba	Sr	В	Mn	Copr
Пласт I	170	147	, 300	100	1,5	' 40	' 64,3
Пласт II	900	210	300	100	15	130	43,2
Шунгитистые туффиты	700	546	300	200	15	200	20,8

стых туффитов II пачки, хотя они и содержат значительно меньше углерода (табл. 3).

Реконструкция первичной природы и условий формирования пород этих свит, в том числе и части высокоуглеродистых, была проведена ранее [20, 21].

Значения индикаторных отношений в рассматриваемых породах (табл. 4) указывают в большинстве случаев на довольно низкую зрелость пород, небольшую интенсивность химического выветривания, на присутствие в первичном осадке гидрослюд, полевых шпатов. Это подтверждается и литохимическими пересчетами высокоуглеродистых пород по методу О.М. Розена [19] – обломочная часть осадка состояла для свит хирвинаволок и соваярви соответственно: кварц 23,35-8,77%, плагиоклаз 12,91-40,56%, ортоклаз 2,20-5,55%; глинистая часть была представлена смесью гидрослюд, монтмориллонита, хлорита – 19,20-8,33%; карбонатная компонента осадков, видимо, была небольшая 8,69-5,78%. Фигуративные точки исследованных пород на диаграммах Ф.Д. Петтиджона, А.Н. Неелова ложатся в основном в поле граувакк, полимиктовых песчаников, алевролитов, т.е. пород слабо дифференцированных в химическом отношении. Все эти данные могут свидетельствовать о расчлененности рельефа области сноса, довольно быстрых темпах денудации, переноса и захоронения первичного материала. Анализ содержаний ряда элементов (Fe, Ti, V, Co, Cr, Zn и др.), значения TiO_2/Al_2O_3 в породах свит может, по видимому, указывать на основной состав пород областей сноса.

Значения Al_2O_3/TiO_2 и Na_2O/K_2O (см. табл. 4) лежат в пределах, свойственных гумидному климату. О гумидном палеоклимате эпохи седиментогене-

Свита и породы	Степень эрелости осад- ка	Интенсивность вывет-	Фациальные условия
	Al ₂ O ₃ /SiO ₂	Al ₂ O ₃ /Na ₂ O	$CaO + MgO /SiO_2$
Хирвинаволок	0,22	7,8	0,15
Соваярви	0,27	2,6	0,10
Осадочные:	>0,27 (глины) 0,07-0,20 (песчаники) 0,23 (ґраувакки)	<30	0,11—0,12 (континентальные пески, глины); 0,16 (прибрежно-
			морские пески гео- синклинальных зон)

Значения индикаторных

за может говорить факт широкого и значительного распространения С_{орг} в Северо-Карельской зоне, так как именно жаркому гумидному климату свойственно широкое развитие органической жизни. Однако наличие в разрезе свит карбонатных пород, вплоть до образования карбонатной пачки в свите хирвинаволок, может свидетельствовать об аридном палеоклимате. Таким образом, возможно, что формирование пород Северо-Карельской зоны происходило в условиях жаркого переменно-влажного палеоклимата.

Как известно, кроме пирокластических продуктов вулканизма на состав осадков влияет и поствулканическая газово-гидротермальная деятельность. Для выявления возможного эксгалятивного привноса элементов использовался железомарганцевый модуль (см. табл. 4), предложенный Н.М. Страховым в 1975 г. Величины значений этого модуля (кроме образца 84^x) (см. табл. 4) свидетельствуют об отсутствии влияния эксгалятивного материала на исходный состав пород исследуемых свит.

Первичные отложения описываемых свит формировались, по-видимому, в мелководных палеобассейнах континентального – прибрежно-морского типа. О небольшой глубине свидетельствуют находки в карбонатных породах следов жизнедеятельности синезеленых водорослей (строматолитов, онколитов), которые формировались на глубинах не более 50-60 м [22 и др.]. Повышенные содержания углеродистого вещества (С до 41%) также могут указывать на континентальный, прибрежно-морской тип седиментации, так как именно в этих фациальных обстановках отмечаются наиболее благоприятные условия для фоссилизации органического вещества [26 и др.], а ряд исследователей [1 и др.] считают высокие концентрации органического вещества "черных сланцев" (> 20%) критерием мелководности. Присутствие в породах свит значительных концентраций Сорг, S (см. табл. 1) свидетельствует о застойных условиях со следами сероводородного заражения в придонной части палеобассейнов.

Средние содержания бора в породах свиты хирвинаволок (от 6 до 48 г/т), значения палеосолености (0,41 и 3,5⁰/₀₀), расположение фигуративных точек пород на диаграммах K_2O-B' , B-Ga, B-Li [20] и величины Sr/Ba < 1 могут свидетельствовать о пресноводных условиях седиментации. В то же время соленость вод в палеобассейне седиментации свиты соваярви, возможно, менялась от пресных до нормально-соленых [20].

Пересчеты исследованных пород на нормативный минеральный состав [19] и нанесение их результатов на диаграмму вещественного состава горючих сланцев [11] показали (фиг. 5), что высокоуглеродистые породы тяготеют к полю волжских горючих сланцев и по существу являлись углеродисто-терригенными (бескарбонатными) отложениями.

Повышенные концентрации Сорг в разрезах свит, видимо, можно объяснить значительными количествами питательных (минеральных) веществ, поступав-

отношений

Таблица 4

Показател	в палеоклимата	Возможный привнос	Область сноса		
Al ₂ O ₃ /TiO ₂		элементов (Fe + Mn/Ti)	TiO ₂ /Al ₂ O ₃		
15,5	1,24	12,87	0,064		
17,1	3,03	6,57	0,059		
[ля гумидного климата Na ₂ (: Al ₂ O ₃ /TiO ₂ < 20 O/K ₂ O < 3,5	Значения модуля > 25 указывают на эксгалятивный при-	0,05–0,06 (основные породы) ; > 0,03 (граниты)		



Фиг. 5. Диаграмма вещественного состава горочих сланцев [11]

1-4 - точки среднего состава: 1 - шунгитов II разности (4 анализа); 2 - шунгитов III разности (2 анализа); 3 - высокоуглеродистых пород свиты соваярви (4 анализа);
4 - пород свиты хирвинаволок (6 анализа);
5-6 - поля (5 - кукерситов, 6 - волжских горючих сланцев)

ших в палеобассейны, так как масса живого вещества в основном определяется количеством элементов минерального питания [4]. В то же время быстрое захоронение ОВ и восстановительные условия в придонной части палеобассейнов способствовали лучшей его сохранности.

Таким образом, если принять во внимание время (2 млрд. лет), прошедшее после захоронения органического вещества, и метаморфизм пород, то наличие значительных концентраций C_{opr} сапропелевого типа, присутствие углеводородов, аминокислот в рассмотренных породах может, повидимому, указывать на то, что высокоуглеродистые отложения Балтийского щита первоначально представляли собой месторождения горючих ископаемых. Это подтверждается и тем, что иногда углеродистые отложения докембрия даже сохраняют способ-

ность гореть: углеродистые породы толщи Унгава (Канада, возраст толщи более 2,0 млрд. лет); коль-графит из юго-западной Гренландии, содержащий 72-90% горючего вещества с теплотворной способностью 7500-7670 ккал/кг, и имеющий возраст 1,8-2,0 млрд. лет; антрацитоподобная углистая порода среднего протерозоя штата Мичиган США; карельский шунгит, развивающий при горении тепловую энергию в 7500 кал, а теплотворная способность шунгитов II (С 42-65%) и III (С 34-37%) разностей соответственно равны 4000-5800 и 3000-4000 кал [2, 7, 33 и др.].

Кроме того, в последние годы появились работы, в которых доказывается, что именно к докембрию приурочены наиболее крупные месторождения горючих сланцев и нефти в истории Земли [3, 13, 15].

Таким образом, для высокоуглеродистых пород докембрия можно предположить следующий процесс их образования: накопление в палеобассейнах седиментации осадков, обогащенных органическим веществом, затем в ходе катагенеза преобразование этих отложений в горючие ископаемые (сланцы, нефть?). И далее в результате повышенных температур и давлений при метаморфизме переход этих ископаемых в новое качественное состояние – негорючие полезные ископаемые (шунгитовые, графитовые породы и месторождения).

Список литературы

- 1. Боголюбова Л.И., Тимофеев П.П. Состав органического вещества "черных сланцев" котловины Зеленого мыса и их нефтематеринский потенциал // Литология и полез. ископаемые. 1978. № 5. С. 3–17.
- 2. Борисов П.А. Карельские шунгиты, Петрозаводск: Гос. изд-во КФ ССР, 1956. 92 с.
- 3. Вассоевич Н.Б., Соколов Б.А. О нефтегазоносности платформенных образований докембрия // Корреляция докембрия. Т. 1. М.: Наука, 1977. С. 288-298.
- 4. Верзилин Н.Н., Окнова Н.С. О роли органического вещества в докембрийском литогенезе в свете закономерностей развития биосферы // Литология и осадочная геология докембрия. Алма-Ата: Наука, 1981. С. 84–86.
- 5. Вернадский В.И. Химическое строение биосферы Земли и ее окружение. М.: Наука, 1987. 340 с.
- 6. Виноградов А.П. Среднее содержание химических элементов в главных типах изверженных горных пород // Геохимия. 1962. № 7. С. 555-572.

- 7. Войткевич Г.В., Лебедько Г.И. Полезные ископаемые и металлогения докембрия. М.: Недра, 1975. 231 с.
- Галдобина Л.П., Голубев А.И. Углеродистые (шунгитсодержащие) породы Онежской мульды и их металлогеническая специализация // Металлогения Карелии. Петрозаводск: 1982. С. 133-143.
- 9. Геология шунгитоносных вулканогенно-осадочных образований протерозоя Карелии / Под ред. В.А. Соколова. Петрозаводск: Карелия, 1982. 204 с.
- 10. Горюнова С.В., Ржанова Г.Н., Орлеанский В.К. Синезеленые водоросли. М.: Наука, 1969. 204 с.
- 11. Жмур С.И., Каттай В.А. Состав и качество горючих сланцев Волжского и Прибалтийского бассейнов // Горючие сланцы. 1984. № 1/1. С. 24-29.
- 12. Иностранцев А.А. Новый крайний член в ряду аморфного углерода // Горный журн. 1879. Т. 2. № 5-6. С. 314-342.
- 13. Клауд П. Криптозойская биосфера: ее разнообразие и геологическое значение // Тр. 27-го МГК. Геология докомбрия. Т. 5. С. 05. М.: Наука, 1984. С. 76-86.
- 14. Кратц К.О. Геология карелид Карелии. М.: Изд-во АН СССР. 1963. 210 с.
- 15. Лопатин Н.В. Образование горючих ископаемых. М.: Наука, 1983. 191 с.
- 16. Мишунина З.А., Бискэ Н.С. К геохимии углеродистого вещества докембрийских пород Юго-Западной и Северной Карелии // Минералогия и геохимия докембрия Карелии. Петрозаводск: Наука, 1979. С. 131–145.
- 17. Наги Б., Наги Л.А. Органическое вещество в древних осадках Земли // Корреляция докембрия. Т. 1. М.: Наука, 1977. С. 236-256.
- 18. Ранняя история Земли / Под ред. Б. Уиндли. М.: Мир, 1980. 620 с.
- 19. Розен О.М. Седиментологическая интерпретация химизма кристаллических пород докембрия // Проблемы осадочной геологии докембрия. Вып. 4, Кн. 1. М.: Недра, 1975. С. 60-74.
- 20. Сафронов В.Т. Углеродсодержащие породы докембрия восточной части Балтийского щита и условия их образования: Дис. ... канд, геол.-минер. наук. М.: ГИН АН СССР, 1986. 23 с.
- 21. Сафронов В.Т., Горощенко Г.Л. Углеродистые породы свиты хирвинаволок (Северная Карелия) // Литология и полез. ископаемые. 1988. № 1. С. 55-69.
- 22. Серебряков С.Н., Семихатов М.А. Фитогенные карбонатные породы рифея // Проблемы осадочной геологии докембрия. Вып. 4. Кн. 2. М.: Недра, 1975. С. 173–178.
- 23. Сидоренко А.В. Проблемы осадочной геологии докембрия // Сов. геология. 1963. № 4. С. 3-23.
- 24. Сидоренко Св.А., Сидоренко А.В. Органическое вещество в осадочно-метаморфических породах докембрия. М.: Наука, 1975, 140 с.
- 25. Соколов Б.С. Органический мир Земли на пути к фанерозойской дифференциации // Вест. АН СССР. 1976. № 1. С. 126–143.
- 26. Успенский В.А. Введение в геохимию нефти. Л.: Недра, 1970. 309 с.
- 27. Фирсова С.О., Ципурский С.И., Черкашин В.И. и др. Рентгенографическое изучение углеродистых веществ и проблемы графитового термометра // Литология и полез. ископаемые. 1986. № 5, С. 72-82.
- Шидловский М. Осадочное органическое вещество 3,8 млрд. лет назад. Изотопные отпечатки жизни // Тр. 27-го МГК. Сравнительная планетология. Т. 19, С. 19. М.: Наука,. 1984. С. 119-125.
- 29. Шунгиты Карелии и пути их комплексного использования / Под ред. В.А. Соколова, Ю.К. Калинина. Петрозаводск: Карелия, 1975. 240 с.
- 30. Cameron E., Jonnasson T. Mercury in Precambrian shales of the Canadian Shield // Geochim. et cosmochim. acta. 1972. № 36. P. 985-1006.
- 31. Reimer T., Barghoorn E., Margulis L. Primary productivity in an early archean microbial // Precambrian Res. 1979. № 9. P. 93-104.
- 32. Pflug H. Yeast-like microfossils detected in oldest sediments of the Earth // Naturwissenschaften. 1978. V. 65. № 12. P. 611-615.
- 33. Tuler S.A., Barghoorn E.S., Barret L.P. Anthracitic coal from Pre-Cambrian upper Huronian black shale of the Yron River District, northern Michigan // Bull. Geol. Soc. America. 1957. V. 68. № 10. P. 1293-1304.
- 34. Vine Y.D., Tourtelot E. Geochemistry of black shale deposits a summary report // Econ. Geol. 1970. V. 65. № 3. P. 253-272.

Геологический институт АН СССР, Москва Поступила в редакцию 28.VI.1988

УДК 553.632 © 1989

Аполлонов В.Н.

УСЛОВИЯ ФОРМИРОВАНИЯ КАЛИЙНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ХЛОРИДНОГО И ХЛОРИДНО-СУЛЬФАТНОГО ТИПОВ

Для объяснения причины формирования двух контрастных типов калийных месторождений – хлоридного и хлоридно-сульфатного предлагается механизм автометаморфизации океанической воды в солеродных бассейнах. Исследование фациальной изменчивости калиеносных горизонтов показало, что они формируются в глубоководных солеродных бассейнах с расслоенной по плотности рапой. Отрицается возможность интенсивной горизонтальной или вертикальной миграции поровых вод. Показано, что распространение сильвинитовой, карналлитовой или бишофитовой минерализации в крушных солеродных бассейнах обусловлено климатической зональностью и гидродинамическим режимом.

Пользуясь классификацией соленосных формаций [11], калийные месторождения можно подразделить на два главных типа: 1) хлоридные, сложенные соляными породами, в которых из сульфатов могут присутствовать гипс и ангидрит, и 2) хлоридно-сульфатные, содержащие значительное количество сульфатов калия и магния. Преобладающая доля запасов и добычи калийных солей приходится на месторождения хлоридного типа [16]. Следует подчеркнуть особенность крупнейших месторождений хлоридного типа – в них практически не встречается сульфатов калия и магния, в то же время они подстилаются мощными пластами ангидрит-доломитовых пород [11].

Несмотря на простой минеральный состав и относительно несложное геологическое строение, трактовка генезиса месторождений этого типа не всегда однозначна. Остаются спорными решения таких вопросов, как причина бессульфатности, фациальные переходы (зоны разубоживания, смена сильвиновой минерализации на карналлитовую), соотношение масс сильвина и карналлита, условия достижения конечных стадий галогенеза, закономерности поведения элементовпримесей.

Минеральный состав калийных месторождений (как бессульфатных, так и содержащих сульфаты калия и магния) оказывается иным, чем следует из экспериментов по испарению морской воды. Основными причинами бессульфатности, по мнению различных исследователей, являются метаморфизация морской воды под действием материкового стока, биохимическое разрушение иона SO_4^2 , гидродинамические условия в бассейне соленакопления, смешение с подземными хлоркалышевыми рассолами. Теория метаморфизации была предложена в конце прошлого века на основании изучения процессов в рапе современных соляных озер и лагун и в дальнейшем была развита М.Г. Валяшко [7]. Предполагается, что метаморфизация морской рапы происходит при смещении ее с речными потоками, несущими массу растворенного Ca (HCO₃)₂, карбонатного и алюмосиликатного шлама. Метаморфизация идет на пути рассолов к солеродному бассейну или в самом бассейне и заканчивается в основном до начала садки хлоридов. Главными реакциями метаморфизации являются:

$$2Ca (HCO_3)_2 + MgSO_4 \rightarrow CaMg(CO_3)_2 \downarrow + CaSO_4 \downarrow + 2H_2O + 2CO_2, \qquad (1)$$

$$Ca_{norn,\kappaomnn.} + MgSO_{4 p-p} \rightarrow Mg_{norn,\kappaomnn.} + CaSO_{4}\downarrow.$$
(2)

Отводя главную роль в метаморфизации привносимому с суши материалу,

эта теория не учитывает метаморфизующую способность материковых вод и количество привносимого вещества. Исследование минерального состава соляных месторождений континентального генезиса и ионного состава речных вод показывает, что испарение вод континентального стока не может привести к образованию хлоридных месторождений [13], а смешение их с морской водой не может быть причиной метаморфизации последней. Для полной метаморфизации морской воды кальцием из поглощенного комплекса терригенной взвеси даже при содержании кальция, составляющем 0,5% [7], на 1 л воды требуется 0,14 кг терригенного материала, т.е. каждые 100 м мощности галита в бессульфатных месторождениях должны сопровождаться 5000 м ангидритоглинистых пород.

Г. Борхерт основной причиной метаморфизации считает восстановление сульфатов органическими веществами с участием бактерий [14]. Однако эта теория не объясняет широкого развития ангидрита как в подстилающих толщах, так и непосредственно в соляных породах калийных месторождений.

В работе [12] по соотношению объемов сульфатно-калыциевых пород, каменной соли и хлоридов К и Mg делается вывод о том, что несоответствие мощностей различных типов эвапоритовых отложений и бессульфатность многих калийных месторождений могут быть обусловлены характером связи солеродного бассейна с открытым морем. Когда эти связи были широкими (допермское время), в бассейнах возникал особенно большой недостаток каменной и калийной солей, а состав последних был хлоридным. Когда же бассейны изолировались от открытого моря в такой степени, что прекращался обратный отток тяжелых рассолов, недостаток каменной и калийной солей сокращался, и в этих бассейнах формировались калийные соли сульфатного типа. На наш взгляд, сливом сгущенной морской воды обратно в океан невозможно объяснить бессульфатность калийных месторождений – для этого потребовалась бы мембрана, выпускающая преимущественно сульфат-ион и придерживающая ионы К, Mg и Cl.

В последнее время [1, 2] было выдвинуто предположение, что бессульфатность древних солеродных бассейнов была обусловлена поступлением в них хлоркальциевых подземных рассолов. При этом из вод океанического происхождения осаждается сульфат кальция по схеме: CaCl₂ (хлоркальциевый рассол) + MgSO₄ (океаническая вода) \rightarrow CaSO₄ \downarrow + MgCl₂. Однако природа и механизм разгрузки глубинных хлоркальциевых рассолов недостаточно изучены. Кроме того, постоянный парагенезис ангидрита с доломитом в соленосных отложениях говорит в пользу реакций (1). Таким образом, механизм каждой из рассмотренных гипотез приводит к обессульфачиванию рапы в довольно исключительных условиях.

Уязвимость приведенных выше гипотез о происхождении вод солеродных бассейнов хлоридного типа была убедительно показана Е.Ф. Станкевичем [24].

Противоречия теории галогенеза [32] способствовали тому, что для объяснения особенностей формирования месторождений различного типа привлекаются эндогенные (вплоть до подкоровых) источники соляного материала и энергии [9, 30]. Однако образование калийных месторождений в крупнейших солеродных бассейнах не сопровождалось интенсивной вулканической деятельностью [4].

Рассмотрим возможность отложения галогенных пород с различными парагенезисами соляных минералов без привлечения гипотетических процессов на примере Верхнекамского месторождения. Геология и палеогеография месторождения детально изучены [14, 28]. Верхнекамское месторождение образовалось в системе общирного Восточно-Европейского эвапоритового бассейна. Оно приурочено к Предуральскому прогибу, соединяющему Прикаспийский водоем с древним океаном. Подстилающая соляные породы толща иренского и филипповского горизонтов представлена чередующимися пачками доломита и ангидрита (общая мощность около 200 м). При обсуждении процессов метаморфизации обычно не отмечается, что во всех бессульфатных калийных месторождениях ангидритодоломитовые породы в свою очередь подстилаются мощными толщами карбонатных пород [7]. Для Верхнекамского месторождения это известняки и доломиты нижней перми, верхнего, среднего и нижнего карбона общей мощностью около 1000 м. Трудно точно определить, в какой момент Верхнекамское море с обильным карбонатонакоплением превратилось в изолированный (т.е. без обратного стока) эвапоритовый бассейн, так как на первых стадиях осолонение достаточно глубоких бассейнов незначительно и не может быть зафиксировано литологически и палеонтологически. Поскольку источником для отложения мощной толщи карбонатов мог быть главным образом океан, то вполне логично предположить, что материал (Ca²⁺) для отложения толщи ангидрита (т.е. для метаморфизации рапы) могла поставлять та же океаническая вода, тем более, что переход от известняка к ангидритодоломитовым породам постепенный и выражен многократным переслаиванием известняка, доломита и ангидрита. Постоянный парагенезис ангидрита с доломитом как в подстилающей толще, так и в самих отложениях солей, свидетельствует о том, что реакция образования ангидрита идет одновременно с карбонатообразованием. Поэтому ведущей реакцией метаморфизации можно считать следующую:

 $Ca(HCO_3)_2 \rightarrow CaCO_3 \downarrow + H_2O + CO_2 \uparrow;$

 $2CaCO_3 + Mg^{2+} + SO_4^{2+} \rightarrow CaSO_4 \downarrow + CaMg(CO_3)_2 \downarrow$.

Характерной особенностью Восточно-Европейского бассейна является то, что в северных его частях калийные отложения представлены хлоридами, а в южных – хлоридами и сульфатами. В то же время отношение объемов сульфатов кальция к каменной соли меняется от 1:3,5 и 1:7,5 в Верхнепечорском и Верхнекамском бассейнах до 1:32,8 в Прикаспийской впадине [12], т.е. северные месторождения значительно обогащены сульфатом кальция. Однако если поступавшие в Восточно-Европейский бассейн воды на площади Верхнекамского бассейна были уже метаморфизованы [14] и образовали там хлоридное месторождение, то почему расположенные дальше месторождения Прикаспийской впадины становятся сульфатными?

Эти особенности можно объяснить палеогеографическими условиями Восточно-Европейского бассейна и питающего его пролива. Холодные воды океана при движении на юг нагреваются и теряют способность к растворению углекислого кальция (фиг. 1). При солености воды, близкой к нормальной, на дне отлагается известняк (в том числе и органогенный). В эвапоритовых бассейнах при наличии придонного слоя рапы может начаться реакция взаимодействия

 $2CaCO_{3B3Becb} + MgSO_{4p-p} \rightarrow CaMg(CO_3)_2 + CaSO_4.$

Об интенсивном удалении иона магния свидетельствуют резко заниженные значения MgCl₂/KCl в поровых растворах Старобинского [9] и Верхнекамского [3] месторождений.

В результате отлагаются слои ангидритодоломитоьых пород и создается запас рапы, обедненной сульфатом магния. При движении к югу поверхностный поток океанической воды теряет избыток CaCO₃ и возможность к метаморфизации нижнего слоя рапы.

Точный количественный баланс отложения в эвапоритовом процессе на площадях отдельных бассейнов невозможен, во-первых, из-за погрешностей подсчета объемов различных минеральных составляющих; во-вторых, вследствие несоизмеримости объемов галогенных пород в отдельных бассейнах (таблица).

В Прикаспийской впадине объем галита в 200 раз превышает объем солей Верхнекамского бассейна, и если приходящая в Прикаспийскую впадину океаническая вода теряла часть углекислого кальция (в результате нагревания, испарения, высаливания) на площади Верхнекамского бассейна, то его рассолы могли быть полностью метаморфизованы. При нагреве морской воды от 0 до 30°С выпадает более половины растворенного в ней карбоната кальция [34]. Для того чтобы метаморфизовать рапу Верхнекамского бассейна, морская вода, проходящая в Прикаспийскую впадину (200-кратный объем), должна была потерять около 1/3 растворенного в ней карбоната кальция.

К бассейнам с другим палеогеографическим положением можно отнести неогеновые месторождения Восточного Предкарпатья, где наблюдается избыток сульфатов, несмотря на то, что они отличаются очень высоким содержанием глинистого материала, который теоретически должен был бы метаморфизовать солеродную рапу. Эти противоречия можно объяснить интенсивным сносом сульфатов с суши [29]. Однако повышенную сульфатность Предкарпатских месторождений можно объяснить тем, что солеродный залив питался морскими водами из общирного



Фиг. 1. Схематическая модель пермского Восточно-Европейского бассейна О – океан; I – Верхнепечорский бассейн; II – Верхнекамский бассейн; III – Прикаспийская впадина; СаСО₃ – интенсивность выпадения в осадок карбоната кальция

бассейна Паратетис, расположенного в аридном поясе [26]. При этом океаническая вода уже на площади Паратетиса теряла CaCO₃ и способность к автометаморфизации (фиг. 2). Метаморфизована была только та часть рапы, которая была захвачена глинистым материалом в виде поровых растворов [23].

Примером современного эвапоритового бассейна, показывающим возможность протекания автометаморфизации морской воды, является Кара-Богаз-Гол. В этом заливе вблизи пролива, соединявшего его с морем, развита фация карбонатногипсовых илов [27].

Возможность автометаморфизации морской воды в определенных палеогеографических условиях мы показали в предположении, что состав ее был неизменен [6, 7]. Более высокая роль углекислоты в составе атмосферы и океана в отдельные периоды истории доказывается А.Б. Роновым [21, 22 и др.] на основании исследований эволюции состава пород суши, интенсивности вулканизма и карбонатонакопления.

Одним из важнейших параметров солеродного бассейна является его глубина в начальные и конечные стадии отложения солей [33]. Если в начальные стадии многими допускаются большие глубины бассейнов, то в заключительные стадии почти все исследователи считают их мелководными. Наиболее последовательно идся мелководности солеродных бассейнов отстаивается в работах А.А. Иванова [15, 16] и М.Г. Валяшко [7]. По А.А. Иванову, признаками мелководности являются: заполнение трещин усыхания, следы внутриформационных размывов, брекчии седиментации, местные перерывы в осадконакоплении, следы дождевых капель и наземных животных, наличие водорослевых структур, волноприбойные знаки, оолитовая структура и косая слоистость. Если в целом для соленосных формаций эти признаки справедливы, то в калийных месторождениях они обнаруживаются далеко не всегда. Например, на Верхнекамском месторождении отмечено только два из перечисленных признаков. По наблюдениям Б.М. Голубева [10], маркирующая пачка галопелитов в подстилающей каменной соли залегает на неровной поверхности небольших складок каменной соли, срезая в некоторых местах серию ее годовых слоев. Следует подчеркнуть локальность и малый масштаб растворения солей. Л.Н. Морозовым [19] в горных выработках месторождения были выявлены образования, весьма напоминающие знаки ряби волнения. Действительно, мелкие, часто дисгармоничные складки соляных прослоев напоминают знаки ряби, но ими, конечно, не являются, так как для возникновения

волновой ряби помимо мелководных условий необходим еще и определенный гранулометрический состав осадка.

М.Г. Валяшко [7], основываясь на экспериментальных исследованиях по испарению морской воды, пришел к заключению, что каждый самосадочный бассейн океанического типа к началу кристаллизации калийных солей должен вступить в стадию сухого соляного озера. Вследствие высокой пористости осадка соотношение маточных рассолов и твердых солей становится таковым, что подавляющая масса жидкой фазы оказывается распределенной между частицами твердых отложений. Для возможности отложения калийных солей необходимо неравномерное прогибание некоторой части территории с образованием локальных



Фиг. 2. Схематическая модель Предкарпатского бассейна О – океан; I – бассейн Паратетиса; II – Предкарпатский залив; СаСО₃ – интенсивность выпадения в осадок карбоната кальция

впадин, что создавало бы условия для стока рассолов в образовавшиеся впадины и появления объемов, насыщенных калийными солями рассолов с открытой поверхностью. Глубина Верхнекамского бассейна была оценена путем расчета количества выпадающего в осадок сильвина при охлаждении рапы. Глубина рапы по этим расчетам составляла 1-8 м. Выводы М.Г. Валяшко подтверждаются результатами изучения современных самосадочных озер, где действительно не происходит отложения калийных солей. Однако для древних солеродных бассейнов выявленные закономерности не всегда выполняются. Рассмотрим это на примере Верхнекамского месторождения.

1. Нет признаков существования галитовых берегов. На флангах месторождения в горизонтах калийных солей наблюдаются характерные фациально-литологические изменения, выражающиеся в том, что тот или иной пласт калийных солей утоньшается или выклинивается. На востоке широко распространено явление фациального перехода пластов калийных солей в соленосные глины или глинистую каменную соль. Соленосными глинами сменяются и пласты каменной соли [14]. Следов размыва не наблюдается.

2. Не наблюдаются следы высокой пористости в соляных пластах и признаки миграции рассолов — вкрапленная калийная минерализация в подстилающей соли и зоны изменения, секущие слоистость.

3. В прослоях калийных солей наблюдаются резкие циклические колебания в содержании элементов-примесей в минералах [3,31]. Эти колебания не могли бы возникнуть при питании бассейна рассолом, фильтрующимся со стороны берегов, или сохраниться при фильтрации растворов сверху или снизу.

4. Вызывает сомнение и метод определения глубины по мощности годового прослоя сильвина. Количество выпадающего сильвина зависит от интенсивности зимнего охлаждения и от мощности слоя рапы, подвергающейся охлаждению.

Бассейн	Сульфат кальция	Галит	Калийные минералы		
Верхнепечорский	1,8 · 10 ²	1 · 10 ³	4		
Верхнекамский	6 · 10 ²	4,5 · 10 ³	12 · 10 ²		
Прикаспийский	2,8 · 10 ⁴	9,2 · 10 ^s	1,5 · 104		

Объем галогенных пород, км³

Совсем не очевидно, что вся толща рапы в одинаковой степени охлаждалась до дна. Следует учесть, что в зимний период на поверхности появлялся слой легких рассолов, который мог препятствовать охлаждению глубоких слоев.

5. После отложения сильвинового прослоя неизбежно остается слой "отработанной" рапы значительной мощности, при повторном охлаждении которого хлористый калий уже не выпадает. Если учесть, что в каждом продуктивном горизонте месторождения содержатся десятки калийных слоев, то к началу карналлитовой стадии в бассейне должен накопиться слой рапы, насыщенный хлористым магнием, мощностью, измеряемой десятками метров.

Таким образом, аргументы в пользу мелководности солеродных бассейнов не бесспорны. Расчеты Б.М. Валяева [5] показали, что большая глубина солеродного бассейна не может служить ограничением для кристаллизации калийных солей. В качестве конкретного примера можно привести данные К. Хсю [35] о возможном полном высыхании Средиземного моря всего за 1000 лет при современном режиме седиментации в случае перекрытия Гибралтарского пролива. Особенности строения калийных пластов, закономерности поведения элементовпримесей могут быть объяснены только с позиций глубоководности Верхнекамского бассейна с устойчивым расслоением рапы [3].

Остановимся на влиянии климатических факторов на формирование галогенных отложений. Для образования мощных толщ солей необходимо испарение громадных масс морской воды. Как известно, количество испарившейся жидкости (при прочих равных условиях) пропорционально разности давления пара жидкости у поверхности и в окружающей среде. Так как для испарения необходима затрата энергии, другим определяющим фактором является температура. Таким образом, образование соляных месторождений может идти только в аридном климате – при высокой температуре и низкой относительной влажности воздуха. Согласно закону Рауля, давление паров воды над растворами солей будет понижено, т.е. скорость испарения их будет ниже, чем чистой воды. Понижение (на 30%) давления паров над насыщенным раствором NaCl [25] не будет существенно влиять на интенсивность испарения. На заключительных стадиях, когда основным компонентом рассола становится MgCl₂, испарение возможно лишь при относительной влажности менее 30%. Такие экстрааридные условия (круглогодичные) в настоящее время могут осуществляться только в приэкваториальных пустынях. Во время соленакопления в громадном Восточно-Европейском бассейне экстрааридные условия не могли, по-видимому, поддерживаться постоянно на всей его площади. А именно в таких участках возможно образование и сохранение бишофита.

В различных климатических зонах единого солеродного бассейна из одних и тех же растворов по-разному могло осуществляться отложение солей. В участках с зимними понижениями температуры стадия кристаллизации калийных минералов наступала раньше. Вследствие этого, возможно, отдельные площади Прикаспийской впадины оказались более насыщены в отношении калийной минерализации.

Важное практическое значение имеет выяснение причин, обусловивших различное соотношение масс карналлита и сильвина в калийных месторождениях. Как показали исследования М.Г. Валяшко [8] и Д'Анса [18], при изотермическом испарении образуется осадок с меньшим содержанием сильвина, чем при охлаждении раствора. Из диаграммы растворимости в системе NaCl-KCl-MgCl₂-H₂O следует, что в процессе испарения при высокой температуре кристаллизация сильвина начинается при более высокой степени сгущения, сокращается интервал его кристаллизации и масса выпавших кристаллов.

На большинстве бессульфатных месторождений наблюдается ярусное строение калийных пластов — нижний представлен сильвинитами, верхний карналлитами (как это следует из последовательности кристаллизации при испарении метаморфизованной морской воды). Хорошая сохранность сильвинитовых пластов (часто в непосредственной близости от карналлитовых) может свидетельствовать о низкой пористости соляных осадков и отсутствии гравитационного опускания тяжелых высококонцентрированных рассолов [20]. В противном случае наблюдалось бы полное замещение сильвина карналлитом.

*

В заключение подчеркнем некоторые черты Верхнекамского месторождения. На очень небольшом участке (площадь галогенных отложений 6500 км², из них калиеносная — 3500 км²) сосредоточено одно из крупнейших в мире месторождений. Текстурные особенности руд свидетельствуют, что калиеносные прослои отложились в результате зимнего охлаждения насыщенной по калию рапы. Поэтому можно предположить, что климат был не очень жарким и испарение с собственной поверхности водоема не могло обеспечить формирования больших запасов калийных минералов. Расширение площади распространения калийных пластов от нижних горизонтов к верхним свидетельствует о том, что на заключительных стадиях мощность слоя концентрированной рапы не уменьшалась, а наоборот, увеличивалась. Такое увеличение нельзя объяснить испарением ежегодного притока океанической воды на площади Верхнекамского бассейна. Источником высококонцентрированной рапы на стадии садки калийных солей могли быть участки Восточно-Европейского бассейна с более жарким аридным климатом, а участок Верхнекамского месторождения являлся своеобразным холодильником, где шло осаждение калийных минералов. В данном случае не выдерживается старое правило, согласно которому месторождения калийных солей могут образовываться только в кутовых частях солеродных бассейнов.

Список литературы

- 1. Азизов А.И. О возможности преобразования вод хлормагниевого (океанического) типа в хлоркальциевый в поверхностных условиях // Тр. ВНИИГ. 1974. Вып. 71. С. 92-99.
- 2. Азизов А.И., Тихвинский И.Н. Основные особенности строения, состава и генезиса хлоридных и сульфатных калиеносных формаций // Основные проблемы соленакопления. Новосибирск: Наука, 1971. С. 79-84.
- 3. Аполлонов В.Н. Вг и Rb в сильвине Верхнекамского месторождения и некоторые вопросы генезиса // Вестн. МГУ. Сер. 4, Геология. 1986. № 2. С. 42-48.
- 4. Аполлонов В.Н. О роли эндогенных источников в формировании соляных пород // Бюл. МОИП. Отд. геол. 1988. Т. 63. Вып. 1. С. 82-86.
- 5. Валяев Б.М. Оценка влияния изолированности бассейна на соленакопление // Литология и полез. ископаемые. 1970. № 6. С. 83-90.
- 6. Валяшко М.Г. О постоянстве состава воды Мирового океана // Вестн. МГУ. 1963. № 1. C. 18-27.
- 7. Валяшко М.Г. Геохимические закономерности формирования месторождений калийных солей. М.: Изд-во МГУ, 1962. 395 с. 8. Валяшко М.Г., Роскина Р.С. Исследование условий получения хлористого калия вымора-
- живанием // Тр. ВНИИГ. 1953. Вып. 27.
- 9. Гемп С.Д. О возможных причинах хлоридного галогенеза // Общие проблемы галогенеза. М.: Наука, 1985. С. 48-59.
- 10. Голубев Б.М. О несогласном залегании пород внутри соляной толщи Верхнекамского месторождения // Геология и гидрогеология соляных месторождений. Л.: Недра, 1972. С. 8-12.
- 11. Жарков М.А., Благовидов В.В., Жаркова Т.М. и др. Классификации соленосных формаций по вещественному составу и закономерности пространственного положения // Основные проблемы соленакопления. Новосибирск: Наука, 1981. С. 3-21.
- 12. Жарков М.А., Жаркова Т.М., Мерзляков Г.А. К проблеме эволюции солевого состава вод Мирового океана в палеозое // Геология и геофизика. 1978. № 3. С. 3-18.
- 13. Жеребиова И.К. К вопросу о континентальном галогенезе // Проблемы соленакопления. Новосибирск: Наука, 1977. С. 124-127.
- 14. Иванов А.А., Воронова М.Л. Верхнекамское месторождение калийных солей. Л.: Недра, 1975. 218 c.
- 15. Иванов А.А. О глубинах солеродных бассейнов геологического прошлого // Литология и полез. ископаемые, 1967. № 2. С. 16-28.

- 16. Иванов А.А. Сульфатные и бессульфатные природные калийные соли // Сов. геология. 1975. № 8. С. 75-84.
- 17. Иванов А.А., Воронова М.Л. Галогенные формации. М.: Недра, 1972. 328 с.
- 18. Кюн Р. Нахождение и распределение брома в соляных месторождениях Средней и Западной Европы и Северной Америки // Бром в соляных отложениях и рассолах. М.: Изд-во МГУ, 1976. С. 156-261.
- Морозов Л.Н. О знаках ряби в соляной толще Верхнекамского калийного месторождения // Стратиграфия и литология палеозоя Волго-Уральской области. Казань: Геологический ин-т, 1970. С. 192–195.
- Поливанова А.И. Роль плотности и состава в перемещении растворов // Новые данные по геологии, геохимии, подземным водам и полезным ископаемым соленосных бассейнов. Новосибирск: Наука, 1982. С. 16-28.
- 21. Ронов А.Б. Общие тенденции в эволюции состава земной коры, океана и атмосферы // Геохимия. 1964. № 8. С. 715-743.
- 22. Ронов А.Б. Принципы сохранения жизни в ходе геологической эволюции Земли // Природа. 1978. № 4. С. 30-41.
- Садыков Л.З., Борисенков В.И., Богашова Л.Г. Поровые растворы соленосных глин // Закономерности формирования химического состава природных вод. М.: Изд-во МГУ, 1981. С. 128-142.
- 24. Станкевич Е.Ф. К вопросу о хлоридном типе галогенеза и хлоридных соляных отложениях // Общие проблемы галогенеза. М.: Наука, 1985. С. 60-68.
- 25. Справочник химика. Т. 3. М.; Л.: Химия, 1965. С. 1005.
- Ткачук Л.Г., Хрущев Д.П. Солеродные бассейны Паратетиса // Основные проблемы соленакопления. Новосибирск: Наука, 1981. С. 140-148.
- Фивег М.П., Федин В.П. Кара-Богаз-Гол как модель соленакопления прошлого // Проблемы соленакопления. Т. І. Новосибирск: Наука, 1977. С. 226-233.
- 28. Фивег М.П., Банера Н.И. Палеогеография кунгурского соленакопления восточной части Русской платформы и Предуральского прогиба // Литология и полез. ископаемые. 1968. № 1. С. 33-43.
- Ходьков А.Е., Ходькова С.В. Роль гипергенных процессов в генезисе Предкарпатских калийных месторождений // Вестн. ЛГУ. Сер. геология и география. 1968. Вып. 3. С. 13-22.
- Шахновский И.М. Парагенезис соленосных и эффузивных образований Припятско-Днепровского авлакогена // Бюл. МОИП. Отд. геол. 1988. Т. 63. Вып. 1. С. 75-81.
- Шлеймович Р.Э. Бром в соляных породах Верхнекамского месторождения // Бром в соляных отложениях и рассолах. М.: Изд-во МГУ, 1976. С. 48-140.
- 32. Яншин А.Л. Основные проблемы соленакопления // Проблемы соленакопления. Т. І. Новосибирск: Наука, 1977. С. 5–15.
- 33. Яншин А.Л. Как же образуются залежи солей? // Природа. 1978. № 7. С. 35-42.
- 34. Dietrich G. General oceanography. N.Y.: Interscience. 1963. 430 p.
- 35. Hsii K.J. The dessicated deep-basin model for the Messinian events // Messinian events Mediterranian. Amsterdam; London. 1973. P. 60-67.

Московский государственный университет Поступила в редакцию 21.VI.1988

99

4*

УДК 552.323.5:552.14 © 1989

Гептнер А.Р., Петрова В.В.

АПОФИЛЛИТ И ГИРОЛИТ — ИНДИКАТОРЫ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ СТАДИИ ГИДРОТЕРМАЛЬНОГО ИЗМЕНЕНИЯ БАЗАЛЬТОИДОВ

По данным изучения химического состава, свойств и особенностей распространения апофиллита и гиролита в базальтах и базальтовых туфах Исландии удалось связать образование гиролита с изменением пород в зоне слабоподвижных подземных вод, а апофиллита – с активной циркуляцией по зонам трещиноватости нагретых вод и с перераспределением ими ряда элементов на значительное расстояние.

Апофиллит широко известен в гранитах, сиенитах, габбро, гнейсах и в разнообразных вулканогенных породах в ассоциации с рядом других минералов гидротермального происхождения. В ассоциации минералов, относящихся к самому позднему этапу жильной минерализации, он встречен в различных рудных месторождениях. В базальтах местонахождения апофиллита известны во многих районах мира. Не является исключением и базальтовая провинция Северной Атлантики. Многочисленные находки апофиллита указываются на Фарерских островах [4]. В Исландии первое упоминание о наличии апофиллита появилось в литературе еще в 1801 г. [5]. По данным Х. Кристманнсдохтир (устное сообщение), апофиллит играет заметную роль в комплексе вторичных минералов гидротермально измененных базальтовых толщ Исландии. Здесь же совместно с апофиллитом или в аналогичной минеральной ассоциации часто встречается другой гидросиликат кальция — гиролит. Однако до настоящего времени свойства апофиллита и гиролита и характер взаимоотношения их с другими вторичными минералами в базальтах оставались не изученными.

Цель настоящей статьи — на основе исследования характера и времени выделения апофиллита и гиролита в базальтоидах Исландии показать, что они могут быть использованы как индикаторы низкотемпературной стадии наложенной гидротермальной переработки пород. В процессе изучения этих минералов была получена дополнительная информация о составе и свойствах минералообразующих растворов, о происходивших изменениях процесса гидротермального преобразования пород и о перераспределении ряда петрогенных элементов нагретыми подземными водами. Выяснение условий образования этих минералов представляется важным еще и потому, что, судя по литературным данным, они обнаружены далеко не во всех измененных породах гидротермальных систем мира (например, неизвестны до сих пор в гидротермалитах Камчатки, Курил, Новой Зеландии и др.).

В основу настоящей статьи положена коллекция вторичных минералов, собранная А.Р. Гептнером во время полевых работ в Исландии в 1970-1983 гг., а также материалы по скважине Lj-8, пробуренной в миоценовых базальтах в районе Эйяфьорда на севере Исландии, любезно предоставленные Х. Кристманнсдохтир (Национальное энергетическое бюро Исландии).

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ

А п о ф и л л и т в базальтах и базальтовых туфах Исландии встречается в виде белых скрытокристаллических масс или белых, бесцветных, зеленоватых и бирюзовых просвечивающих кристаллов размером до 0,6 см. Иногда окраска кристаллов зональна. Часть кристалла, прилегающая к породе, — белая, центральная — зеленоватая, внешняя — бесцветная. Основания кристаллов вблизи породы не имеют четких кристаллографических очертаний, однако по мере роста к центру полости все более отчетливыми становятся удлиненные грани тетрагональной призмы (100), заканчивающиеся вершинками бипирамид (111). Характерна весьма совершенная спайность по 001 и менее совершенная по 110. Блеск стеклянный или матовый, на плоскостях спайности — перламутровый. Минерал оптически одноосный, положительный ($N_0 - 1,530$, $N_e - 1,532$). Характерна аномальная поляризационная окраска в бурых тонах, подчеркивающая отчетливо видные под микроскопом зоны роста отдельных кристаллов.

Химический состав белого (анализ 1) и зеленоватого (анализ 2) апофиллита, отобранного из одной и той же полости (обр. 79214), приведен в табл. 1. Пересчет анализов по кислородному методу (на 20 атомов кислорода) приводит к следующим формулам минерала:

Обе цветовые разновидности относятся к фторапофиллиту, но зеленоватая отличается несколько более высоким содержанием Na, Fe и Si и слегка пониженным Al. Однако, как следует из микрозондовых анализов¹ (см. табл. 1, анализы 4-8) конкретных точек, расположенных по зонам роста одного и того же кристалла, эта зависимость не столь очевидна для более дробных, чем визуально фиксируемые цветовые участки кристаллов. Для зон роста можно отметить лишь некоторую корреляцию в поведении Na, Fe и Al, с одной стороны, и K, Ca и Si – с другой. Обе цветовые разности апофиллита содержат некоторое количество Мд и избыток Н₂О. Последнее хорошо согласуется с данными термического анализа, показывающими суммарную потерю веса при нагревании апофиллита до 1000°С. равную 17,7% (фиг. 1). По результатам анализа видно, что обезвоживание апофиллита при нагревании идет от температуры 90 °C и начинается с постепенного удаления адсорбционной воды. Выходу структурной воды отвечает глубокий эндотермический максимум при 320° и меньший - при 382 °С. После этих температур апофиллит теряет 13% своего веса. Незначительному по глубине эндотермическому максимуму при 470 °С соответствует бурная реакция выделения тепла, фиксируемая на кривой ДТ, связанная, вероятно, с удалением F. После 800°С минерал перестает терять вес и экзотермический эффект при 885°С соответствует разрушению его структуры.

ИК-спектр исландского апофиллита из обр. 79214 и рентгенограмма порошка этого минерала показаны на фиг. 1.

Г и ролит встречается в измененных базальтах Исландии несколько реже, чем апофиллит. Выделения гиролита представляют собой мелкие (доли сантиметра) ватовидные скопления, радиально лучистое строение которых отчетливо видно под микроскопом. Минерал белого цвета, непрозрачный, с матовым блеском. Оптически одноосный, положительный ($N_e - 1,552-1,557$, $N_0 - 1,530-1,532$), угасание прямое, $c: N_e = 0$, удлинение +.

¹Состав минералов на микрозонде анализировался Г.В. Карповой в лаборатории физических методов изучения минералов осадочных пород (ГИН АН СССР).

Химический состав апофиллитов и гиролита

Компоненты	1	Апофиллиты												
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
SiO,	۱ 50,11	1 51,03	l 48,47	48,312	49,096	48,391	49,192	49,328	47,356	46,798	48,470	52,99	• 51,332	54,682
TiO,	0,08	0,08	0,02	_	-	_	-	-	-	-	-	-0,024	-	-
ALO.	1.21	0.58	1,71	1,257	0,997	0,772	1,138	0,231	1,966	1,978	1,108	0,59	1,208	1,044
Fe, O,	0,13	0.20	0,23	0,118	Нет	Нет	0,157	0,067	0,086	0,074	0,810	0,26	-	-
FeO	0,11	0.13	-	_	-	_	-	-	-	-	-	-	-	_
MnO	Следы	Следы	0,02	-	-	-	-	-	-	-	-	0,03	-	-
CaO	25,34	25,51	25,77	24,204	24,189	24,462	23,936	24,245	24,096	24,260	23,262	25,19	32,415	32,637
MgO	0,17	0,17	0,52	Нет	Нет	Нет	Нет	Нет	0,042	Нет	0,395	Нет	0,211	0,097
Na ₂ O	1,24	1,01	0,46	0,779	0,352	0,468	0,534	0,259	0,346	0,534	0,132	0,40	0,090	-
K₂Õ	3,39	3,39	3,31	3,920	4,225	4,248	4,005	4,034	3,633	3,605	4,130	4,20	-	-
Сумма	100,42	100,40	99,4 6	78,590	78,858	78,340	78,962	78,164	77,524	77,250	78,308	101,15	85,256	88,459

Примечание. Анализы 1-11 выполнены из кристаллов, отобранных в одном обр. 79214; 1-2 – мокрый силикатный анализ концентрата кристаллов, отобранных под бинокуляром (1 – бесцветные, 2 – зеленоватые); 3 – данные рентгеноспектрального, спектрального и мокрого химического анализов концентрата кристаллов, отобранных под бинокуляром. Микрозондовые, рентгеноспектральные анализы: 4-8 – в разных зонах роста одного крупного кристалла (4 – наиболее ранняя зона, 8 – внешняя зона кристалла); 9-11 – отдельные мелкие кристаллы в межзерновом пространстве тефры. 12 – атомно-эмиссионный спектральный анализ кристаллов, отобранных под бинокуляром из обр. 81193/с; 13-14 – микрозондовый рентгеноспектральный анализ (обр. 79214).

Все анализы, за исключением анализа 3, сделанного в ВИМС, выполнены в ГИН АН СССР. В анализах 3-12 Fe₂O₃ рассматривается как суммарное; в анализах 1-2 содержание соответственно: H₂O^{*} - 0,63; 0,68; H₂O^{*} - 17,02; 16,67; P₂O₅ - 0,01; 0,01; F - 1,69; 1,63; в анализах 3 и 12 потери от прокаливания соответственно 19,03; 17,47.



Фиг. 1. Рентгенограмма (a), термограмма (b) и ИК-спектрограмма (в) апофиллита (обр. 79214)

Невысокое содержание минерала в породе не позволило выделить его в достаточном для силикатного и термического анализов количестве. Перерасчет по кислородному методу микрозондовых анализов (см. табл. 1) приводит практически к теоретическому составу минерала с некоторым дефицитом воды.

Анализ 13 –
$$(Mg_{0,02}Ca_{1,98})_{2,00}(Al_{0,08}Si_{2,93})_{3,01}O_8\cdot 2,8H_2O;$$

анализ 14 – $(Mg_{0,01}Ca_{1,91})_{1,92}(Al_{0,07}Si_{2,99})_{3,06}O_8\cdot 2,1H_2O.$

На рентгенограмме порошка четко выражены три наиболее характерных для гиролига отражения в областях 22,0; 11,0; 3,73 Å.

ГЕОЛОГИЧЕСКОЕ ПОЛОЖЕНИЕ

Апофиллит и гиролит встречены в базальтовых лавах, туфах и вулканотерригенных породах (основная морена, дельтовые песчано-галечные отложения) в целом с слабо измененным первичным составом. Кроме того, в одном случае апофиллит встречен в кислых туфах. Все изученные образцы пород были отобраны в толщах, охваченных низкотемпературной смектит-цеолитовой (шабазитовой) зоной преобразования. Главными и наиболее широко распространенными вторичными минералами в этой зоне являются смектиты, селадонит, цеолиты,



Фиг. 2. Расположение исследованных в Исландии местонахождений апофиялита (1) и гиролита (2)

кальцит и кремнистые минералы (опал, халцедон, кварц). Апофиллит и гиролит встречены совместно только в двух различных образцах. Во всех остальных они обнаружены в одном и том же месторождении или районе, но отдельно, в разных образцах, часто расположенных на расстоянии в десятки метров друг от друга. Иными словами, эти минералы в большинстве случаев оказываются пространственно разобщенными.

В настоящее время мы располагаем 11 образцами, содержащими апофиллит, и 14 — содержащими гиролит. Основные места нахождения этих минералов показаны на фиг. 2. В изученных разрезах Восточной Исландии апофиллит установлен в двух образцах. Один из них был отобран на высоте 120 м от уровня моря в базальтах, рассеченных трещинным роем на северном склоне Брейддалура сразу восточнее известной дайки Стрейтисхорн. Важно отметить, что эта дайка имеет сложное строение. Краевые ее зоны состоят из микрогаббро, а центральная часть сложена микрогранитом. Другой образец, содержащий апофиллит, отобран из потока плагиопорфировых базальтов 15-метровой мощности на южном склоне Брейддалура у фермы Ройдверстадир. Здесь же обнаружен и гиролит. Разрез платобазальтов в этом районе состоит в основном из потоков мелкокристаллических толеитов с маломощными горизонтами обожженой тефры. Гиролит в Восточной Исландии встречен еще в одном образце, отобранном на уровне моря в районе мыса Герпир.

Коллекция образцов с апофиллитами Северной Исландии собрана в основном в районе Эйяфьорда. Два образца характеризуют толщу базальтов, рассеченных дайковым и трещинным роем по восточному берегу фьорда, севернее г. Гренивик, а другой образец (81193/с) взят из сильнотрещиноватой толщи платобазальтов, но с западного берега этого фьорда. Все эти образцы отбирались в 2-3 м от уровня моря. Апофиллит установлен также в шламе, поднятом с глубины примерно 366 м в скажине Lj-8, пробуренной в долиже р. Эйяфьордарау В 10 км выше ее устья. Западнее Эйяфьорда апофиллит обнаружен в кислых туфах крупной вулканической постройки центрального типа Окснадалур. К востоку от Эйяфьорда в долине р. Фньоскау апофиллит встречен в толще платобазальтов, включающей мощный горизонт кислых туфов. Гиролит в районе Эйяфьорда установлен в трех образцах, отобранных в платобазальтах в пределах дайкового и трещинного роев с разных уровней восточного борта фьорда. На п-ове Тьоднес гиролит встречен в цементе дельтовых песчано-галечниковых отложений в бухте Брейдавик.

В разрезе Южной Исландии апофиллит был обнаружен в составе вторичных минералов, цементирующих эоплейстоценовую основную морену, залегающую в основании массива Свинафедльсфьядль, а гиролит — в толще сидеромелановых гиалокластитов к востоку от пос. Киркьюбайьярклойстара. Здесь образцы, содержащие этот минерал, были отобраны в 100 и 220 м выше уровня моря.

На территории Северо-Западного полуострова апофиллит и гиролит найдены в лавах и дайках в пределах трещинного роя в Кодлафьорде и в толще сидеромелановых туфов на западном берегу Стейнгримсфьорда, южнее г. Хоулмавик. В последнем случае совместно с апофиллитом присутствует и гиролит.

Наиболее крупные выделения кристаллов апофиллита встречены в обр. 79214, отобранном в верхнемиоценовых отложениях недалеко от фермы Гестстадир (Стейнгримсфьорд). Здесь в овраге вскрыта толща мощностью более 150 м, состоящая из переслаивания сидеромелановых туфов и тефроидов с наземными потоками базальтов (фиг. 3). Мощности пачек сидеромелановой кластики во много раз превосходят мощность базальтовых лав. Сидеромелановая кластика накапливалась в мелководных бассейнах в результате подводной вулканической деятельности, о чем свидетельствуют подушечные лавы и брекчии, располагающиеся в основании нижней пачки вулканокластов. Вверх гидроэксплозивная тефра в каждой пачке сменяется тефроидами, включающими гравийно-галечные гори-





наземные лавовые потоки;
 подушечные лавы и брекчии;
 силл;
 силл;
 сидеромелановые туфы и тефроиды;
 гравийно-талечные горизонты;
 зона окисления сидеромелановой кластики;
 местонахождение трубообразной полости с апофиллитом

зонты. Вероятно, эти горизонты формировались уже в наземной обстановке и к моменту излияния наземных лав не были обводнены. Основанием для такого заключения служит отчетливо выраженная зона окисления сидеромелановой кластики, располагающаяся в основании лавовых потоков, перекрывающих тефроиды. Подобное явление известно только на контакте лав и "сухой" базальтовой тефры или гиалокластики. При подводном контакте лав с вулканокластикой обжига и окисления последней не происходит. В этом же разрезе на границе силла и вмещающей его сидеромелановой кластики такой зоны нет и поэтому естественным представляется предположение, что внедрение базальтового расплава происходило еще в рыхлый и обводненный осадок. Силл и вмещающая его пачка тефры и тефроидов близки по времени образования.

Скопление крупных кристаллов апофиллита располагается в нижней части рассматриваемого разреза, в прочно сцементированной сидеромелановой тефре и рассеченной многочисленными трещинами и жилами цеолитов и кальцита (см. фиг. 3, слой 2). Кристаллы апофиллита выполняют трубообразную полость диаметром 5-6 см. Из обнажения удалось извлечь прочно сцементированный апофиллитом и другими вторичными минералами штуф продолговатой формы, длиной около 15 см. Остальная часть полости, заполненная белыми и бледнозелеными кристаллами апофиллита, осталась в толще тефры, пронизанной в этом месте многочисленными маломощными жилками апофиллита и цеолитов.

Из приведенного краткого обзора распространения апофиллита и гиролита нетрудно увидеть, что происхождение и состав пород, вмещающих эти минералы, может быть самым разнообразным – от базальтовых лав и даек, сидеромелановых и кислых туфов до разнообразных вулканотерригенных пород. Важно отметить, что везде местонахождения минералов приурочены к зонам наибольшей проницаемости пород. Это могут быть сильнопористые части лав, даек, легко проницаемые туфы. Особенно часто появление апофиллита и гиролига совпадает с зонами интенсивного дробления лавовых толщ в пределах дайковых роев. И в то же время апофиллит установлен не только в лавах, но и в секущих их дайках. Поэтому естественным представляется вывод о наложенном характере и более поздней, относительно времени внедрения даек, апофиллит-гиролитовой минерализации и приуроченность образования этих минералов к участкам лавовых и туфовых толщ, наиболее активно промывавшихся нагретыми подземными водами. Возможно, не случайно появление апофиллита в базальтах там, где с ними переслаиваются кислые породы, основные концентраторы калия и фтора.

МИНЕРАЛЬНЫЕ ПАРАГЕНЕТИЧЕСКИЕ АССОЦИАЦИИ

Апофиллит и гиролит, судя по имеющимся у нас материалам, совместно встречаются довольно редко, хотя тот и другой обнаружены в одинаковых или сходных ассоциациях вторичных минералов. Для раскристаллизованных базальтов, а также сидеромелановых туфов и гиалокластитов эти ассоциации несколько отличаются. В лавах и в вулканотерригенных отложениях, представляющих собой продукты разрушения раскристаллизованных базальтов, — это смектиты, иногда еще и селадонит, цеолиты, халцедон, кварц и калыцит. Для сидеромелановых туфов и гиалокластитов ассоциация вторичных минералов, включающая апофиллит и гиролит, состоит из палагонита, смектита, цеолитов, опала и кальцита.

Апофиллит в подавляющем большинстве случаев располагается в трещинках, газовых полостях или другого происхождения пустотах, т.е. этот минерал был здесь синтезирован из раствора. Однако в образце сильно измененной сидеромелановой тефры удалось наблюдать, что апофиллит не только располагается в открытых полостях, но и замещает часть обломков стекла. В большинстве исследованных образцов установлено, что гиролит развит по плагиоклазам и одновременно образует самостоятельные кристаллы в пустотах разного происхождения. Встречено замещение гиролитом кристаллов ломонтита. Важно подчеркнуть, что наличие гиролита в пустотах базальтов обычно коррелируется с интенсивным замещением здесь же плагиоклазов смектитами, а при изменении сидеромелановой кластики гиролит, синтезированный в поровом пространстве, непосредственно контактирует со смектитами, заместившими стекло.

В шлифах сидеромелановых туфов и плагиопорфировых базальтов удалось установить взаимоотношение апофиллита и гиролита, свидетельствующее о бо-106 лее раннем образовании последнего. Соотношение апофиллита и гиролита с другими вторичными минералами в базальтах и сидеромелановой кластике заметно отличается.

Везде первыми образуются смектиты и селадонит. Они слагают крустификационные каемки, выстилающие стенки газовых полосей и трещинок, иногда полностью заполняют поровое пространство в породе. Очень часто хорошо видно зональное строение выделений смектита, отличающихся по цвету, микрокристаллической структуре и характеру поляризации. В рассмотренном выше разрезе в горизонтах обожженной сидеромелановой тефры развит только бесцветный смектит с низким показателем преломления и двупреломления (см. фиг. 3). Он покрывает обломки красно-коричневого стекла сплошной пленкой и заполняет поровое пространство. Обожженное сидеромелановое стекло не имеет признаков коррозии и замещения палагонитом или глинистыми минералами. Неизмененной сохраняется и центральная часть крупных обломков, состоящая из медово-желтого свежего сидеромеланового стекла. За пределами зоны обжига в сидеромелановой тефре и в базальтах главным компонентом глинистых минералов является темно- или ярко травяно-зеленый смектит, изотропный или со слабым микроагрегатным двупреломлением. Отдельные полосы смектита, метасоматически замещающего стекло и формировавшегося в поровом пространстве, отличаются значительно более высоким двупреломлением и наличием участков, образованных одинаково ориентированными агрегатами кристаллов.

В базальтах лавового потока (см. фиг. 3, слой 3), непосредственно залегающих на обожженной тефре (см. фиг. 3, слой 2), установлено, что бесцветные смектиты, образовавшиеся ранее, формируют внутреннюю каемку, прилегающую к породе. В горизонте обожженной кластики бесцветные смектиты, заполнив все поровое пространство, препятствовали проникновению в породу новых порций растворов и формированию там зеленых смектитов и других, более поздних вторичных минералов, которые встречаются выше и ниже по этому разрезу в более пористых породах.

В других районах имеются примеры обратной последовательности образования смектитов, когда пленка бесцветного глинистого вещества формируется позднее окрашенного в ярко-зеленый цвет, но повсеместно смектиты являются наиболее ранними продуктами преобразования гидротермально измененных базальтоидов.

- Соотношение смектитов и селадонита может быть различным. В платобазальселадонит отмечен на разных стадиях глинообразоватах района Эйяфьорда ния в поровом пространстве базальтов. Каемки селадонита прилегают непосредственно к стенкам газовых полостей, располагаются внутри смектитовой каймы или ближе к центру полости. Площадное картирование распространения селадонита в этом районе показало, что наиболее часто этот минерал встречается в пределах трещинных роев. Соотношение селадонита и смектита с апофиллитом в одном из исследованных образцов показано на фиг. 4, а. Следует отметить, что селадонит и апофиллит часто встречаются совместно. Иногда в таких случаях структурные соотношения позволяют говорить об одновременном образовании этих минералов. Примером может быть строение отдельных участков цемента эоплейстоценовых ледниковых отложений, состоящих ИЗ "округлых" выделений апофиллита, погруженных в сине-зеленую массу селадонита. Распределение некоторых петрогенных элементов на этом участке цементирующего вещества показано на фиг. 5².

В сидеромелановых туфах, содержащих апофиллит, стекло полностью изме-

² Распределение петрогенных элементов здесь и в сидеромелановой тефре исследовалось М.А. Селезневой в лаборатории физических методов изучения минералов осадочных пород (ГИН АН СССР).


Фиг. 4. Характер взаимоотношения вторичных минералов, выполняющих пустоты в базальтах и сидеромелановых туфах

и сидеромелановых туфах 1 – базальты; 2 – сидеромелановое стекло; 3 – палагонит; 4 – смектиты; 5 – селадонит; 6–7 – цеолиты (6 – таблитчатые, 7 – игольчатые и веерные); 8 – гиролит; 9 – апофиллит; 10 – аморфная SiO₂ (а – пленки, 6 – глобули); 11 – халцедон; 12 – кварц (а – ленточные агрегаты, 6 – среднезернистые массы); 13 – кварц, крупнозернистые кристаллы

· ·	Крупные табли	тчатые кристаллы	Удлиненные кри-	Округлые же- лудеобразные кристаллы	
Компоненты	обр. 1	обр. 2	сталлы и вееро- образные сростки		
SiO,	l 46.532	48,755	l 44,76	49,585	
Al, O,	15,147	15,505	16,957	14,656	
MgO	Нет	Нет	0,023	0,290	
Fe, O,	0,01	**	0,049	0,129	
CaO	8,545	8,970	9,410	8,038	
Na, O	4,262	2,201	0,699	Нет	
K ₂ O	1,162	1,401	0,614	3,632	
Сумма	75,7	76,833	75,512	76,330	

Химический состав цеолитов цемента сидеромелановых туфов

нено и большей частью замещено смектитом с микроагрегатным двупреломлением. По краям обломков стекла и в газовых полостях смектит образует колломорфные, почкообразные и микроглобулярные оторочки, имеющие иногда крустификационную структуру и более высокое, чем основная масса, двупреломление. Здесь же некоторые участки обломков стекла замещены апофиллитом и цеолитами, но основная масса этих минералов, так же как и гиролит, сосредоточена в газовых полостях и в межзерновом пространстве, слагает секущие жилки (см. фиг. 4, б). По стенкам этих жилок новообразованных скоплений смектита нет, что свидетельствует о более позднем образовании цеолитов и апофиллита и об отсутствии прямой связи их появления с изменением стекла в данном объеме породы. Среди цеолитов в апофиллитсодержащих туфах можно выделить три морфологических типа кристаллов: 1) крупные, таблитчатой формы, 2) удлиненные и иногда образующие веерообразные сростки и 3) желудеобразные, с округлыми очертаниями и хорошо выраженной спайностью. Количественно преобладает первый тип. Согласно данным рентгеноспектрального микрозондирования, он состоит из Са-Na-цеолитов, содержащих также и калий. Второй морфологический тип представлен Са-цеолитами, а третий - Са-цеолитами с большим количеством калия (табл. 2). Результаты рентгеновского исследования структуры концентрата цеолитов, отобранных из цемента под микроскопом, свидетельствуют о присутствии только шабазита. Возможно, цеолиты другого вида содержатся в цементе туфов в очень небольшом количестве и не могут быть идентифицированы на полученной рентгенограмме.

Апофиллит чаще формируется на последних стадиях вторичного минералообразования, после гиролита и кремнистых минералов, иногда совместно с кальцитом. Типичное соотношение апофиллита с вторичными минералами в базальтах иллюстрируется зарисовкой по шлифу характера выделения вторичных минералов в трещинке, рассекающей лавовый поток (см. фиг. 4, *в*). В составе цеолитов здесь главную роль играет морденит.

В сидеромелановых гиалокластитах, содержащих гиролит, структурные взаимоотношения указывают на то, что процессы его формирования и замещения сидеромелана смектитом происходили приблизительно одновременно (см. фиг. 4, г). Последний здесь развит в основном по палагониту. Смектит, синтезированный из раствора, образует крустификационные каемки на стенках газовых полостей или заполняет их полностью. Гиролит в виде скоплений веерообразно расположенных кристаллов слагает крустификационные оторочки на поверхности обломков. Распределение петрогенных элементов в смектитах, заместивших палагонит, и в каемке гиролита, расположенной на поверх-



Фиг. 5. Распределение петрогенных элементов в селадонит-апофиллитовом цементе ледниковых отложений.



Фиг. 6. Распределение петрогенных элементов в порово-пленочном цементе сидеромелановой тефры. Условные обозначения см. на фиг. 4

ности обломка тефры, показано на фиг. 6. Хорошо видно полосу смектита на контакте с гиролитом, практически совершенно лишенную Са, и содержащий этот элемент участок стекла, удаленный от края обломка. Эти данные позволяют считать, что при образовании гиролита Са мог поступать из палагонитизирующегося сидеромелана или при замещении палагонита смектитом. При изучении сидеромелановой кластики установлено, что на одних участках породы одновременно с гиролитом образовались почкообразные скопления опала, а на других — аморфный кремнезем продолжал формироваться и после завершения роста кристаллов гиролита. Оставшееся межзерновое пространство заполнено цеолитами.

Согласно данным рентгеновского микрозондирования, в цементе измененной сидеромелановой кластики главную роль играет Са- и Na-цеолиты, образование которых, как и гиролита, могло быть связано с удалением из изменяющегося в первую очередь и в наибольшем количестве Са и Na. Кроме того, в небольшом количестве присутствуют Са-цеолиты, содержащие много калия. Последний скорее всего поступал в зону вторичного минералообразования с подземными водами, так как в свежем стекле его очень мало. Формирование опала в цементе сидеромелановой кластики могло быть связано с разрушением стекла.

Образование гиролита одновременно или после смектитов установлено также в лавах базальтов. Здесь в трещинах, рассекающих базальты, гиролит формировался практически одновременно с цеолитами (см. фиг. 4, ∂). Исключением является замещение гиролитом ломонтита, зафиксированное в платобазальтах мыса Герпир, Восточная Исландия (см. фиг. 4, e). Это явление отражает наложение низкотемпературной, регрессивной стадии метаморфизма, происшедшее, видимо, при подъеме толщи платобазальтов выше уровня ломонтитовой зоны, верхняя граница которой оценивается в 110 °C [7].

Приведенные в тексте и на зарисовках взаимоотношения вторичных минералов свидетельствуют о том, что формирование их может происходить двумя способами: псевдоморфным замещением компонентов исходных пород и при синтезе из растворов (или гелей) в открытых пространствах. При этом результирующее минеральное воплощение этих двух процессов бывает сходным, но количественные соотношения минералов резко отличаются (табл. 3). Главными продуктами псевдоморфного разложения сидеромелановых стекол являются палагонит и смектиты, по раскристаллизованным базальтам развиваются смектиты, цеолиты (преимущественно Са- и Са-Na-разности), кальцит, гиролит. В единичных случаях в хорошо проницаемых зонах отмечен селадонит, замещающий оливин, или пироксены. В открытых пространствах соотношения обратные; чем шире трещина или пора, тем больший объем ее занят апофиллитом, опалом, кальцитом, цеолитами (главным образом Na-K-разностями), при очень небольшом участии смектитов, селадонита и гиролита.

Возникает естественный вопрос, является ли подобный характер вторичной минерализации отражением изохимического процесса переработки исходной породы или для формирования перечисленных минеральных фаз требуется дополнительный привнос вещества. С целью решения этого вопроса был рассчитан баланс вещества для основных минеральных ассоциаций. Расчеты проводились по атомно-объемной системе пересчета, предложенной Ю.В. Казициным и В.А. Рудником [2]. Данная методика хороша тем, что она учитывает реальные процессы замещения, происходившие в породе при метасоматозе без изменения объема породы или отдельных ее компонентов. Эти расчеты показывают, что при условно принятых нами объемных весах сидеромеланового стекла раскристаллизованного базальта и ряда результирующих минералов возможно полное (объем на объем) преобразование сидеромелановой тефры в диоктаздрический смектит. При этом исходные компоненты породы не только достаточны для образования смектита, но и выносятся за пределы взятого для расчета объема (табл. 4, 5). Расчеты показывают, что количество Al, оставшегося в результате полной палагонитизации и (или) смектизации тефры, допускает образование и позволяет заполнить прилегающее поровое пространство того же объема либо триоктаздрическим смектитом (на 13%), либо ломонтитом или другим цеолитом (на 6%). Оставшийся после этого кремний дает возможность сформировать гиролит, а за счет резерва Са и Мд могут образоваться кальцит или доломит.

Несмотря на значительную условность проведенных расчетов, можно счи-

Таблица З

Минеральные парагенезы в апофиллит- и гиролитсодержащих метасоматитах

	Компон	ент исход-	Парагенезы вторич	ных минералов		
Исходная порода	нои пор	оды	по исходной матрице	в открытых простран- ствах		
Сидеромелановая тефра	Ст	екло	І Плгн+См2+См3+Цет; Кат; См3+Апф+Цет	I См₃+Гир+Оп+Цет+Кат; См₃; Гир→Цет→Кат→ → Апф		
Раскристаллизо- ванный базальт	Вкра- плен- ники	Оливин Плагио- клаз	См ; См + Ож; См; Гир; Цет; Кат			
	и мик- роли- ты	Магнетит	Ож	$\begin{array}{l} C_{M_2} \rightarrow C_{M_3} \rightarrow Uet; \\ \Pi_{OM} \rightarrow \Gamma_{HP}; \\ C_{M_3} \rightarrow C_{M_2} \rightarrow \Gamma_{HP} \rightarrow Uet \rightarrow \\ \rightarrow Kat; \\ Uet \rightarrow On \rightarrow Uet \rightarrow On \rightarrow An\phi \end{array}$		
		Пироксен	Не изменен			
Кислые туфы	Стекло		См; См + Кат; Апф; Апф + Кат; См→ → Апф + Цет	-		
Вулканогенно- осадочные отложе- ния	Обломк и минерал	и пород ов	` _	Апф + Цет + Сел; См ₃ + Гир + Цет		

Примечание. Ст – стекло; Плгн – палагонит; См, См₂, См₃ – соответственно смектит, то же диоктаэдрический, то же триоактаэдрический; Цет – цеолит; Кат – кальцит; Апф – апофиллит; Оп – опал; Ож – окислы железа; Гир – гиролит; Сел – селадонит; Лом – ломонтит. Знак "плюс" означает, что минералы в данной ассоциации формируются почти одновременно; стрелкой показана смена одного минерала другим в направлении от границы с породой к центральной части открытого пространства.

тать, что наблюдаемые нами реальные переходы стекла в палагонит и смектит, а также частичное или полное заполнение порового пространства вулканокластики смектитами, цеолитами, гиролитом, кальцитом, а иногда и доломитом могло произойти в основном без привноса основных компонентов, а только за счет высвобождения из изменяющейся тефры. При этом все перечисленные минералы могут образоваться близко одновременно в зависимости от условий, возникающих в ограниченном объеме стекла или порового пространства, но процессы смектитизации и палагонитизации стекла должны начаться первыми. Непременным условием такого образования комплекса вторичных минералов является малоподвижный или даже застойный характер подземных вод.

В идеализированной схеме разложение сидеромеланового стекла под действием слабо- или неминерализованной воды может привести к существованию трех связанных между собой постепенными переходами минеральных парагенезов: І палагонит – смектит (преимущественно диоктаэдрический); II смектит (диоктаэдрический) – смектит (триоктаэдрический) – Са, Са-Na, Na-цеолиты – гиролит³; III опалгидроокислы Fe – (при достаточном CO₂) кальцит и доломит. Этот парагенез связывает элементы, избыточные при образовании парагенеза II. В зависимости от условий II и III парагенезы могут совмещаться.

Очень быстрый и полный процесс преобразования тефры, протекающий при

³ Нужно отметить, что гиролит может являться равноправным членом и третьего парагенеза. Наблюдаются случаи замещения как гиролитом ломонтита, так и гиролита кальцигом.

· Базальтоиды и замещающие их минералы

	Раскристал-	Сидеромела-	Палагонит	Смен	тит	Ломонтит	Ш а базит	Апофиллит	Гиролит
Окислы	лизован - ный базальт	новая тефра ът		диоктаэдри- ческий	триоктаздри- ческий				
	1			Химически	Т — — — — — — — — — — — — — — — — — — —		Ι		
siO	46 89	AT 71	37 91	44 03	4 0 1û	48 33	47 76	51.03	54.68
SiO₂ TiO	1 40	175	2 12	1 03	1 59	0.08	-	0.08	-
110 ₂	14 25	1,75	18 84	10.20	11.46	20.44	16.96	0,58	1 04
	2.05	12.05*	19.77*	8 21*	14 17*	0.44	0.05	0,20	-
$F_{2}O_{3}$	2,03	15,05	10,77	- 0,41	14,17	0.07	- 0,05	0,13	_
MnO	0.18	0.21	0.27	0.17	0.29		_	-	_
MaQ	10.56	7.04	773	2 89	6.48	_	0.02	0.17	0.10
MgO CoO	10,50	12 22	2,75 A 50	2,09	476	15.07	9.14	25 51	32 64
	12,15	12,22	7 ,39	2,27	4,70	0.24	0.70	1.01	52,04
Na ₂ O	2,03	2,07	0,06	0,01	0,10	0,54	0,70	2 20	-
	0,20	0,27	0,13	0,03	0,30	0,19	0,01	3,39	-
$P_2 O_3$	0,09	0,29	0,33	0,13	0,19	-	-	-	-
$H.n.n./H_2 U^-$	0,06	-	20,13	20,93	19,09	1,92	-	0,08	-
H ₂ O [*]	-	-	-	-	-	10,99	-	10,0/	-
Сумма	99,63	100,60	101,50	98,99	99,27	100,27**	75,24	99,46**	88,46
Объемный вес	2,8	2,8	2,4	2,0	2,0	2,25	2,1	2,34	2,39
			Количест	во атомов в объ	еме породы, 10 00	00 A 3 * * *			
Si	131.55	133.10	77.65	89.14	80.94	108.96	94,18	120,30	130,94
Ti	4.67	3.67	3.78	2.83	2.50	0.13		0.14	_
A1	33.92	49.62	52.65	46.07	27.28	54.36	42.09	1.60	2,94
Fø	27.01	77 20	33 35	12 50	21,52	0.87	0.08	0.60	
Mn	0.43	0.47	053	0.28	0.49	-		-	
Μα	44 17	33.00	9.64	872	19 51	-	0.06	0.59	0.35
mg Ca	77,1/	29.75	11.65	4 92	10.70		20.61	64.46	83.78
Ca No	33,09	30,73	2 1 2	7,52	0.70	1 40	20,01	4 50	
1144	11,05	11,15	5,12	0,04	0,70	1,47	2,65	4,55	_
r.	0,72	U,/4	0,39	0,08	0,92	-	1,04	10,20	-

*Суммарное железо. •*СО₃ содержится в ломонтите (2,4%) и в апофиллите (0,01%). ***Для расчетов подобраны наиболее типичные примеры химического состава и значений плотности.

Элемент	Тефра → па- лагонит	Палагонит → →смектит [2]	Тефра → пала- гонит → смек- тит	Тефра →сме- ктит [2]	Раскристалли- зованный ба- зальт →СМ [3]
Si	-55.45	+11.49	-43.96	-43.96	-50.61
Ti	+ 0.11	- 0.97	-0.86	-0.84	-2.17
Al	+3.02	-6.58	-3.56	-3.55	-6.64
Fe	+5,96	-20.85	-14.89	-14,89	-5,49
Mn	+0,06	-0,25	-0,19	-0,19	+0,06
Mg	-23,36	-0,92	-24,28	-24,28	-24,66
Ca	-27,11	-6,73	-33,84	-33,83	-24,80
Na	-8,03	- 3,08	-11,11	-11,11	-10,35
К	-0,35	-0,31	-0,66	-0,52	+0,20

Примечание. Знак "минус" означает количество элемента, вынесенного в процессе замещения, знак "плюс" – количество элемента, которое должно быть дополнительно привнесено в зону реакции для образования замещающего минерала.

интенсивном взаимодействии воды с породой, влечет за собой не фиксацию избыточных компонентов в минералы, а их выход в раствор и перенос к "ловушкам", где концентрируются элементы, выделившиеся из значительно большего объема преобразованной породы. Такое обогащение минералообразующих растворов дает возможность для формирования IV – трещинного минерального парагенеза, характерными компонентами которого помимо перечисленных выше являются селадонит, апофиллит и калийсодержащие цеолиты. Минеральный состав этого парагенеза определяется составом и особенностями изменения физико-химических свойств раствора в условиях открытого трещинного пространства. Если мобилизация элементов происходит в основном за счет вмещающей породы в пределах ограниченного пространства, то возникающие минеральные ассоциации будут идентичны или близки парагенезам II и III. Если же перемещение растворенного вещества осуществляется на значительное расстояние, то трещинный парагенез будет резко отличаться. В частности, в исследованных нами трещинах и крупных порах широко развиты К- и К-Na-цеолиты, апофиллит и селадонит, для формирования которых явно недостаточно заимствованного из базальтов калия. Кроме того, для образования фторапофиллита необходимо наличие фтора. Вряд ли можно допустить, что F, содержащийся в апофиллите, мог поступать из вмещающих базальтов. Они слишком слабо изменены, и первичное содержание в них фтора очень невелико [1, 6]. Скорее следует ожидать поступления этого элемента с термальными водами из районов распространения кислых магматических тел [3]. Выше уже указывалось, что апофиллит в некоторых пунктах был встречен как раз там, где поблизости есть слои кислых лав, туфов или дайки микрогранитов. Приуроченность минералов с относительно высоким содержанием K, Al, Si, F к наиболее проницаемым зонам дает основание предположить, что пропитывающие породу минералообразующие растворы были обогащены этими элементами. Совместная фиксация К и F в апофиллите, по-видимому, свидетельство того, что эти два элемента переносятся раствором в наиболее рациональной форме в виде их комплексного соединения.

Среди наблюдавшихся нами естественных парагенезов не нашел своей полной реализации в составе вторичных минералов только Na, который выносится из сидеромелановой тефры при ее преобразовании в большем количестве, чем это нужно для образования отмеченных выше цеолитов (см. табл. 2, 4, 5). Видимо, подвижность Na в рассматриваемых условиях настолько велика, что он легко транспортируется и фиксируется уже в других зонах изменения, например в виде анальцима. Подтверждением интенсивной миграции Na с нагретыми водами может служить наличие в толще платобазальтов Исландии самостоятельной зоны цеолитизации, обогащенной анальцимом [8].

В заключение можно отметить, что согласно произведенным расчетам направленность преобразования раскристаллизованных базальтов принципиально та же, что и для сидеромелановой тефры (см. табл. 4, 5). Однако следует учесть, что при образовании вторичных минералов, замещающих базальт, большую роль играет первичная минеральная неоднородность состава последнего. В частности, минералы, развивающиеся по оливину, будут резко отличаться от таковых по плагиоклазам.

Итак, рассмотренные парагенетические ассоциации позволяют считать, что гиролит и апофиллит образовались в различных условиях и на разных стадиях наложенного процесса вторичного минералообразования. Оба минерала приурочены к зонам наибольшей проницаемости пород и возникли в результате взаимодействия базальтов или базальтовых стекол с нагретыми подземными водами. Формирование пиролита происходило раньше и тесно связано с изменением в раскристаллизованных базальтах плагиоклазов и сидеромеланового стекла в тефре и гиалокластитах. Расчеты показывают, что при низкотемпературном изменении сидеромелановой кластики выносится достаточное количество элементов для создания гиролита. Образование гиролита может быть связано с воздействием на породы малоподвижных, застойных подземных вод. Апофиллит формируется несколько позднее, на завершающей стадии низкотемпературного изменения пород. Его образование связано с поступлением с гидротермальными растворами в толщи низкощелочных базальтоидов ряда элементов и в первую очередь калия и фтора, заимствованных иногда далеко за пределами современного местоположения. Вероятным источником этих элементов могли быть кислые породы, встречающиеся на различных уровнях миоценплиоценовых платобазальтов, иногда в непосредственной близости от рассматриваемых местоположений апофиллита. Связь образования апофиллита с подземными водами, приносившими в толщи базальтоидов калий и кремний, часто подчеркивается совместным нахождением этого минерала с селадонитом, калийсодержащими цеолитами и кремнистыми минералами.

 Авторы считают своим долгом выразить благодарность Национальному исследовательскому совету Исландии за предоставленную возможность провести полевые геологические исследования, особенно хочется отметить содействие д-ра Х. Кристманнсдохтир, способствовавшее завершению этой работы.

Список литературы

- 1. Герасимовский В.И., Поляков А.И., Дурасова Н.А. и др. Испандия и срединно-океанический хребет // Геохимия. Л.: Наука, 1978. 184 с.
- 2. Казиции Ю.В., Рудник В.А. Руководство к расчету баланса вещества и внутренней энергии при формировании метасоматических пород. М.: Недра, 1968. 362 с.
- 3. Кононов В.И. Геохимия термальных вод областей современного вулканизма (рифтовых зон и островных дуг) // Тр. ГИН АН СССР. 1983. Вып. 379, 213 с.
- 4. Betz V. Zeolites from Iceland and the Faeroes // Mineralogical Record. 1981. V. 12. № 1. P. 5–26.
- 5. Dunn P.I., Wilson W.E. Nomenclature revisions in the apophyllite group: hydroapophyllite, apophyllite, fluorapophyllite // Mineralogical Record. 1978. V. 9. №2. P. 95-98.
- 6. Floyd P.A., Fuge R. Primary and secondary alkali and halogen element distribution in Iceland Research Drilling Project basalts from Eastern Iceland // J. Geophys. Res. 1982. V. 87. Nº B8.
- 7. Kristmannsdottir H., Tomasson J. Zeolite zones in geothermal areas in Iceland. Occurrence, Pro-
- perties, Use / Ed. L.B. Sand and F.A. Mumpton. Oxford and N.Y.: Pergamon Press, 1978. 8. Walker G.P.L. Zeolite zones and dyke, distribution in relation to the structure of the basalts in eastern Iceland // J. Geol. 1960. V. 68. P. 515-528.

Геологический институт АН СССР, Москва

Поступила в редакцию 26.XII.1988

> 115 5*

УДК 550.4:553.495:556.33

© 1989

Батулин С.Г.

О МЕТОДОЛОГИИ ИССЛЕДОВАНИЯ УРАНОНОСНОСТИ ПЛАСТОВОЙ ВОДЫ

Показано, что анализ поровых растворов, выделяемых из керна скважин колонкового бурения, открывает новые возможности для изучения гидрогеохимии урана и других элементов. Теоретической базой для истолкования обнаруживаемых неоднородностей распределения элемента в микрообъемах выделяемого раствора может служить учение о поверхностных явлениях в дисперсных системах, в котором рассматривается широкий спектр сил, определяющих состав раствора и его возможные изменения при извлечении из пористых сред.

В последнее время заметно повысился интерес геохимиков к изучению жидкой фазы в природных пористых средах на основе извлечения и анализа порового раствора. Все чаще сведения о составе поровых растворов публикуются в статьях по исследованию морских осадков и по проблеме рудообразования в осадочных породах. Опыт использования данных по поровым растворам при изучении экзогенных урановых месторождений пока невелик, и имеющиеся публикации свидетельствуют о наличии многих нерешенных вопросов как методического, так и методологического характера.

Методические сложности обусловлены тем, что при использовании керна возможно нарушение в ходе бурения исходных водно-физических свойств пород, изменение соотношения концентраций компонентов в твердой и жидкой фазах и т.п. Вопросы, связанные с контролем состояния керна, с опасностью его загрязнения технологическими примесями, неоднократно обсуждались в статьях по ураноносности поровых растворов. Участки с нарушенной текстурой в керне в большинстве случаев обнаруживаются визуально, а проникновение технологической жидкости контролируется аналитически [2].

Методологические проблемы возникают при отсутствии у исследователя четких представлений о спектре физических сил, действующих на растворитель и растворенные вещества в природной пористой среде и определяющих динамику взаимодействий в системе поровый раствор — порода. В немногочисленных публикациях по ураноносности поровых растворов преобладает традиционный подход к получаемой гидрогеохимической информации, сложившийся при изучении поведения урана в пластовых водах на основе опробования гидрогеологических скважин. При этом стремление исследователя направлено на поиск аналогии между информацией по поровым растворам керна и гидрогеологическим скважинам, хотя все, конечно, знают, что способ является частью истины в той же мере, что и результат.

Характерный пример в этом отношении — недавно опубликованная статья [13], в которой обнаруженная неоднородность содержания урана в поровом растворе, выделяемом дробными порциями из образцов сероцветных осадочных пород, объясняется предполагаемым окислением твердой фазы урана после помещения образца в прибор для извлечения раствора. Несомненно, наиболее сложные из методических вопросов связаны с нарушением состояния неустойчивых компонентов в поровом растворе и твердой фазе при подъеме керна и его обезвоживании. К сожалению, в статье [13] нет должного анализа даже тех работ, которые перечислены в библиографической ее части. Между тем накопленный опыт достаточно поучителен. Например, уже на раннем этапе использования информации по поровым растворам высказывалось мнение, что сульфатная сера в растворах из восстановленных пород появляется в результате окисления сульфидов при хранении образцов и в ходе их обезвоживания [7]. Однако при отжатии в бескислородной атмосфере из тех же отложений были получены аналогичные содержания сульфатов в растворе. Возникло предположение об электрохимическом окислении в условиях давления на образец, когда зерна различных минералов могут вступить в контакт [7].

Более вероятная причина подобных процессов при извлечении растворов - возникновение электрокинетических явлений, в том числе потенциала течения, с которым могут быть сопряжены окислительно-восстановительные реакции в капиллярах¹. Развитие электрокинетического потенциала в обычных условиях, принятых для отжатия растворов ручным прессом непосредственно после подъема керна, нами подтверждено специальным опытом. Для этого был использован модифицированный прибор П.А. Крюкова, небольшого размера, армированный пластмассой, что исключало электронную проводимость. В опыте наблюдалось изменение потенциала хлорселективного электрода, помещенного в прибор вместе с образцом породы, относительно наружного стандартного хлорсеребряного электрода, электролитически соединенного с пробой. В статических условиях потенциал ΔE между электродами составлял около 80 мВ и, очевидно, отвечал разности электрохимических активностей хлора у поверхностей электродов. Разность потенциалов систематически уменьшалась при резком увеличении давления на образец, сопровождавшимся вытеканием раствора, и восстанавливалась до прежнего уровня при прекращении отжатия. Данный опыт подтвердил возможность развития электрокинетических явлений при выделении растворов из осадочных пород в полевых условиях. Ранее это было показано на гелеобразных пастах [5]. Изменение потенциала в подобных опытах вызвано изменением при фильтрации количества избыточных ионов в диффузной части двойного электрического слоя. Для уменьшения влияния данного явления на раствор необходимо вести отжатие как можно медленнее, избегая как ударных нагрузок на образец, так и разуплотнения. Такой практики обычно придерживаются в модельных экспериментах при изучении системы поровый раствор – порода под равновесной нагрузкой.

Прямые данные о влиянии окисления пород в керне на ураноносность выделяемого раствора в литературе отсутствуют. Нет таких данных и в статье [13]. Известно лишь, что при наличии в породе урановых черней их кислородный коэффициент заметно увеличивается при продолжительном хранении керна после подъема (от нескольких часов до нескольких суток) [12]. Основной материал статьи представлен в виде графика, на котором содержания урана в отдельных порциях раствора, выделяемого из образцов, сопоставлены с временем, прошедшим с момента получения первой порции (в статье оно называется временем пребывания керна на поверхности земли). Несомненно, что при вссх способах выделения раствора вначале он поступает из более открытых и более крупных пор. Почему наиболее высокие содержания урана (по авторам - наиболее окисленные растворы) наблюдались к концу процесса, когда раствор поступает из более мелких и закрытых пор? Время, представленное на оси абсцисс графика, делится на два неравнозначных отрезка. Первый — время возможного окисления керна от его подъема до начала выделения раствора. Это время для всех исследованных образцов было практически одинаковым (не более 10-20 мин после извлечения керна из колонковой трубы). Оно обуслов. лено принятыми рекомендациями по массовому опробованию. Если окисление имело место, оно должно максимально проявиться на этом отрезке времени, этим временем и следовало варьировать в целенаправленном опыте.

¹ Данное явление используется в современном приборостроении.

Второй этап "пребывания на поверхности земли" — время от начала до конца выделения порового раствора, в течение которого и отобраны отдельные порции с возрастающим содержанием урана. Основываясь на собственном опыте, отметим, что внутренние стенки приборов для выделения раствора никогда не содержат наложенной ржавчины, что свидетельствовало бы об окислении сероцветных образцов в приборе. Лишь в местах выхода раствора из внутренней части прибора отмечаются следы сброса гидроокислов железа. Интенсификация окисления внутри прибора возможна только при нарушении режима отпрессовывания, т.е. при допущении разуплотнения камеры с образцом. Аналогичные условия герметизации образца соблюдаются при вытеснении растворов инертным газом. Единственной причиной окисления в этом варианте может быть примесь кислорода в газе-вытеснителе.

Говоря об окислении породы на первом этапе, следует иметь в виду, что аэрирование керна, находящегося под защитой глинистой рубашки в течение 10-20 мин до взятия образца, может вызвать не повышение окислительно-восстановительного потенциала среды после герметизации образца в приборе, а наоборот, его понижение. Такое явление достаточно характерно для биологически активных восстановительных сред. Впервые это было установлено Е.В. Анкудиновым [1] и затем неоднократно подтверждалось.

Для установления влияния атмосферного окисления на ураноносность порового раствора в образцах керна необходимо провести эксперимент с фиксацией задержки времени отбора образцов из керна, а не времени отжатия раствора в приборах, как это сделано в работе [13].

Явление, описанное в критикуемой работе как результат окисления урана, отмечено ранее для весьма разнообразных компонентов порового раствора, в том числе не участвующих в окислительно-восстановительных реакциях. К фактору окисления не могут быть сведены все случаи увеличения сульфатов по мере отжатия раствора, изменения содержаний хлора [7]. Наиболее вероятной причиной изменчивости этих анионов является обычно не учитываемая динамика адсорбщии и гидратации², ведущая к перераспределению форм подвижных компонентов в ходе удаления части воды. В частности, в одном из экспериментов рост содержаний магния в выделяемых растворах был связан со слабым закреплением этого катиона в составе сорбщионного комплекса [7]. Нельзя объяснить окислением при отжатии рост содержания в растворе НВО2, не участвующей в окислительно-восстановительных реакциях, и йодида [7, 10], наиболее вероятная причина изменчивости которого — десорбция йода. Что касается урана, то изменчивость его содержаний в последовательных порциях выделяемого раствора, идущая как в сторону увеличения, так и уменьшения, показана на природно окисленных образцах из зоны аэрации, сложенной древними корами выветривания [3, 4]. При этом обнаружено пространственное разделение проб с различной тенденцией изменения содержаний урана при отжатии раствора; в основе разделения лежат различия вертикального водообмена и сопутствующие геохимические явления в породах зоны аэрации.

Таким образом, не исключая в принципе возможность и влияние окисления, следует иметь в виду, что наиболее общей причиной изменчивости содержания растворенных компонентов в дробных фракциях порового раствора, отбираемых по мере обезвоживания образца, является перераспределение форм этих компонентов, в различной степени связанных с поверхностью твердой фазы, либо чувствительных к гидратации в растворе [15].

Есть основание говорить о влиянии преобладающего сорбента в образце на изменчивость концентраций урана в ходе выделения раствора. На фигуре сопоставлена ураноносность пород и поровых растворов керна по нескольким об-

² Мы не касаемся здесь гетерогенности раствора, обусловленной чеоднородной промытостью порового пространства в инфильтрационном цикле.



Содержание урана в поровых растворах (ордината) и общее содержание в пробах керна и современных осадках (абсцисс)

Фитурные скобки объединяют дублирующие образцы (I-III). Цифры у точек (1, 2, 3) – номера последовательных порций раствора из данного образца. Стрелками показаны существенные изменения в отжимаемых растворах. Палеогеновые отложения: 1 – пластовоокисленные породы; 2 – первично-сероцветные (а) и белесые (б) породы. Донные отложения современных водоемов аридной зоны [9]: 3 – аэрированные; 4 – в анаэробной обстановке (а – темно-серые, б – белесые)

разцам песчано-глинистых сероцветных пород палеогена, содержащих тонко рассеянный углистый детрит; две пробы взяты из зоны пластового окисления в тех же породах. Окисленные пески содержат крупные псевдоморфные выделения гётита вблизи обломка древесины. Пробы раствора отбирались раздельно для начального и конечного этапов обезвоживания образцов, в пределах усилий отжатия, обеспечиваемых ручным прессом (т.е. примерно до 4000 H).

Для сравнения на графике приведены аналогичные данные по современным континентальным осадкам из работы [9], в которой используются расчеты коэффициента распределения K_d, т.е. соотношения массовых количеств урана в твердой фазе осадка (сорбенте) и в растворе. Значения этих коэффициентов указаны на диагоналях графика. Фигура показывает, что по значениям K_d, полученным по первым порциям растворов, осадочные породы далеки от современных осадков. Но в расчете на последние порции, отжатые при наибольшем обезвоживании, значения K_d урана для окисленных пород снижаются, приближаясь к таковым для современных осадков, обогащенных гидроокислами железа. В свою очередь по одной из проб сероцветов наблюдалось заметное увеличение содержания урана в последней порции раствора, приводящее к значениям K_d , характерным для восстановленных современных илов. В остальных пробах наблюдавшиеся изменения концентраций урана в растворах не выходят за пределы погрешностей определения. Противоположность изменений ураноносности растворов, выделяемых из окисленных и восстановленных пород, обусловлена, по-видимому, различной плотностью распределения урана вблизи органических сорбентов и гидроокислов железа.

Определения содержаний урана, усредненных по суммарному объему раствора, полученному при непрерывном повышении отжимающего усилия от 100 (появление первых капель) до 4000 Н, имеются по нескольким пересечениям пластово-окислительной зональности на так называемых инфильтрационных месторождениях. Обнаружены отчетливые изменения ураноносности растворов в профиле зональности. В зоне пластового окисления по мере приближения к ее фронтальной части происходит увеличение содержаний урана в поровых растворах. В сероцветных породах при удалении от границы окисления содержание урана в поровых растворах в поровых растворах падает, однако наблюдается общирный орео́л повышенных содержаний. Этот факт несомненно имеет поисковое значение, но требует уточнения, поскольку в случае безрудного выклинивания зоны пластового окисления породы с фоновыми содержаниями урана местами также характеризуются повышенными значениями его в поровых растворах.

Разделение объема извлекаемых растворов на отдельные порции – широко распространенный исследовательский прием, направленный на познание равновесия и природы связывания подвижных компонентов в системе вода – порода. Его использование углубит представления о геохимии урана в эпигенетических процессах. Однако в статье [13] ему придается иное значение. В связи с этим обратимся вновь к материалам этой статьи, представленным на графике "концентрация – время". Полученные в анализе, нарастающие по мере отжатия, содержания урана в растворах экстраполируются прямыми линиями на ось концентраций, пересекающуюся с абсциссой (временем) в точке $\tau = 1$ мин.

Не будем обсуждать правомерность линейной экстраполяции результата двух сопряженных во времени, предполагаемых процессов - окисления вещества породы (в которой находится несколько восстановленных фаз с различной кинетикой окисления) и процесса растворения урана. На сей счет в статье также нет никаких соображений. Остановимся лиць на способе построения графика. При указанной точке пересечения осей (т = 1 мин) линии экстраполяции пересекаются с ординатой в интервале содержаний 0,5-5 мкг/л, вполне соответствующих тем, что наблюдаются при опробовании гидрогеологических скважин в поле сероцветных пород. Это и есть, по мнению авторов статьи, исходные содержания урана в неокисленных поровых растворах. Формально ничто не мешает отнести пересечение с абсциссой на порядок влево ($\tau = 0,1$ мин), но тогда "исходные" содержания снизились бы до 0,05-0,5 мкг/л и пришлось бы вновь искать причину отличия поровых растворов от воды гидрогеологических скважин. Методика и смысл подобных операций, обусловленных идеализацией традиционных способов получения гидрогеохимической информации, нуждаются в серьезном обосновании.

Отождествление воды гидрогеологических скважин по ее составу с пластовой водой — распространенная привычка. Она не представляет серьезной опасности при таких работах, как гидрогеохимическая съемка на площадях развития пластовых вод или оценка ресурсов водоснабжения, хотя и в этих случаях полезно сознавать, что до 40% воды в зоне влияния скважин часто заключено в так называемом непроточном объеме порового пространства, а на фильтрах водозаборных сооружений в ходе их эксплуатации образуется оригинальный парагенезис минеральных новообразований, обусловленный смешением элементарных струй несходного состава и резким перепадом давлений в прифильтровой зоне [18]. На опасность идеализации результатов опробования гидрогеологических скважин при детальных гидрогеохимических исследованиях впервые указал Б.Г. Самсонов, отметив, что скважины лишь приближенно воспроизводят закономерность распределения элемента-индикатора в разрезе водоносного горизонта вследствие перепада скоростей [16]. В связи с этим использование данных по одиночным гидрогеологическим скважинам в обычном варианте их опробования становится малоинформативным при оценке гидрогеохимических аномалий и решении вопросов гидрогенного рудообразования. Осознание непредставительности такой информации привело к новому принципу использования гидрогеологических скважин как объектов гидрогеохимического опробования, заключающемуся во внесении контролируемого гидродинами-

١

ческого возмущения в зону влияния скважины и прослеживания гидрогеохимического отклика системы вода – порода на это возмущение [8].

По нашему убеждению, результаты ступенчатого отжатия растворов могут и должны служить ключом не к "исходной концентрации" урана в пластовой воде, а к познанию связи растворенного урана с другими его формами в породе. Корректная интерпретация наблюдаемой неоднородности порового раствора наступит тогда, когда по оси абсцисс будет откладываться не время, а различных водно-физических и геохимических характеристик, изменения фиксируемые в лабораторных условиях, как это делается в физико-химическом грунтоведении [11]. В таких экспериментах остаточную влажность образца (или соответствующее равновесное давление) сопоставляют, например, со степенью диссоциации адсорбированных ионов и с их концентрацией в отжатом растворе. Точки излома получаемых кривых соответствуют смене энергетически различных форм связи воды и растворенных ионов с поверхностью твердой фазы [6]. На такой основе, в частности, удовлетворительно объясняется природа широко известного экспериментального факта – опреснения поровых растворов, последовательно выделяемых из глин при их уплотнении, а это позволяет предполагать, что при естественном литостатическом уплотнении осадочных толщ слабоминерализованные растворы в глинах могут быть равновесны с более минерализованными растворами в песчаных породах.

Поведение микрокомпонентов в процессах обезвоживания естественно уплотненных пород изучено совершенно недостаточно. Можно предполагать, что в основе изменчивости их концентраций в эксперименте лежит уменьшение (при влажностях меньше 20–40%) толщины пристенных слоев воды, увеличивающее градиент диффузии микрокомпонентов в движущийся раствор.

Эмпирические данные о высоких содержаниях рудных элементов в поровых растворах осадочных толщ продолжают накапливаться [14]. В то же время использование поровых растворов в качестве объекта опробования при поисках тормозится не только техническими трудностями, но и некорректным обращением части специалистов с понятийным аппаратом, сложившимся в данной предметной области. Нередко о связанной воде говорят вообще без уточнения какого-либо ее свойства, позволяющего определить ее наличие в породе или осалке и соотнести с какими-либо силами связи. С другой стороны, такие свойства связанной воды, как пониженная растворяющая способность, повышенная плотность, изменение рН, температуры замерзания, вязкости и др. в некоторых гидрогеохимических работах излагаются как свойства обособленного физического тела, хотя специалисты, изучающие эти свойства, не забывают подчеркнуть условность их отнесения к воде как таковой. Например, основу растворяющей способности составляет гидратация ионов, и это свойство никуда не исчезает в поровом растворе, просто часть энергии гидратации расходуется на взаимодействие с поверхностью гидрофильных минералов. Свойства воды, часть которой в пористом теле мы по тому или иному признаку называем связанной (но которая молекулярно неразрывна в широком диапазоне общей влажности), обусловлены единым процессом гидратации поверхности минералов и адсорбированных ионов, с одной стороны, и взаимодействием последних с поровым раствором – с другой [17].

Сказанное есть по существу геохимическое определение порового раствора. В нем подчеркнута взаимосвязь и взаимодействие всех компонентов в поровом пространстве. Попытки вывести определение порового раствора из понятий: "гравитационно-подвижная вода", "капиллярно связанная вода" и т.п. могут привести только к путанице, поскольку эти понятия возникли при характерном для гидрогеологии системном подходе и не соответствуют детальности исследований, необходимой в нашем случае. К тому же часть этих терминов перенесена с движущих сил на движущееся тело.

При изучении керна достаточно знать, что из образцов извлекается капилляр-

но связанная вода, но при этом в соответствии со сказанным возможно влияние обезвоживания на равновесие более связанных слоев воды с гидратированной поверхностью, что не может не отразиться на составе выделенного раствора и его однородности.

Добавим, что нет смысла противопоставлять по подвижности капиллярно связанную воду гравитационной в пределах образца [13], так как в подвижности воды в гравитационном поле легко убедиться: добавив на верхний срез образца керна несколько капель воды, снизу получим поровый раствор, а увеличив ускорение силы тяжести в лаборатории, часть порового раствора также можно выделить из керна. Из этого примера ясно, что различная природа гидростатического равновесия в изолированном образце и водоносной толще не может быть основанием для разделения воды в пористом образце и пласте на физически разные категории.

* *

Для того чтобы дискуссия в рассматриваемой нами предметной области была плодотворной, необходимо договориться хотя бы о предмете исследования. Поэтому в заключение предлагаем:

1. Полагая геохимическую сущность порового раствора ясной из вышеизложенного, в качестве объекта опробования называть этим термином (без дополнения) растворы, получаемые из образцов пород с поровой проницаемостью, при условии максимально возможного сохранения природных водно-физических и геохимических свойств в образцах до выделения фиксированного объема раствора.

2. Считать выражения поровый раствор пласта и пластовая вода синонимами, а выражения пластовая вода и вода гидрогеологической скважины в части химического состава тождественными не считать.

3. В качестве теоретической базы совершенствования работ по изучению поровых растворов признать учение о поверхностных явлениях в дисперсных системах, поскольку в этой дисциплине рассматривается весь спектр физических сил, определяющих состав растворов и его возможные изменения при извлечении из пористых сред. Только при условии сочетания исследований на этой базе с традиционным термодинамическим подходом возможно корректное использование ураноносности растворов из керна.

Список литературы

- 1. Анкудинов Е.В. Природа низких отрицательных значений Еh в пластовых водах западных районов Средней Азии // Бюл. МОИП. Отд. геол. 1969. Т. 44 (6). С. 102–112.
- 2. Батулин С.Г. Выделение и исследование поровых растворов осадочных пород и кор выветривания // Методы изучения урановых месторождений в осадочных и метаморфических толщах. М.: Недра, 1985. С. 268-271.
- 3. Батулин С.Г. Ландшафтно-геохимические факторы образования месторождений // Гидрогенные месторождения урана. М.: Атомиздат, 1980. С. 31-42.
- 4. Батулин С.Г. Условия образования урановых аномалий в аридных областях по данным изучения поровых растворов // Очерки геохимии отдельных элементов. М.: Наука, 1973. С. 176–188.
- Жучкова А.А., Крюков П.А. Электрохимические явления, связанные с выделением растворов из гелей // Поровые растворы и методы их изучения. Минск: Наука и техника, 1968. С. 127–132.
- 6. Злочевская Р.И. Связанная вода в глинистых грунтах. М.: Изд-во МГУ, 1969. 175 с.
- 7. Казинцев Е.А. Поровые растворы майкопской толщи Восточного Предкавказья и мстодика отжима поровых вод при высоких температурах // Поровые растворы и мстоды их изучения. Минск: Наука и техника, 1968. С. 178–190.
- 8. Колотов Б.А., Крайнов С.Р., Рубейкин В.З. и др. Основы гидрогсохимических поисков рудных месторождений. М.: Недра, 1983. 199 с.
- 9. Коченов А.В., Расулова С.Д. Факторы, контролирующие распределение урана между водной фазой и донными осадками в различных природных условиях // Поиски урановых месторождений в условиях горной тайги. М.: Атомиздат, 1971. С. 12–22.

- 10. Красинцева В.В., Корунова В.В. Влияние давления и температуры на состав выделяюшегося раствора при отжимании ила // Поровые растворы и методы их изучения. Минск: Наука и техника, 1968. С. 191–204.
- 11. Кульчицкий Л.И., Усьяров О.Г. Физико-химические основы формирования свойств глинистых пород. М.: Недра, 1981. 178 с.
- 12. Лисицин А.К. Гидрогеохимия рудообразования. М.: Недра, 1975. 248 с.
- 13. Лисицин А.К., Киреев А.М., Шулик Л.С. Ураноносность поровых растворов в пластовых условиях и в пробах, отобранных на анализ // Литология и полез. ископаемые. 1987. № 5. С. 137-143.
- 14. Матвеева Л.И. Поровые растворы месторождений полезных ископаемых. Минск: Наука и техника, 1986. 149 с.
- 15. Розанова И.М. Методика изучения поровых растворов // Поровые растворы и методы их изучения. Минск: Наука и техника, 1968. С. 158–166.
- 16. Самсонов Б.Г., Самсонова Л.М. Оценка достоверности гидрохимических построений // Экспресс-информация ВИЭМС. Сер. гидрогеол. и ниж. геол. 1973. № 7. С. 7-20.
- 17. Сергеев Е.М., Злочевская Р.И., Зиангиров Р.С. и др. Связанная вода и прочность глин // Вестн. МГУ. Геология. 1968. № 3.
- 18. Barnes J., Clarke F.E. Chemical properties of ground water and their corrosion and encrustation effects on wells // US Geol. Surv. Prof. Paper. 1969. V. 498-D.

ИГЕМ АН СССР, Москва

Поступила в редакцию 18.ХІ.1988

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 552.124.4:551.736 (470.13) © 1989

Флёров Г.М.

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ИЗМЕНЕНИЯ РАЗНОФАЦИАЛЬНЫХ КОНКРЕЦИОННЫХ КОМПЛЕКСОВ ПЕРМСКИХ ОТЛОЖЕНИЙ ПЕЧОРСКОГО БАССЕЙНА

Цель данной статьи – разработка методики применения данных количественного содержания конкреций для палеогеографических реконструкций и корреляции пермских отложений бассейна, а также систематизации их по Печорскому угольному бассейну. В литературе, посвященной конкреционным образованиям Печорского угольного бассейна, детально изучены и описаны практически все типы конкреционных образований, встречающихся в пределах бассейна, а также достаточно полно отражена связь отдельных комплексов конкреций с определенными стадиями зволюции бассейна [5]. В то же время еще недостаточно изучена динамика их развития во времени и в пространстве.

В настоящей работе автор рассматривает эволюцию конкреционных комплексов рудницкой и интинской свит [1], относящихся к верхам нижнего и низам верхнего отделов пермской системы в связи с изменением палеогеографической обстановки в районе исследований, и анализирует существующие связи между конкреционными комплексами бассейна.

Как известно из работ А.В. Македонова и др. [2-4], образование конкреционных типов связано с определенным сочетанием фациальных, геохимических и тектонических условий осадконакопления.



Фиг. 1. Схема Воркутского района с профилем скважин

Зависимость состава седиментационных и раннедиагенетических конкреций от палеогеографических условий образования

Конкреционные комплексы	Палеогеографические условия образования				
Сидеритовые (С)	Малоподвижно-опресненно-лагунные с гумидным климатом				
Глинисто-сидеритовые (ГС)	Сильно-опресненно-лагунные с гумидным климатом				
Анкерит-сидеритовые (АС)	Лагунные, опресненно-лагунные с гумидным климатом				
Песчано-сидеритовые (ПС)	Лагунные, опресненно-барово-лагунные с гумидным климатом				
Аргиллит-глинисто-извест- ково-анкеритовые (АГИА)	Лагунные с доступом морской воды, малоподвижные				
Песчано-известково-сидерито-	Барово-лагунные, неравномерно опресненные с гу-				
вые (ПИС)	мидным климатом				
Известково-сиперитовые	Лагунные с неравномерным доступом морской воды				
(ИС)					
Анкеритовые (А)	Лагунные с доступом морской воды				
Песчано-анкеритовые (ПА)	Баровые, барово-лагунные с доступом морской воды				
Песчано-известково-анкери-	Баровые, барово-морские со слабогумидным				
товые (ПИА)	климатом				
Песчано-известковистые (ПИ)	Барово-морские (волноприбойные) с семигумид-				
	ным или слабогумидным климатом				
Известковистые (И)	Морские, барово-морские с семигумидным клима- том				

Примечание. Таблица составлена совместно с А.В. Македоновым.

Следует отметить, что речь идет о седиментационных и раннедиагенетических конкрециях, так как именно они имеют непосредственную связь с фациальными условиями седиментогенеза через состав иловых и грунтовых растворов. В терригенных угленосных формациях около 90% всех конкреционных образований составляют именно эти типы [6], поэтому во вмещающих их отложениях метод конкреционного анализа наиболее эффективен. На основании количественных подсчетов различных типов конкреций в детально описанных местными геологами (В.С. Енокян, В.Г. Варневский, А.А. Турышев, А.В. Македонов и др.) колонках скважин автор построил графики конкрециеносности, которые наглядно отражают изменчивость седиментационных и раннедиагенетических комплексов в рудницкое и интинское время в нормальном разрезе и по латерали — от центра Воркутской мульды до баровых фаций западного борта гряды Чернышова. Для исследований были выбраны -скважины: СДК-75 на западном борту гряды Чернышова, ВК-1326, ВК-1260, ВК-1320, ВК-1243, ВК-1338, объединенные ранее в единый профиль в фондовых работах А.Д. Петровского и А.В. Македонова, и скважины К-1005, К-500 и К-590, находящиеся в Воркутской мульде (фиг. 1). При выборе скважин учитывали полноту разреза, вскрываемого ими, кондиционный выход керна, полноту описания конкреционных комплексов и нормальное содержание их для отложений района скважины (что проверялось на близких к изучаемым разрезах).

В выбранных скважинах подсчитывали процентное содержание различных комплексов конкреций и различных групп органических остатков по разрезам названных свит. На графиках конкрециеносности (фиг. 2), построенных отдельно для каждой из свит, на оси абсцисс показано расположение скважин с запада на восток и расстояние между ними, а на оси ординат – процентное содержание различных конкреционных комплексов. Кроме того, ниже, под номенклатурами скважин, нанесены процентные содержания групп фауны и представлен схематический фациальный профиль района исследований. В рудницкое время преобладают известково-анкеритовые и песчано-известково-анкеритовые конкреции, при заметном содержании также сидеритовой составляющей (см. фиг. 2, а), свидетельствующей о пониженной гидродинамике палеобассейна [5]. Положительный пик содержания сидерита в составе конкреций наблюдается в скв. ВК-1320. К западу от нее содержание FeCO₄ сокращается, а в скв. СДК-75 он не отмечается вовсе. В том же направлении и в том же временном интервале растет кальцитовая составляющая песчано-известковистых конкреций. Судя по составу конкреционных комплексов, в скв. СДК-75 и во всем профиле вскрываемые ею отложения формировались в барово-морских обстановках, что подтверждается литологией пород и составом фаунистических остатков (95% морских форм Concrinella cf. Konickianus Keus, Crinoidea, Pelecypoda (Pleutomyidae)). Можно ут-





Фиг. 2. Графики процентного распределения комплексов конкреций, соотношение групп фауны и схематические фациальные профили рудницкой (а) и интинской (б) свит

1-6 – конкреционные комплексы (1 – сидеритовые, 2 – анкеритовые и анкерит-сидеритовые, 3 – известково-сидеритовые, 4 – песчано-известковисто-анкеритовые, песчано-известковисто-анкеритовые, 5 – мергелистые, 6 – алевро-глинисто-известково-анкеритовые); 7 – фауна (а – морская, б – солоноватоводная, в – пресноводная). Фации: БМ – барово-морские, Б – баровые, Л – лагунные, Д – дельтовые

Количественное содержание конкреций в скважинах Печорского бассейна (рудницкая свита)

Конкре- ционные комп- лексы	Номера скважин											
	СДК-75	BK-1326	BK-1260	BK-1320	BK-1243	BK-1338	K-1005	K-500, K-590	ВК-1071			
с	-	1	8	37	5	15	3	4	I 4			
AC	_	3	3	8	6	15	10	8	8			
ИС	_	1	1	12	-	25	8	2	-			
ПС	_	-	-	-	-	-	-	-	_			
ГС	_	-	_	_	-	-	-	-	-			
пи	8	-	-	_	3	_	-	_	_			
ПИА	-	1	6	17	6	5	2	3	4			
ИА	_	7	5	17	2	15	6	7	3			
АГИА	1	4	4	-	3	21	3	-	-			
М	2	-	2	-	-	-	-	-	-			
Α	-	-	2	12	3	-	-	3	_			
ПА	-	-	-	-	-	-	-	-	_			

Конкре- ционные комплек- сы	Номера скважин											
	K-1008	BK-1158	XK-806	К-1160	УК-75	УК-73	УК-41	УК-23	УК-253			
с	3	12	4	1	1 36	42	26	ו 7	42			
AC	1	3	1	6	33	30	81	11	12			
ИС	2	-	— .	2	5	2	23	19	-			
ПС	_	-		2	-	-	-	-	_			
ГС	-	_	-	2	-	-	-	-	_			
ПИ	-	-	-	-	-	~	-	-	1			
ПИА	1	3	2	14	-	-	-	-	3			
ИА	7	9	5	` 20	19	21	24	31	16			
АГИА	-	-		3	5	4	3	4	3			
М	-	_	-	-	-	-	_	_	-			
Α	1	7	2	2	-	6	35	66	7			
ПА	-	2	3	9	9	6	7	11	-			

Примечание. ИА - известково-викеритовый, М - мергелистый.

верждать, что отложения, вскрытые этой скважиной, примыкали к баровой отмели (70% песчано-известковистых конкреций), сильно расчлененной и представляющей собой скорее всего островную гряду, прорезанную широкими проливами. Доминирующими типами конкреций по всему профилю остаются известково-анкеритовые и песчано-известково-анкери товые разности, однако в восточном направлении растет процент сидеритовых конкреций. Вероятно, в рудницкое время палеолагуна имела устойчивую связь с открытым морем. Эти выводы подтверждаются составом органических остатков, встречающихся в отложениях рудницкой свиты, и литологическим составом пород. Наблюдаемый положительный пик сидеритизации в районе скв. ВК-1320 объясняется сравнительно спабой гидродинамикой местной среды осадконакопления, а следовательно, более застойными условиями седиментогенеза, что может быть объяснено многими факторами (например, особенностями гидрологического режима палеолагуны или специфической расчлененностью палеобара, табл. 1).

В интинское время в формировавшихся отложениях уже резко преобладают сидеритовые конкреции, повышенный фон которых наблюдается во всех скважинах района. При этом положительный пик их содержания сдвинут в район скв. ВК-1260. Здесь же, в интинской свите, резко преобладают пресноводные фаунистические остатки и флора

Количественное содержание конкреции в скважина	Количественное	содержание	конкреций в	скважинах
---	----------------	------------	-------------	-----------

Конкрецион- ные комп- лексы	Номера скважин											
	СДК- 75	ВК- 1326	ВК- 1260	ВК- 1320	ВК- 1243	ВК- 1338	К- 1005	K-500, K-590	к- 1007	ВК- 1071		
С	r 5	1 23	i ģ	58	41	42	1	17	99	95		
ÂC	8	15	3	8	25	4	24	24	24	26		
A-AC	_	2	_	_	_	_	_	-	_	_		
ИС	2	11	-	4	4	9	15	3	9	3		
ПИС	_	_	_	_	_	_	_	_	1	1		
ПС	-	-	-	3	-	_	-	_	3	_		
ГС	-	-	-	-	_	-	_	8	-	_		
МИС	-	1	_	-	_	-	_	- \	-	_		
пи	_	1		_	-	1	_	_	_	-		
ПИА	2	5	-	3	_	-	4	5	12	9		
ИА	4	5	_	12	9	2	8	18	2	2		
АГИА	1	3	_	_	1	2	6	3	4	3		
АГИС	3	1	-	-	_	1	4	-	-	1		
Α	6	-	_	3	13	_	3	18	2	5		
И	2	-	-	_	-	_	_		_	-		
ПА	_	-	-	_	1	-	_	2	_	1		
АД	-	-	-	-	-	-	-	2	-	_		

Примечание. МИС – мергелисто-известково-сидеритовый, ИА – известково-анкеритовый, АГИС – аргиллит-глинисто-известково-сидеритовый, АД – анкерит-доломитовый; Н.р. ЦВМ –

(Antrocostidae sp. ind., Aviculopecten sp. ind., Pecopteris sp. ind. и т.д., см. фиг. 2, σ)¹. По отношению к рудницкому времени все локальные обстановки осадконакопления (микрофации) смещены в западном направлении, что отчетливо наблюдается на графиках конкрециеносности (эффект скольжения фации в пространстве и времени в процессе общей регрессии моря).

Подведя итог по данным конкреционного анализа в рассматриваемых отложениях, а также по анализу состава органических остатков в изученном профиле, автор пришел к выводу, что преобладание сидеритовой составляющей на протяжении всего интинского времени обусловлено более слабой связью с открытым морским бассейном по сравнению с рудницким временем, а также более мелководными и застойными обстановками осадконакопления. Интинский палеобар представлял собой уже сплошную гряду островов с мелкими и узкими проливами, связь с морем резко сократилась. Баровые и барово-лагунные фации этого времени наиболее характерны для отложений, вскрытых скв. СДК-75, где наблюдается повышенное содержание известково-анкеритовых и песчано-известково-анкеритовых комплексов. Содержание кальцитового компонента в конкрециях достигает здесь 33,4%. В составе органических остатков преобладают пресноводные и лагунные формы.

На рассмотренных примерах показаны возможности реконструкции палеогеографических обстановок и динамики их развития путем анализа графических изображений конкрециеносности отложений. Сделанные выводы в целом подтверждаются и содержанием палеогеографических карт района, составленных с применением традиционных методов. Проведена также корреляция разрезов интинской свиты Воркутского района. Сравнивались графики конкрециеносности скважин, с одной стороны, К-1007 и К-1008 и, с другой – К-500 и К-590, расположенных примерно на одной изопахите и имеющих представительные конкреционные определения. По предположению автора, в сравниваемых разрезах существовали сходчые фациальные условия седиментогенеза, что полностью подтверждается данными подсчета всех типов конкреций в скв. К-1007 и К-1008. Расхождение данных по этим скважинам и скважинам профиля не превышает 0,5-1,5%.

Приведенные сведения позволяют автору предложить графики конкрециеносности для латеральной фациальной корреляции отложений, содержащих достаточный набор конкреционных комплексов.

Кроме того, были исследованы 43 разреза перечисленных выше свит за пределами основного профиля и составлены таблицы содержания различных комплексов конкреций в этих скважинах (табл. 2 и 3). Анализируя полученные данные, автор пришел к выводу

¹ Фауна определена Е.В. Чугуновой, флора – Х.Р. Домбровской.

К∙ 1160	ХК- 806	BK- 1158	К- 1008	УК- 16	УК- 55	ВК- 1249	УК- 23	К- 1004	УК- 105	BK- 1322	К- 508	Н.р ЦВМ	УК-78, УК-92
		1	1		1		1	1	67	45	1 119	1	1 226
38	17	116	157	73	170	71	104	193	33	45	110	1//	230
15	3	30	27	9	41	10	20	13	18	26	4	18	75
10	-	-	4	-	-	-	-	<u> </u>	1		-	-	2
3	1	11	_	41	28	2	13	5	3	2	-	5	18
1	_	4	-	_	-	1	_		-	-	-	-	-
2	-	_	6	1	_	1	-	-	2	3	-	-	-
_	_	_	3	_	_	_	8	3	-	-			6
_	_	_	_	_	-	_	_	_	-	-	-	-	-
-	-	-	-	_	-	-	-	-	-	-	-	-	-
4	7	8	21	_		2	8	_	9	8	-	-	12
-	7	14	8	-	8	1	1	2	-	1	-	12	4
5	3	-	13	6	8	2	4	4	_	1	3	11	-
_	_	_	2	_	_	1	1	2	-		-	_	-
4	10	18		6	10	1	3	-	-	3	3	8	~
	_	-	-	-	_		_	_	-	-	_	-	-
20	1	_	3	10	5	-	3	1	3	3	4	6	6
-	_	_	-	_	-	_	_	_	_	2	-	_	-
										_			

нормальный разрез Центра Воркутской мульды.

о необходимости разделения конкреционных комплексов района на комплексы I, II, III и IV порядков. В основу этого разделения положена встречаемость определенных типов конкреций в разрезах (скважинах) района. Комплексы I порядка встречаются во всех разрезах Воркутского надгоризонта в исследуемом районе (100% встречаемости) - это сидеритовые и анкерит-сидеритовые типы; II порядка (интинская свита) встречаются более чем в 50% разрезов: известково-анкеритовые, песчано-известково-анкеритовые, аргиллит-глинисто-известково-анкеритовые, анкеритовые, анкеритовые и песчано-анкеритовые; ІІІ порядка встречаются менее чем в 50% разрезов – здесь следует разделять характерные комплексы для каждой из свит: интинская свита – аргиллит-анкерит-сидеритовые, песчано-известково-сидеритовые, песчано-сидеритовые, глинисто-сидеритовые; рудницкая свита – песчано-анкеритовые, песчано-известковистые; IV порядка (единичные находки) – интинская свита: анкерит-доломитовые, песчано-известковистые, мергелисто-известковосидеритовые; рудницкая свита: песчано-сидеритовые и глинисто-сидеритовые. Комплексы І и ІІ порядков свидетельствуют об общей палеогеографической обстановке седиментогенеза в данном районе, в исследуемом временном интервале. Комплексы III порядка характеризуют обстановку осадконакопления во временном интервале до свит. Комплекс IV порядка показывает отличие палеогеографических условий образования отложений района скважины (разреза) от условий образования отложений, вскрытых соседними разрезами (скважинами). Кроме того, из данного разделения видно, что наиболее встречаемые комплексы конкреций расположены не локально, а имеют относительно большой временной интервал распространения, также можно проследить тенденцию изменения палеогеографических условий по переходу отдельных комплексов конкреций из порядка в порядок в нормальном разрезе. Например, тип ПА для интинской свиты II порядка, а для рудницкой III; типы ПС и ГС для интинской свиты III порядка, а для рудницкой – IV.

Заключительным этапом этой работы были исследования по изменчивости различных конкреционных комплексов в разрезах друг относительно друга, для чего были вычислены коэффициенты парной корреляции всех комплексов конкреций, встречающихся в интинской и рудницкой свитах района. Значимые коэффициенты парной корреляции (*KK*) с вероятностью более 98% получились у:

1-й группы С \leftrightarrow ГС (*KK* 0,55); С \leftrightarrow AC (*KK* 0,65); ИС \leftrightarrow AC (*KK* 0,59); 2-й группы А \leftrightarrow ИА (*KK* 0,72); ПА \leftrightarrow А AC (*KK* 0,77); ИА \leftrightarrow AC (*KK* 0,54); ИА \leftrightarrow ПА (*KK* 0,68); 3-й группы ИА \leftrightarrow ИС (*KK* 0,60); 4-й группы ИА \leftrightarrow C (*KK* 0,58); ПИА \leftrightarrow ПС (*KK* 0,64).

У первых трех групп связь в изменчивости по площади обусловлена, по мнению автора, присутствием одинакового компонента в составе конкреций: в первой группе сидерита, во второй – анкерита, в третьей – кальцита. Исключением является четвертая группа, где имеются связи между кальцит-анкеритом и сидеритом. Эти связи прослеживаются в двух парах, следовательно, случайный характер их практически исключается. Также высоки коэффициенты парной корреляции, что характеризует достаточную устойчивость этих связей на площади. Анализируя колонки исследуемых буровых скважин, автор пришел к выводу о том, что связь между кальцит-анкеритом и сидеритом обнаруживается из-за сравнительно большого временного интервала свиты, в котором высчитывались коэффициенты парной корреляции, так как сидеритовые и известково-анкеритовые конкреции в разрезе характеризуют пики регрессивных и трансгрессивных циклов. Вверх по разрезу регрессивные циклы все более преобладают над трансгрессивными, и также вверх по разрезу, из рудницкой свиты в интинскую, падает коэффициент парной корреляции данных типов конкреций. Следовательно, связь между данными циклами может быть качественно выражена коэффициентом парной корреляции этих типов конкреций. Из приведенных данных также видно, что основными связеобразующими элементами в составе конкреший Печорского угольного бассейна являются анкерит, сидерит и кальцит.

Список литературы

- 1. Геологическая карта СССР. М-б 1:1 000 000. Лист 0-40-41 с объяснительной запиской. Л.: Недра, 1977. 170 с.
- 2. Зарицкий П.В. Химико-минеральный состав конкреций и связь их с составом и условиями образования вмещающих и осадочных пород // Тр. ВСЕГЕИ. Конкреции и конкреционный анализ (матер. І семинара по изучению конкреций Комиссии по осадочным породам при ОНЗ АН СССР и отдела литологии ВСЕГЕИ). Л. 1976. С. 17–20.
- 3. История угленакопления в Печорском бассейне // Под ред. Г.А. Иванова. М.; Л.: Наука, 1965. С. 82-104.
- 4. Македонов А.В., Зарицкий П.В. Конкрециеобразование и стадийность литогенеза // Конкрещии и конкреционный анализ. М.: Наука, 1977. С. 5-18.
- 5. Македонов А.В., Зарицкий П.В. Значение конкреций для фациального и формационного анализа, корреляции осадочных толщ и поисков месторождений полезных ископаемых // Конкреции и конкреционный анализ. М.: Наука, 1977, С. 18-33.
- 6. Македонов А.В. Конкреционные комплексы угленосных формаций // Конкреции и конкреционный анализ. М.: Наука, 1977. С. 28-33.

Всесоюзный научно-исследовательский геологический институт, Ленинград

Поступила в редакцию 3.II.1988 © 1989

Давиденко Н.М., Леонов А.М., Урицкий Ю.Ф.

О ПРИРОДЕ ОГРАНЕННЫХ ГАЛЕК КРИОЛИТОЗОНЫ

Ограненные гальки различных областей мира привлекают внимание исследователей еще с прошлого века. Но до последнего времени нет достаточной ясности в определении значимости формы и специфики поверхности гальки для генетических и палеогеографических построений.

В широко известной литературе много внимания уделяется освещению формы галек и характера их деформаций главным образом в зависимости от условий образования вмещающих толщ, но без учета их петрографического состава и строения [8, 10].

Однако В.А. Обручев [7] в конце прошлого века подчеркивал, что горные породы различного состава в зоне выветривания образуют и обломки неодинаковой формы. Он на примере центрально-азиатских пустынь установил, что в условиях резко континентального климата горные породы на поверхности Земли испытывают, как правило, анизотропное расширение и сжатие, обуславливающее зарождение систем первоначально микроскопических трещин [7]. В качестве причин данного явления вполне обоснованно рассматривались значительные суточные колебания температуры (от 40-45 до 50-55°) и неодинаковый нагрев Солнцем минералов, существенно различающихся цветом, теплоемкостью, коэффициентом теплового расширения и другими физическими свойствами.

Вследствие этого горные породы, состоящие из минералов с весьма различными физическими свойствами, в условиях резко континентального климата приобретают способность под небольшим силовым воздействием, в частности от удара молотка, легко раскалываться на остроугольные обломки. Последние также от удара молотка в свою очередь распадаются на мелкие осколки.

Подобному растрескиванию в центрально-азиатских пустынях подвержены не только скальные выходы, но и галька, валуны и глыбы.

В.А. Обручев [7], кроме того, отмечал, что под воздействием переносимого ветром песка не очень твердые горные породы существенно стачиваются, а породы высокой твердости преимущественно шлифуются и полируются.

Следовательно, экспериментальные данные о характере ветровой обработки, полученные для относительно мягкого однородного материала, неправомерно без дополнительных уточнений, распространять на твердые породы, тем более если они неоднородны по составу и строению. По ранее полученным экспериментальным подтверждениям принципиальной возможности ветровой огранки обломков мягкого, сравнительно однородного материала придавалось универсальное значение [11]. В итоге к настоящему времени доминирующей стала эоловая гипотеза происхождения ограненной гальки, встречающейся в различных регионах мира [8, 11].

В.А. Обручев на примере центрально-азиатских пустынь ограненные гальки считал "любопытными, хотя и второстепенными по важности, явлениями" [7, с. 148]. По его мнению, они встречаются несравненно реже, чем неправильно обточенные обломки, и представлены главным образом твердыми скрыто- или мелкозернистыми породами. В.А. Обручев [6] формально не возражал против золовой огранки галек, но совершенно определенно констатировал, что "не замечал ориентировки граней по странам света, как не заметил ее и Вальтер" [7, с. 148].

Таким образом, результаты полевых исследований В.А. Обручева не позволяют безоговорочно присоединиться к чисто эоловой гипотезе происхождения правильно ограненных галек твердых пород.

Зарубежные авторы, особенно голландские, отстаивающие чисто эоловую теорию происхождения ограненных галек, часто называемых ветрогранниками (или "вентифактами", по иностранной терминологии) главное значение в предопределении их облика придавали первоначальной форме галек [11]. Английские и американские геологи в этом вопросе отдают предпочтение направлениям господствующих ветров.

Согласно экспериментальным данным, полученным для мягкого, однородного материала, наиболее значительное эоловое стачивание происходит при углах наклова поверхности обломка к горизонту, составляющих приблизительно 30-60°. Выяснено также, что чем равномерно-зернистее песок, переносимый воздушным потоком, тем сильнее шлифуются грани и резче выступают ребра искусственных вентифактов. Совершенно очевидно, что для эолового образования вентифактов требуется эпизодическое изменение положения гальки. Оно возможно в силу ряда причин, таких, как размыв или оползание подстилающих пород, резкие порывы ветра, промерзание – протаивание поверхностного слоя осадков и т.п.

В качестве факторов огранки жестко закрепленных галек и валунов в литературе иногда отмечаются ледниковая деятельность, воздействие плавающих льдин, шлифовка подвижным



Фиг. 1. Схема расположения участков полевых работ (в скобках указана протяженность обнажения в км): 1 – берег р. Лены выше устья р. Леписке (6); 2 – то же, выше пос. Тунгус-Хая (3); 3 – триангуляционный пункт на р. Дянышка в 15 км от устья (0,3); 4-6 – обнажения на р. Линде, удаленные от долины р. Лены соответственно на 5 (0,5). 15 (0,5) и 90 (0,2) км; 7 – берег р. Лены на удалении 10–22 км к югу от пос. Жиганск (12); 8 – то же, на удалении до 10 км к югу (10); 9 – песчаный карьер в 2 км к юго-западу от пос. Жиганск (0,5); 10 – берег р. Стрекаловки от устья (2); 11 – берег р. Лены ниже пос. Жиганск (6); 12 – то же, выше пос. Говорово (1)

песком пляжей и волновыми процессами, особенно при обилии в водной массе взвешенного песка [8-10].

В настоящее время намечаются особенности облика ограненных галек в зависимости от условий их образования. Но специально этот вопрос применительно к условиям криолитозоны в литературе не освещен и во многом неясен,

С целью получения конкретных данных о типичном облике и закономерностях локализации вентифактов в связи с особенностями их состава и строения нами проводились полевые исследования в Северо-Восточной Якутии, являющейся областью их весьма широкого распространения (фиг. 1). На рассматриваемой территории вентифакты исключительно многочисленны в плейстоценовых и голоценовых осадках низовьев р. Дянышки, бассейна р. Линде и других участках (см. фиг. 1), практически вдоль всей зоны размыва конечной морены и зандровых образований [3, 4].

Подобная приуроченность скоплений вентифактов к предледниковым зонам отмечена и для Западной Сибири, но она объясняется лишь лучшей сохранностью ограненных галек в таких зонах [5].

Одно из типичных в регионе обнажений с обилием галек с различной степенью огранки и неодинаковой крупностью известно на левом обрывистом берегу низовьев р. Дянышки, где она пересекает высокую аккумулятивную террасу р. Лены. Здесь расчисткой в районе тригопункта вскрыт следующий разрез (сверху вниз):

1.	Почвенно-растительный слой	0,15 м.
2.	Супесь серого цвета	,15-0,2 м.

- 5. Супесь серого цвета с примесью суглинистого материала бурого цвета 0,7-0,8 м.
- Песок среднезернистый с большим количеством (около 50 об. %) галек и валунов, достигающих в поперечнике 20-30 см; они представлены среднезернистым песчаником . . 1,5 м.
- Суглинок буровато-серый, неоднородный, с единичными валунами явно ледникового происхождения; в нижней части горизонта суглинистый материал перемежается с песчаным, наблюдаются фрагменты слоистости и вертикальные смещения с амплитудой около 0,1-0,2 м.

Стратиграфически ниже горизонта 8, судя по выходам в промоннах солифлюкционного чехла, залегает бурый суглинок с несортированным крупнообломочным материалом моренного облика.

В охарактеризованном выше разрезе ограненные гальки сконцентрированы главным образом в горизонте 3, занимают около 15–20% от общего объема горизонта и распределены более или менее равномерно по всей мощности. Ограненные гальки в большинстве случаев залегают плашмя, но иногда и субвертикально. Большинство галек представлено ороговикованными песчаниками серого цвета, характерными для Верхоянских гор. Размеры гальки данного горизонта варьируют в среднем от 6 до 10 см, иногда до 20 см. Встречаются и валуны длиной приблизительно 20–25 см. Они, как правило, имеют одну довольно ровную общирную грань и две или более мелких граней, прилегающих к основной под тупыми углами.

В горизонте 3 наряду с ограненной встречается и почти неограненная галыка, часто расколотая поперечными, реже продольными трещинами.

Заметим, что на левобережье р. Лены участки локализации ограненной гальки характеризуются несколько иным, чем на правобережье, литолого-стратиграфическим строением. В частности, в районе пос. Жиганска, в приустьевой части р. Стрекаловки (см. фиг. 1) вскрывается следующий разрез (сверху вниз):

1.	. Почвенно-растительный слой	20-0,25 м
2.	. Песок мелкозернистый, с супесью, серый	,00-1,10 "
3.	. Песок среднезернистый, светло-серый 4	,80-5,00 "

4. Галечно-гравийно-песчаный слой с проявлениями криотурбации 1,00-1,10 "

В составе горизонта 4 имеются неокатанные обломки песчаников, слабоокатанные обломки сидеритовых конкреций, мелкая хорошо окатанная галька кремнистого и кварцевого состава. Наряду с обломками изредка встречаются и неравномерно распределенные, хорошо ограненные (в том числе и всесторонне) гальки. Они представлены в основном ороговикованными песчаниками, имеют уплощенную форму при длине около 6–10 см и поперечном сечении около 4–7 см.

У подошвы данного горизонта количество крупнообломочного материала уменьшается и возрастает роль супеси и суглинков, окаймляющих гальку. В рассматриваемом обнажении мощность горизонта с вентифактами варьирует от первых десятков сантиметров до 3 м. В его составе наряду с мелкой галькой встречаются глыбы около 1,0-1,5 м в поперечнике.

Ниже горизонта с вентифактами, как правило, залегает горизонт алевритистого, желтого песка мощностью около 0,4–0,7 м. Он перекрывает пачку слабосцементированных позднемезозойских песчаников с углистыми пропластками.

Горизонт с вентифактами с удалением от р. Лены в западном направлении постепенно выклинивается.

На левобережье р. Лены, в 10-20 км южнее пос. Жиганска, где в обнажениях высокой террасы вскрывается горизонт с вентифактами, на бечевнике весьма многочисленны крупные глыбы (до 1 м и более в поперечнике) серых, ороговикованных песчаников, характерных для Верхоянских гор, откуда спускались ледники. Кроме того, в ряде обнажений стратиграфически ниже горизонта с вентифактами вскрывается буровато-серый суглинок с валунами и глыбами типично моренного облика.

Таким образом, в районе пос. Жиганска горизонт с вентифактами залегает на различных литолого-стратиграфических горизонтах с размывом.

Отметим, что в криолитозоне севера Якутии форма ограненных галек в основном уплощенная и удлиненная (фиг. 2, *a*). Их удлиненные поверхности, как правило, с одной стороны более отшлифованы, чем с противоположной (см. фиг. 2, б). Острота ребер и совершенство многогранников проявляют четкую связь с петрофизическими свойствами горных пород. Так, для кварцитовой гальки характерны достаточно острые ребра при соответствии облика комбинации тетрагональной призмы и несовершенного двугранника (см. фиг. 2, *в*). Причем плоскости последнего менее отшлифованы, чем грани призмы. Галька заметно ороговикованных известковистых песчаников нередко наблюдается в виде тригональной дипирамиды с



Фиг. 2. Облик ограненных галек (0,5 натур. вел.): *а* – типичная для региона ограненная галька удлиненной формы; *б* – вентифакт тригонально-пирамидальной формы; *б* – крупная галька грубопирамидальной формы; *г* – крупная галька с отдельной гранью слабой шлифовки; *д* – многогранник ороговикованного алевролита из элювия; *е* – груботрещиноватая галька; *ж* – осколки, образовавшиеся из распавшейся по трещинам гальки; *и* – галька с кавернообразными углублениями; *к* – галька с плоскостью срыва; *л* – галька с развитой гранью в плоскости слоистости; *н* – галька с гранями различной степени совершенства

хорошей шлифовкой граней. Некоторые грани таких дипирамид иногда состоят из трех и более граней несколько различной ориентировки.

Для гальки слабоороговикованных слоистых песчаников характерны хорошо развитые крупные грани в плоскости слоистости и примыкающие к ним под тупыми углами мелкие грани. В массивных кремнистых и кварцевых породах, трудно поддающихся прямолинейному растрескиванию, наблюдаются лишь отдельные небольшие ровные поверхности со следами шлифовки.

Размеры хорошо ограненных галек в большинстве случаев варьируются в пределах 8-15 см по длинной оси и 3-5 см в поперечнике. Иногда встречается галька длиной до 18-20 см при поперечном сечении 4-10 см. В ней, как и в небольших валунах, имеются лишь отдельные грани со слабой шлифовкой (см. фиг. 2, г). Они нередко осложнены желобкоподобными углублениями, ступенчатыми сколами и другими неровностями.

В обнажениях региона совместно встречаются ограненные гальки различного петрографического состава и соответственно неодинакового облика. Их грани не проявляют какой-либо закономерности в ориентировке по странам света.

Таким образом, результаты выполненных полевых исследований, с учетом литературных сведений по другим регионам, дают основание полагать, что в криолитозоне облик ограненных галек проявляет связь с петрографическим составом горных пород и прежде всего с предрасположенностью пород к образованию (при перепадах температуры) систем закономерно ориентированных трещин. Естественно, при этом исключительно большое значение имеют зоны трещиноватости. Со спецификой трещиноватости связана установленная нами в регионе способность ороговикованных мелкозернистых пород распадаться в элювии на правильные многогранники (см. фиг. 2, д). Этим же фактором обусловлена и наблюдающаяся в сезонноталом слое подверженность гальки сильной трещиноватости по строго закономерным направлениям. Такая галька в естественных условиях внешне выглядит монолитной (см. фиг. 2, е), но в руках легко разваливается на остроугловатые обломки, в том числе и довольно правильные многогранники (см. фиг. 2, ж).

Встречающиеся на гальках плоскости с желобкоподобными, серповидными и другими углублениями (см. фиг. 2, *u*, *к*), возможно, связаны с воздействием на закрепленные гальки движущегося ледника или крупных льдин с глыбами каменного материала, а также захватом и истиранием галечного материала движущимся ледником.

Вероятно, вследствие морозобойного растрескивания, а иногда, возможно, и с участием механического воздействия, происходило скалывание галек в плоскости слоистости (см. фиг. 2, n) или вкрест ее (см. фиг. 2, m). Не исключено, что таким же способом образовались и некоторые уплощенные многогранники с различным развитием граней (см. фиг. $2, \mu$).

Следовательно, есть основания полагать, что определяющее значение для образования ограненных галек в криолитозоне имеет морозобойное растрескивание. Некоторые плоскости на гальках, по-видимому, возникают под воздействием подвижных ледников или крупных плавающих льдин, а также других факторов.

Приуроченность обильных скоплений в различной степени ограненных галек (в том числе и с достаточно хорошей полировкой) к раннепослеледниковым, преимущественно песчаногалечным горизонтам аккумулятивной высокой террасы р. Лены позволяет предполагать их формирование в значительной мере в условиях пляжей крупных водоемов областей оледенения. Полировка таких галек, вероятнее всего, происходит уже после возникновения огранки и не только благодаря эоловым процессам, но и под волновым воздействием водных масс с обилием взвешенного песка.

Результаты полевых исследований на Северо-Востоке Азии позволяют заключить, что для образования ограненных галек необходимо наличие достаточно прочных однородных горных пород (кварцитов, ороговикованных песчаников, кремнистых образований и др.), предрасположенных к морозобойному растрескиванию. Важное значение имеет также господство холодных эпох с существенными суточными и годовыми колебаниями температуры, особенно с частыми переходами через 0 °С.

Таким образом, наличие ограненных галек в ископаемых горизонтах крупнообломочного материала может и должно рассматриваться в качестве признака проявления соответствующих холодных эпох в истории Земли. Этот критерий, по нашему мнению, вполне правомерен для палеогеографических реконструкций, особенно в комплексе с такими широко известными в литературе [1, 8], как: 1) доминирование сероцветных толщ с отшлифованными сколками кристаллов пирита, уранита, полевых шпатов и других неустойчивых минералов; 2) присутствие в осадочных толщах тиллитов; 3) наличие бараных лбов, эрратических валунов и т.п.; 4) развитие в осадочных толщах крутопадающих линз мелкозернистых пород; 5) обильное развитие по различным минералам гипергенных гидрослюд в ассоциации с каолинитом.

Как известно, комплексное использование критериев палеогеографических реконструкций позволило установить следы древних докайнозойских оледенений и вероятного многократного процесса промерзания – протаивания в Южной Африке, Австралии, Северной Америке и других регионах [1].

Именно в этих регионах находятся и крупнейшие докайнозойские месторождения золота.

О причинах такого совпадения пока трудно судить, тем более, что в нашей стране соответствующие образования еще не достаточно изучены. Весьма вероятно, что дальнейшее специальное исследование скоплений ограненных галек с целью разработки их типизации на генетической основе и уточнения палеогеографического значения будет способствовать прогрессу в установлении в СССР геологических комплексов, сформированных в холодные эпохи, и выявлению продуктов их перемыва, перспективных на месторождения золота.

Список литературы

- 1. Джон Б., Дербишир Э., Янг Г. и др. Зимы нашей планеты. М.: Мир, 1982. 333 с.
- 2. Колпаков В.В. Об ископаемых пустынях нижнего течения р. Лены // Бюл. комиссии по изучению четвертичного периода. 1970. № 37. С. 75-83.
- 3. Колпаков В.В. Влияние оледенений на реки Якутии // Четвертичные оледенения Средней Сибири. М.: Наука, 1986. С. 101-108.
- 4. Медянцев А.И. Ветрогранники в четвертичных отложениях в низовьях р. Лены // Бюл. комиссии по изучению четвертичного периода. 1962. № 27. С. 146-151.
- 5. Нагинский Н.А. Области развенвания четвертичных ледниковых покровов Западно-Сибирской низменности // Докл. АН СССР. 1953. Т. 91. № 2. С. 375-378.
- 6. Обручев В.А. Следы ископаемых пустынь на реке Лене // Геол. вестн. 1928. Т. 6. № 1-2. С. 9-17.
- 7. Обручев В.А. Пески и лес // Избранные работы по географии Азии. Т. III. М.: Географгиз, 1951. С. 131-161.
- 8. Рейнек Г.Э., Сингх И.Б. Обстановки терригенного осадконакопления. М.: Наука, 1981. С. 119–121.
- 9. Kuenen H. Water-faced boulders // Amer. J. Sci. 1944. № 245. P. 779-783.
- 10. Gregory H.E. Note on the shaple pebbles // Amer. J. Sci. 1915. V. (4). Nº 39. P. 300-304.
- 11. Schoewe W.H. Experiments of the formation wind-faced pebbles // Amer. J. Sci. 1932. V. 24. № 140. P. 121-132.

Институт мерзлотоведения СО АН СССР, Якутск Поступила в редакцию 27. І. 1988

методика

УДК 552.08 © 1989

Кац М.Я., Столяр С.В.

РЕПЕРЫ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ПЛОТНОСТИ МИНЕРАЛОВ ОСАДОЧНЫХ ПОРОД

Наиболее точные методы измерения плотности минералов осадочных пород основаны на сопоставлении их с плотностью тяжелых жидкостей. Плотность жидкости можно определять разными методами: пикнометрическими, поплавковыми, реперами плотности и т.п. При массовых исследованиях зернистых сред плотность жидкости перспективно определять двумя реперами с близкой плотностью методом тонет – всплывает. К сожалению, необходимых реперов для этого серийно не выпускают ни в нашей стране, ни за рубежом [3]. Цель работы – показать перспективность и возможность градуировки тяжелых жидкостей при геолого-минералогических исследованиях парой реперов с близкой плотностью. Это позволяет получать воспроизводимые результаты исследования плотностных свойств минералов осадочных пород.

Реперы плотности используют для подготовки градуированных тяжелых жидкостей при работе методами центрифугирования, ступенчатого изменения плотности, градиентной трубки и др., в частности, при делении минералов по плотности с целью выделения мономинеральных образцов; для определения гистограммы распределения зерен минерала по плотности; при выявлении гетерогенности минерала путем выделения многих фракций его зерен в необходимых узких интервалах плотности для специализированных анализов; при определении плотности отдельных зерен, например в работах по экспериментальной минералогии [3]. Такие работы успешно проводят в ряде организаций (ГИН, ИГЕМ, ИЛСАН, ИЭМ, ИГ и ГФ СО АН СССР и др.). При этом, как правило, используют реперы, сделанные в ГИНе. Однако в подавляющем большинстве геолого-минералогических организаций такие исследования проводить трудно из-за отсутствия реперов.

Вследствие различных дефектов структуры плотность каждого минерала в зернах из осадочных пород любого генезиса характеризуется гистограммой распределения. Физикохимические свойства разных зерен минерала из данной породы не идентичны. Между тем даже в самых авторитетных справочниках [1, 9] приводят лишь пределы изменения плотности минерала из пород разного генезиса, а не его гистограмму. Это не дает полной информации о важном свойстве минералов, в том числе и для деления их по плотности. Ширина гистограммы для минералов осадочных пород в большинстве практически важных случаев варырует от 0,01 до 0,3 г/см³ (в частности, для кварца, глауконита и других слоистых силикатов, полевых шпатов, цеолитов, природных и синтетических алмазов, стекол). Основная погрешность измеряемой плотности минерала обусловлена погрешностью определения плотности тяжелой жидкости, которая в свою очередь практически целиком зависит от разности плотностей используемой пары реперов. Опыт работы показал, что при массовых исследованиях целесообразно использовать пары реперов с разностью плотности от 0,003 (для образцов с широкой гистограммой) до 0,001 г/см³ (соответственно с узкой гистограммой). С увеличением разности плотности увеличивается погрешность, с уменьшением увеличиваются трудности эксперимента. Например, при анализе кварца, когда необходимо выделять фракции с шагом менее или порядка 0,005 г/см³, для градуировки жидкости используют пары реперов с разностью плотности не более 0,001 г/см³ [4, 5]. А для геохронологических исследований из образцов глобуль глауконита выделяют плотностные фракции с точностью 0,01 г/см³, когда можно пользоваться более грубыми реперами [2, 8].

В чем состоят существенные недостатки имеющихся реперов плотности, в том числе изготовленных в ГИНе, во ВСЕГЕИ, рекламируемых фирмой в Лондоне и др. [3, 10]? Реперы плотности можно изготавливать разными методами. Наиболее перспективно делать их из оптических стекол в широком диапазоне плотности от 2,25 до 5 г/см³. Методы гидростатического взвешивания позволяют калибровать реперы достаточно точно ($\Delta \rho / \rho \sim 10^{-4}$, где ρ — плотность репера). До сих пор каждый репер готовили независимо от других из разных марок (и варок) стекла, плотности которых могут отличаться более чем на 0,01 г/см³. Так что пары реперов с близкой плотностью подбирались, как правило, с большими трудностями, "вслепую" и со значительно большей разностью плотности, чем необходимо. Более того, часто из-за отсутствия необходимых реперов жидкость градуируют одним репером, что дает лишь верхнюю или нижнюю границу ее плотности. При массовой работе это не может обеспечить должную воспроизводимость результатов измерений.

Нами предлагается новая технология изготовления пар реперов с необходимой близкой плотностью [7]. Она основана на закономерностях перехода веществ из жидкого в стеклообразное состояние [6]. Известно, что при изменении температуры стеклообразующего расплава его структура меняется. Для каждой температуры характерна своя равновесная структура. Естественно, что свойства расплава определяются его структурой. Чем ниже температура, тем больше время достижения расплавом структуры, соответствующей данной температуре, т.е. время стабилизации структуры. Если достаточно быстро охладить до комнатной температуры стабилизированный при какой-то температуре Т, стеклообразующий расплав, то получим стекло, свойства которого будут определяться структурой соответствующего расплава. Если достаточно быстро охладить этот же расплав, стабилизированный при другой температуре Т₂, то получим стекло, свойства которого будут отличаться от свойств первого стекла. Разница в свойствах стекол будет определяться разницей в структуре расплавов, охлаждением которых получены данные стекла, т.е. разностью температур T₁ и T₂. Поэтому оба репера данной пары предлагается изготавливать из одного и того же куска стекла с плотностью, близкой к необходимой. Заготовки для них подвергают разным термическим обработкам [7], гарантирующим получение требуемой малой разности плотности между реперами в заданном месте шкалы и неизменность их свойств в течение длительного использования в применяемых жидкостях. Калибруют каждый репер независимо.

Естественно, что различие в термической обработке реперов данной пары при прочих равных условиях будет зависеть от марки стекла. Температуру для термической обработки второго репера T_2 определяют по формуле

$$T_2 = T_1 - \frac{\delta \rho / \rho_1}{3 (1 - \delta \rho / \rho_1) \Delta \alpha},$$

где $\delta \rho$ – требуемая разность плотности между парой реперов; ρ_1 – плотность репера после термической обработки при температуре T_1 ; $\Delta \alpha = \alpha_e - \alpha_g$ (α_e и α_g – коэффициенты линейного теплового расширения для используемого стекла соответственно выше и ниже интервала стеклования). Например, при изготовлении пары реперов с плотностью около 2,66 г/см³ и с разностью плотности $\delta \rho = 0,001$ г/см³ из оптического стекла марки БФ1 поступили следующим образом. Взяли две заготовки из одного и того же куска стекла. Первую нагрели до $T_1 = 513,5$ °C. Выдержали при этой температуре 40 мин. Затем охладили до комнатной температуры со скоростью 3 град/мин. Измерили плотность ρ_1 (она оказалась равной 2,6609 г/см³). Вторую заготовку согласно формуле нагрели до $T_2 = 508,3$ °C, выдержали 70 мин и охладили также со скоростью 3 град/мин до комнатной температуры. Плотность второй заготовки оказалась равной 2,6618 г/см³. Детали экспериментов изложены в работе [7].

Очень важно, чтобы первый выпуск новых реперов соответствовал бы истинным потребностям геолого-минералогических лабораторий. С этой целью были направлены запросы в 15 ведущих организаций (ГИН, ИГЕМ, ИЛСАН, ВСЕГЕИ, ИЭМ, ВИМС, ИГ и ГФ СО АН СССР и др.). Получены положительные ответы, но требования к параметрам реперов не идентичны, так как они зависят о решаемых задач. Техническое задание на изготовление новых реперов было составлено в ГИН АН СССР с учетом этих ответов, опыта работы в ранее указанных организациях и литературных данных. Комплекты пар калиброванных реперов плотности будут выпускать по новой технологии в Институте химии силикатов АН СССР в соответствии с заявками заинтересованных организаций. В них необходимо указать основные параметры требуемых пар реперов, исходя из своей тематики и используемой аппаратуры: в области плотностей от 2,25 до 4,00 г/см³ в точках с интервалами порядка 0,1 или 0,05 г/см³; плотность каждого репера при 20 °C определяется с погрешностью (3-4) · 10⁻⁴ г/см³ с доверительной вероятностью 0,9; разность плотности каждой пары реперов от 0,001 до 0,003 г/см³ в зависимости от конкретных потребностей заказчиков; объем репера порядка 1 см³; форма правильная (параллелепипед, цилиндр, диск); поверхность отполирована; реперы нумерованные. По просъбе заказчиков некоторые из указанных параметров могут быть изменены. Например, комплекс реперов для исследования кварца в зернах состоит из пяти пар в точках 2,61; 2,63; 2,65; 2,67 и 2,69 г/см³, причем разность плотности реперов в каждой паре не более 0,001 г/см³ и плотность каждого репера при 20 °C определяется с погрешностью $(2-3) \cdot 10^{-4} \, \Gamma/cM^3$.

Список литературы

- 1. Дир У.А., Хаун Р.А., Зусман Дж. Породообразующие минералы. Т. 4. М.: Мир, 1966. 481 с.
- Ципурский С.И., Ивановская Т.А. Кристаллохимия глобулярных слоистых силикатов // Литология и полез. ископаемые. 1988. № 1. С. 41-49.
- 3. Кац М.Я. Анализ гетерогенности минералов. М.: Наука, 1977. 155 с.
- 4. Кац М.Я., Долгопольская Е.Ф. Анализ гетерогенности кварца в зернах методом ступенчатого изменения плотности жидкости // Литология и полез. ископаемые. 1976. № 6. С. 167-170.
- 5. Кац М.Я., Симанович И.М. Кварц кристаллических горных пород (минералогические особенности и плотностные свойства). М.: Наука, 1974. 187 с.
- 6. Мазурин О.В. Стеклование. Л.: Наука, 1986. 158 с.
- 7. Мазурин О.В., Кац М.Я., Столяр С.В. Способ получения реперов для измерения плотности жидкости. 1989. А.с. № 1458331 СССР // Б.И. 1989. № 6. С. 110.
- 8. Семихатов М.А., Горохов И.М., Ивановская Т.А. и др. Rb-Sr- и К-Аг-возраст глобулярных слоистых силикатов рифея и кембрия СССР: материалы к оценке геохронометра // Литология и полез. ископаемые. 1987. № 5. С. 79-96.
- 9. *Трегер В.Е.* Оптическое определение породообразующих минералов. М.: Недра, 1980. 190 с.
- 10. Specific gravity indicators. Professional gemmological instruments and accessories. London: Gemmological Instruments Limited Saint Dunstan's House, Carey Lane, 1986. 8 c.

Геологический институт АН СССР, Москва Институт химии Поступила в редакцию 21. IX. 1988

силикатов АН СССР, Ленинград

ЛИТОЛОГИЯ И ПОЛЕЗНЫЕ ИСКОПАЕМЫЕ № 6, 1989

СОДЕРЖАНИЕ ЖУРНАЛА ЗА 1989 ГОД

.

Аполлонов В.Н. Условия формирования калийных месторождений хлоридного и хло- ридно-сульфатного типов	№ 6
ное осадконакопление в Южно-Китайском море	№ 3
Батулин С.Г. О методологии исследования ураноносности пластовой воды Бебешев И.И., Джалилов Ю.М., Юдин Г.Т., Сурия О., Рустом Ш., Шабан Ф. Литолого- фациальная и минералого-петрографическая характеристика триасовых отложений	№ 6
Сирии Боголюбова Л.И., Котов В.А. Седиментогенез в области торфонакопления Колхидской	№ 5 _
низменности (голоцен)	№ 5
рудогенезе	№ 1 / <u>·</u>
бокситов Южного Урала	№ 5
Варенцов И.М., Дриц В.А., Горшков А.И.; Андреев Ю.К. Мп-Fe-корки Атлантики: геохимия редких земель и аспекты генезиса, подводная гора Крылова Васильева Э.Г. Экспериментальное изучение процесса восстановительного осажления	№ 5
урана пиритом в стандартных условиях	№ 5
и их генезис	Nº 2 Nº 4
Вознесенская Т.А., Ратеев М.А., Хеиров М.Б., Калашникова Н.Л., Шаброва В.П. Тефро- генные и осадочные тонкозернистые породы осевой зоны варисцид Южной Монголии	Nº 2
Гаврилов Ю.О. Осадконакопление в ранне- и среднеюрском водоеме Большого Кав- каза (в связи с транстрессиями и регрессиями)	№ 2
Гаврилов Ю.О., Гущин А.И., Стафеев А.Н. Динамика накопления осадочных толщ в ранне- и среднеюрское время на Северном Кавказе (опыт реконструкции)	№ 5
цеолитов в базальтах Исландии	№ 1 😒
гепнер А.г., Петрова Б.Б. Апофиллит и тиролит – индикаторы низкотемпературной стадин гидротермального изменения базальтоидов	№6 :
гидротермах дна океана	_ل 1 №
Добрянский Л.А., Курило М.В., Захаров Е.П., Борейко Л.Г. Влияние процессов ката- и метагенеза на перераспределение ртути и полиметаллов в осадочной толще Дон-	10.0
оасса	№ 2 № 1 →
Ершова Е.В., Робертус Ю.В., Писаренко В.М., Афоничкина Е.П. О природе высокоглино- земистых минералов в палеозойских образованиях Горного Алтая	.∾ 6
Жильцова И.Г., Перлина С.А., Шмариович Е.М. Физико-химические условия формирова- ния рудной уранилванадатной минерализации	№ 4
амур с.п. происхождение горючих сланцев ордовика приоалтинской синеклизы. Сообщение 2. Кукерситы	№ 3 ¹
Зубков М.Ю., Федорова Т.А. Преобразование микроструктуры органического вещества по мере его катагенетической эволюции	№ 5

Ивановская Т.А., Ципурский С.И., Яковлева О.В. Минералогия глобулярных слоистых силикатов рифея и венда Сибири и Урала	Nº 3	``.
Кизильштейн Л.Я., Перетятько А.Г., Гофен Г.И. Новые данные о распределении элемен- тов-примесей между компонентами угольного вещества	№ 6	·
ниевых солей	№ 1 № 6	!
р. Камчатки и ее притоков	№ 3 № 3	
Лаврушин Ю.А., Праслов Н.Д., Спиридонова Е.А., Черняховский А.Г., Соколова А.Л., Ципурский С.И. Эволюция процессов осадконакопления на склонах в связи с измене- нием климата	№ 1	ann A
Маслов А.В. "Сверхмелководные" осадочные комплексы в разрезах рифея Южного Урала	№ 2	
Наговицына О.И., Белоконь Т.В. Соотношение органической и неорганической состав- ляющих в некоторых типах черных сланцев	№ 1 № 4	1
Покровский Б.Г., Головин Д.И. Условия глауконитообразования в палеогене Восточного Средиземноморыя по изотопным данным	№ 4	,
ной модели	№ 4 № 4	_t
Розанов А.Ю., Жегалло Е.А. К проблеме генезиса древних фосфоритов Азии	№ 3	I
Сафрочов В.Т. Геохимия высокоуглеродистых пород нижнего протерозоя Балтийского щита (Северо-Карельская синклинальная зона)	№ 6	9
венших отложения Сеншельских островов	№ 2 № 3	Ĩ
Семихатов М.А., Горохов И.М., Кутявин Э.П., Друбецкой Е.Р., Ципурский С.И., Яков- лева О.В., Ивановская Т.А., Мельников Н.Н., Турченко Т.Л. Анализ возможностей осадочных геохронометров на примере тоттинской свиты рифея Восточной Сибири	Nº 6	
Сергеева Г.И., Тихомиров В.В. Газообразование при генерации метана в условиях водо- насыщенных осадков элизионных нефтегазоносных бассейнов Скориякова Н.С., Мурдмаа И.О., Заикин В.Н. Кобальт в железомарганцевых корках и	№ 6	
конкрециях Тихого океана	№ 2 № 1	1
Успенская Т.Ю., Горшков А.И., Гавриленко Г.М., Сивцов А.В. Железомарганцевые корки и конкреции Курильской островной дуги: их строение, состав, генезис	№ 4	
Фирсова С.О., Ципурский С.И. Гюмбелит. Новые находки в шунгитсодержащих породах Карелии, проблемы диагностики и генезиса	№ 1 № 4	
Хворова И.В. Особенности седиментации в Индонезийской геосинклинальной области. Сообщение 1. Основные черты структуры и рельефа	№ 3	2
образования	№ 4 № 3	2 12

Ципурский С.И., Голубовская Е.В. Смектиты "табачных" руд Керченских месторож- дений	№ 2
Шмариович Е.М., Максимова М.Ф., Бровин К.Г., Полупанова Л.И. Поведение иттрия и лантаноидов в пластово-инфильтрационном рудообразующем процессе	№6¥
в пластово-инфильтрационном рудообразующем процессе ,	№ 1 ∨
Штеренберг Л.Е., Дриц В.А., Салынь А.Л., Калашникова Н.Л. Некоторые различия меж-	Nº A
	14
Яржемский Я.Я., Третьяков Ю.А. Вторичные изменения соляных пород Верхнекамско-	
го месторождения	Nº 2 `

Краткие сообщения

Абрамова Е.В., Жолнерович В.А. Условия кристаллизации оксихлоридов меди и свинца из термальных растворов полуострова Челекен	№ 4 6
Баринов Н.Н., Чудаев О.В., Холодкевич И.В., Сивцов А.В. Марганцевые минералы желе-	
зомарганцевых конкреций центральной части Тихого океана	Nº 5 '
Бойнагрян В.Р., Бойнагрян Т.Г. Геохимическая характеристика и генезис рыхлых по- кровных образований бассейна р. Агстев (АрмССР)	№ 4 ^G
Воробьев П.В., Донских А.В., Котов Н.В. Преобразование некоторых пород океаничес-	Nº 5
Гюльахмедова З.Г., Халифа-Заде Ч.М. Вещественный состав и генезис галопелитов	N S
Неграмского месторождения каменной соли	№ 5
зоны	№ 6
Данилов И.Д. Криогенно-диагенетические образования в осадках полярных морей	№ 3
Дилакторская Е.С. Элементы-примеси в девонских латеритных бокситах коры вывет-	
ривания углисто-слюдистых сланцев паунской свиты на Среднем Тимане	№ 1 🕤
Дилакторская Е.С., Королева С.В. Геохимические особенности разреза коры выветри-	
вания полевошпат-карбонатных пород Северо-Шугорского месторождения бокси-	
тов на Среднем Тимане	№ 3 🗇
Захаров Е.В., Кулибакина И.Б., Файнгерш Л.А. О гелиеносности кембрийских отложе-	
ний Балтийской синеклизы	№ 1 1
Иевлев А.А., Беляев А.А. Гипергенез черных сланцев Пай-Хоя (Электронно-микро-	
скопическое исследование)	№ 2
Казарина Г.Х., Мурдмаа И.О., Свальнов В.Н., Скорнякова Н.С. Талассиотриксовый	
ил – Новый тип кремнистых лиатомовых осапков	N⁰
Колесников В.Л., Клименко С.И., Колесникова М.А. Сепиолит из среднекембрийских	••
отложений Запалной Якутии	№ 1 1
Кулешов В.Н., Чистякова И.А. δ^{13} С и δ^{13} О железомарганиевых конкреший Онеж-	
ского залива Белого моря	№ 2
Кулиш Л.И., Кулиш Е.А. Марганиово-рупные формации Лальнего Востока СССР	№ 5 i
Свальнов В.Н. К вопросу о бактериоморфных образованиях в пелатических осапках и	
KOHKDEILINX	№ 2
Флёров Г.М. Закономерности изменения разнофациальных конкрешионных комплек-	~ ~ ~
сов пермских отложений Печорского бассейна	№ 6 1 5
Халифа-Заде Ч.М., Абасов Э.И. Распространение смектитов на больших глубинах про-	
дуктивной толщи западного борта Южно-Каспийской впадины	Nº 2 ,
-	

Методика

Беляевская Г.П., Звягин Б.Б. Оперативная методика структурного упорядочения	
смектитог при их электронографическом исследовании	Nº 2
Воскобойников В.М., Краковский Б.И. Методика рентгенографического исследова-	
ния строения субаквальных осадков	Nº 4
Дитмар Г.В., Макарьев Л.Б., Москалева Г.П., Розинова Е.Л., Фурмакова Л.Н. Об ис-	
пользовании термического анализа при изучении доломитов различного генезиса	
(Березовский прогиб, Сибирская платформа)	№ 1
Кац М.Я., Столяр С.В. Реперы для исследования плотности минералов осадочных	
пород	№ 6

Критика

Шлезингер А.Е. Сейсмостратиграфия, тектоника и глобальные уровни седиментации № 4 142

J

Хроника

Долотов Ю.С. Актуальные проблемы седиментологии (международная конференция в Бельгии) Елисеев А.И. О совещании "Геохимия, минералогия и литология черных сланцев" Ивлиев А.И., Холодов В.Н. О работе секции литологии и геохимии докембрия Между-	№ 3 № 1
ведомственного литологического комитета АН СССР	№ 5 № 1
К 80-летию Г.Ф.Крашенинникова	№ 5
Памяти Александра Васильевича Хабакова	№ 1
Содержание журнала за 1989 год	№ 6

•

..

-
РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ:

ХОЛОДОВ В.Н. (главный редактор), ТИМОФЕЕВ П.П. (зам. главного редактора), МИХАЙЛОВ Б.М. (зам. главного редактора),

БУТУЗОВА Г.Ю. (отвественный секретарь), ВОЛКОВ И.И., ДМИТРИЕВСКИЙ А.Н., ИЛЬИН А.В., КОНОНОВ В.И., КОНЮХОВ А.И., МИГДИСОВ А.А., МУРДМАА И.О., СЕДЛЕЦКИЙ В.И., СИДОРЕНКО С.А., ШМАРИОВИЧ Е.М., ШНЮКОВ Е.Ф., ЯПАСКУРТ О.В.

EDITORIAL BOARD:

KHOLODOV V.H. (editor), TIMOFEEV P.P. (deputy chief editor), MIKHAILOV B.M. (deputy chief editor),

BUTUZOVA G.Ju. (secretary in charge), VOLKOV I.I., DMITRIEVSKY A.N., ILYIN A.V., KONONOV V.L, KONYUKHOV A.L, MIGDISOV A.A., MURDMAA I.O., SEDLETSKY V.I., SIDORENKO S.A., SHMARIOVICH E.M., SHNYUKOV E.F., YAPASKURT O.V.

> Адрес редакции: 109017, Москва, Ж-17, Пыжевский пер. 7, ГИН АН СССР телефон 230-81-77

> > Зав. редакцией Т.А. Шелепина

Технический редактор Л.В. Кожина

Сдано в набор 02.10.89. Подписано к печати 01.1189. Т – 16054. Формат бумаги 70 × 108 1/16 Печать офсетная. Усл. печ. л. 11,7. Усл. кр.-отт. 11,6 тыс. Уч.-изд.л. 14,3. Бум. л. 4,5 Тираж 973-экз. Зак. 3519. Цена 1р. 80к.

Адрес редакции: 109017, Москва, Ж – 17, Пъркевский пер. 7 ГИН АН СССР, тел. 230–81–77 2-я типография издательства "Наука", 121099, Москва, Г – 99, Шубинский пер., 6