

Д. П. МАЛЮГА

**К ВОПРОСУ О КОРРЕЛЯЦИИ ПЕРМСКИХ ПЕСТРОЦВЕТОВ ПО  
СОДЕРЖАНИЮ В НИХ КОБАЛЬТА, НИКЕЛЯ, МЕДИ И ДРУГИХ  
ЭЛЕМЕНТОВ ГРУППЫ ЖЕЛЕЗА**

*(Представлено академиком Д. С. Белянкиным 9 VII 1947)*

Геохимическое исследование пермских пестроцветов производилось нами в свете тех задач, которые стоят перед геологами, занимающимися изучением обширной Волжско-Уральской нефтяной области. Эти задачи состоят в уточнении стратиграфии пермских осадков, широко распространенных в этой области, в изучении генезиса осадочных пород и связанных с ними полезных ископаемых (нефтей, медистых руд и др.). Изучение пермских пестроцветов тормозилось вначале из-за отсутствия руководящей фауны и флоры, что, например, имело место при расчленении татарского яруса, уфимской свиты и т. п. В этой связи стали широко практиковаться петрографо-минералогические исследования пестроцветов<sup>(1)</sup>. Одновременно встал вопрос о более широком применении геохимических методов, состоящих в изучении химизма пластовых вод<sup>(2)</sup> — содержания в породах редких и реже встречаемых элементов<sup>(3)</sup>.

Изучение распространения никеля, кобальта и меди в биосфере (в почвах, природных водах, в современных осадочных образованиях и др.) показало, что отдельные природные области, например некоторые морские, речные и другие фации осадконакопления, характеризуются определенными отношениями элементов семейства железа. Можно было думать, что эти отношения в известной закономерной последовательности будут повторяться в осадочных породах, отражая ход земных эрозионных процессов, и могут быть использованы в качестве показателя, характеризующего генезис и стратиграфию осадочных пород.

Химия и геохимия элементов семейства железа в пермских пестроцветах мало изучены. Работы, известные в этой области, крайне немногочисленны и относятся к самому последнему времени. Среди них упомянем диссертацию И. И. Ромм<sup>(4)</sup> по ванадию в осадочных породах Урало-Поволжья, работы В. А. Сулина по содержанию меди и никеля в красноцветах ТАССР, С. Г. Цейтлин — по содержанию железа, марганца и других элементов в пермских пестроцветах и С. А. Боровика — по спектральному исследованию пестроцветов\*. Недостаточное количество данных по содержанию никеля, хрома и меди в пестроцветах и полное отсутствие по кобальту объясняется методическими трудностями определения малых количеств этих элементов в осадочных породах, потребовавших разработки методов большой чувствительности.

\* Последние три работы еще не опубликованы.

Использованный нами метод был ранее опубликован (5), и мы на нем подробно не будем останавливаться. В принципе он состоит в предварительном групповом выделении меди, никеля, кобальта, цинка и кадмия рубеоновой кислотой и дальше полярографическом их определении.

Определение производилось следующим образом. Навеска породы в 1 г сплавлялась с 4-кратным количеством специально очищенной соды, сплав переносился в кварцевую чашку и растворялся в слабой соляной кислоте. После обычного отделения кремневой кислоты к раствору добавлялись 0,5 г лимонной кислоты, аммиак до слабощелочной реакции и 1 мл 0,5% спиртового раствора рубеоновой кислоты  $H_2NCSSCNH_2$ . Этим путем нацело отделяются кобальт, никель, медь (цинк и кадмий) от других металлов (Fe, Al, Mn) в виде малорастворимых рубеоанатов. Далее, после отделения кобальта из малого объема  $\alpha$ -нитрозо- $\beta$ -нафтолом, медь, цинк, никель, кадмий и отдельно кобальт количественно определяются полярографическим методом.

Изучение химического состава пермских пестроцветов производилось нами на материалах, собранных в южной и юго-восточной части Татарской АССР и в смежных районах Башкирской АССР и Чкаловской области (Туймаза, Бугуруслан). Наличие в этих районах большого числа буровых скважин позволило проследить изменение их состава на довольно значительном протяжении с В. на З. от Туймазы до Аксубаево (ТАССР) и с С. на Ю. от Сарабикулово до Бугуруслана. Здесь, как показали предварительные геологические исследования, пермские пестроцветы заметно эволюционируют в западном и юго-западном направлении—изменяются мощности отдельных свит, сменяются фации и т. д. Так, хорошо развитая в восточной части изученного района уфимская свита к западу у Аксубаево совершенно выклинивается, сменяясь еще более мощными отложениями верхней перми.

Соответственно мы попытались проследить изменение содержания и соотношения элементов семейства железа, с одной стороны, по вертикальному профилю пермских отложений ( $P_2^{tat}$ ,  $P_2^{kaz}$ ,  $P_1^{uf}$ ) и, с другой,— по их простиранию. Некоторую часть данных, например по содержанию в пестроцветах кобальта, никеля и меди, мы приводим в табл. 1.

Данные, приведенные в табл. 1, и другие, которых мы не имеем возможности привести здесь из-за краткости изложения, показывают, что содержание меди, никеля, кобальта и других элементов не изменяется видимым образом по простиранию однородных пород ни в широтном, ни в долготном направлениях. Об этом можно судить также по соотношению Co, Ni, Cu\*. Так, соотношение Co:Ni:Cu в лингулевых глинах ( $P_2^{kaz}$ ) в среднем равно 1:10:7 и почти строго сохраняется в стратиграфическом профиле в Бугульме и в значительно удаленных профилях Аксубаево и Бугуруслана. Подобное явление мы наблюдаем также в верхнеказанских и татарских отложениях ( $P_2^{kaz}$ ,  $P_2^{tat}$ ). Весьма интересное исключение представляет собой уфимская свита. Выведенное из большого числа данных среднее отношение между содержанием Co:Ni:Cu в глинах и песчаниках резко отлично от их отношения в верхних горизонтах свиты в самой восточной части исследованного района—в Туймазе и Крым-Сарае. В первом случае это отношение равно 1:3,3:1,6, во втором 1:12:4 и т. д. Относительное повышение содержания никеля и меди в верхнем комплексе уфимской свиты в Туймазе и Крым-Сарае совпадает

\* Отношения, к которым мы обращаемся, выведены из данных табл. 1, неполных, но достаточно характерных. Колебания от средней в большинстве случаев не превышают  $\pm 30-40\%$ .

Таблица I

Литолого-стратиграфическое распределение кобальта, никеля и меди в пермских пестроцветах и др.

Горизонт	Характеристика образца	Содержание элементов в ‰			Отношение Co: Ni: Cu
		Co	Ni	Cu	
$P_2^{lat}$	Песчаник	$1,6 \cdot 10^{-3}$	$5,7 \cdot 10^{-4}$	$2,6 \cdot 10^{-3}$	1:3,7:1,6
»	»	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$6,2 \cdot 10^{-3}$	$1,4 \cdot 10^{-1}$	1:5:1,3
»	Глина	$2,2 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$	$3,7 \cdot 10^{-3}$	1:5,3:1,7
»	»	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$7,6 \cdot 10^{-3}$	$3,2 \cdot 10^{-3}$	1:6,2:1,7
$P_2^{kaz_2}$	Песчаник	$5,4 \cdot 10^{-4}$	$3,5 \cdot 10^{-4}$	$2,7 \cdot 10^{-2}$	1:0,6:51
»	»	$5,3 \cdot 10^{-3}$	$7,8 \cdot 10^{-3}$	$5,5 \cdot 10^{-2}$	1:1,5:11
»	»	$1,8 \cdot 10^{-3}$	$1,8 \cdot 10^{-3}$	$4,2 \cdot 10^{-3}$	1:1:2,4
»	»	$3,3 \cdot 10^{-4}$	$6,7 \cdot 10^{-4}$	$9,5 \cdot 10^{-4}$	1:2:3
$P_2^{kaz} (sp)$	Глина	$1,3 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-2}$	$7,8 \cdot 10^{-3}$	1:12:6
»	»	$1,6 \cdot 10^{-3}$	$9,0 \cdot 10^{-3}$	$9,0 \cdot 10^{-3}$	1:6:6
»	»	$7,5 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$5,5 \cdot 10^{-3}$	1:13:7,2
»	»	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$	$6,4 \cdot 10^{-3}$	1:10:6
»	»	$5,7 \cdot 10^{-4}$	$4,5 \cdot 10^{-3}$	$6,5 \cdot 10^{-3}$	1:8:11
$P_2^{kaz} (sp)$ (контакт с $P_1^{uf}$ )	Алевролит	$7,6 \cdot 10^{-4}$	$7,5 \cdot 10^{-3}$	$1,9 \cdot 10^{-2}$	1:10:25
$P_2^{kaz} (sp)$ (контакт с $P_1^{uf}$ )	Песчаник	$6,0 \cdot 10^{-4}$	$1,9 \cdot 10^{-2}$	$2,5 \cdot 10^{-2}$	1:3:40
$P_2^{kaz} (sp)$ (контакт с $P_1^f$ )	»	$8,2 \cdot 10^{-4}$	$7,0 \cdot 10^{-3}$	$3,6 \cdot 10^{-3}$	1:8,4:4,3
$P_1^{uf}$	»	$8,0 \cdot 10^{-4}$	$3,0 \cdot 10^{-2}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$	1:4:2,5
»	»	$1,4 \cdot 10^{-3}$	$5,2 \cdot 10^{-3}$	$2,5 \cdot 10^{-3}$	1:3,7:1,7
»	Алевролит	$9,7 \cdot 10^{-4}$	$4,8 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-1}$	1:5:1
»	Песчаник	$4,6 \cdot 10^{-3}$	$6,4 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{-1}$	1:1,4:0,32
»	Глина	$4,4 \cdot 10^{-3}$	$8,3 \cdot 10^{-3}$	$4,5 \cdot 10^{-3}$	1:2:1
»	»	$7,0 \cdot 10^{-3}$	$1,4 \cdot 10^{-2}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$	1:2:0,3
»	Алевролит	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$2,4 \cdot 10^{-3}$	$8,1 \cdot 10^{-4}$	1:2,4:0,3
»	Глина	$2,9 \cdot 10^{-3}$	$6,2 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$	1:2,2:4,3
»	»	$6,8 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$5,1 \cdot 10^{-3}$	1:1,5:0,7
»	Песчаник	$5,0 \cdot 10^{-3}$	$4,4 \cdot 10^{-3}$	$2,9 \cdot 10^{-3}$	1:9:5,8
»	Глина	$2,4 \cdot 10^{-4}$	$3,1 \cdot 10^{-3}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$	1:13:4,5
»	»	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-2}$	$3,0 \cdot 10^{-3}$	1:13:3
$P_2^{kaz_1}$	Доломит	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$9,0 \cdot 10^{-4}$	$1,6 \cdot 10^{-2}$	1:3,1:6,2
»	»	$9,5 \cdot 10^{-3}$	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$6,7 \cdot 10^{-1}$	1:1,5:7,2
»	»	$1,1 \cdot 10^{-4}$	$3,3 \cdot 10^{-4}$	$6,8 \cdot 10^{-1}$	1:3:6,5
$P_1^{puf}$	Известняк	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$2,4 \cdot 10^{-3}$	1:2:2,2
$P_1^{puf}$	»	$2,4 \cdot 10^{-4}$	$6,4 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-1}$	1:2,8:4
$P_1^{part}$	Доломит	$7,4 \cdot 10^{-5}$	$9,0 \cdot 10^{-4}$	$4,3 \cdot 10^{-1}$	1:12:6
$P_2^{kaz}$	Известняк	$2,3 \cdot 10^{-4}$	$2,1 \cdot 10^{-3}$	$6,1 \cdot 10^{-4}$	1:9:2,6

с изменением минералогического состава (В. П. Батурич, П. П. Авдусин — не опубликовано). Они позволяют расчленить уфимскую свиту на два стратиграфических горизонта — верхний и нижний. Подобным же образом по соотношению Co, Ni, Cu и других элементов выделяются пестроцветные отложения татарского яруса с отношением Co : Ni : Cu 1 : 5 : 2, верхнеказанские осадки с отношением 1 : 3 : 10 и т. д.

Кстати, наблюдаемое в ряде случаев повышенное содержание меди на контакте  $P_2^{kaz}$  и  $P_1^{uf}$  (табл. 1) с соотношением Co : Ni : Cu 1 : 5 : 25 (40) очень характерно и может быть использовано в качестве руководящего признака при стратиграфическом расчленении уфимских и нижеказанских отложений.

Геохимическое исследование относительно чистых разностей пестроцветных глин и песчаников из одного и того же стратиграфического горизонта не показало существенных отличий в соотношениях кобальта, никеля и меди. В известняках и доломитах характер соотношений также сохраняется постоянным. Отсюда мы приходим к выводу, что соотношение элементов семейства железа очень часто не зависит от литологического состава осадочных пород и обусловлено фаціальными особенностями их генезиса. Соотношение элементов семейства железа становится одним из признаков, по которому можно судить о происхождении и стратиграфическом положении отдельных свит или слоев осадочных пород.

Обращаясь к химическим анализам современных морских и других осадков, мы наблюдаем также постоянное в них присутствие Ti, V, Cr, Mn, Co и Ni, составляющих характерный парагенетический ряд элементов группы железа. Однако в осадках различных фаций — в дельтовых и в осадках неритовой области — отношения элементов семейства железа иногда довольно резко отличаются между собой. В дельтовых илах, которые образуются главным образом за счет механического осаднения крупного кластического материала, имеет место отношение Co : Ni : Cu : V : Fe : Mn 1 : 3 : 1,4 : 3 : 1400 : 20, а в илах неритовой области, состоящих в значительной части из гидроокисей тяжелых металлов (Fe, Mn), кремнекислоты и органических веществ — 1 : 10 : 3 : 3,2 : 8 : 2200 : 140\*.

Сравнивая эти отношения с найденными при анализе пермских пестроцветов, можно установить сходство между современными дельтовыми отложениями и древними уфимскими осадками (отношение 1 : 3 : 1,3 : 5 : 1600 : 50), некоторыми морскими илами и нижеказанскими глинами.

Это сходство не случайно и указывает на генетическую близость соответствующих осадков, несмотря на их различный возраст.

Из изложенного следует, что соотношение элементов семейства железа является характерным генетическим признаком, который может быть использован в целях раскрытия происхождения древних осадков.

Институт геохимии и аналитической химии  
им. В. И. Вернадского  
Академии Наук СССР

Поступило  
3 VII 1947

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Л. В. Пустовалов, Пробл. сов. геол., № 11 (1937). <sup>2</sup> В. А. Сулин, Воды нефтяных месторождений СССР, Л., 1935. <sup>3</sup> А. П. Виноградов и Т. Боровик-Романова, ДАН, 46, № 5 (1945). <sup>4</sup> И. И. Ромм, Диссертация ИГи АН СССР, 1943. <sup>5</sup> Д. П. Малеуга, ЖОХ, 12, в. 6 (1943).

\* Неравномерное распределение элементов семейства железа в осадках находит свое объяснение в различной скорости их отделения из растворов с гидроокисями железа и т. д. Вопрос этот изучается в Институте геохимии и аналитической химии АН СССР.