Доклады Академии наук СССР
1955. Том 100, № 4

ГЕОХИМИЯ

С. М. КАТЧЕНКОВ и Е. И. ФЛЕГОНТОВА

МАЛЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ В ПОРОДАХ ДЕВОНА ВОЛГО-УРАЛЬСКОЙ ОБЛАСТИ

(Представлено академиком Н. М. Страховым 4 XI 1954)

Девонские отложения в районах Волго-Уральской области залегают на породах фундамента. Нижний девон представлен отложениями бавлинской свиты и ее аналогами, средний девон — отложениями живетского яруса, верхний девон — отложениями франского и фаменского ярусов. Изученные нами образцы пород распределялись следующим образом: породы фундамента — 3, бавлинской свиты — 17, живетского яруса — 49, франского яруса — 133 (из пашийской свиты — 72, кыновской — 21, шуруровской — 26, доманика — 13, мендымской — 1).

Керновый материал был собран по ряду районов ТАССР, Куйбышевской обл., Башкирской АССР, Удмуртской АССР, Саратовской обл.; с запада — от Казани, на восток — до Сылтангулова и с севера — Удмуртская АССР — на юго-восток до Самарской Луки и Казанлы *.

Количественное определение химических элементов производилось методом спектрального анализа. В ряде образцов одновременно определялись V и Ni химическим методом. Эти образцы служили для проверки соответствия наших эталонов и спектральных определений. Сравнение двух методов показало удовлетворительное совпадение результатов. Съемка спектров производилась на кварцевом спектрографе ИСП-22, источником возбуждения служила дуга постоянного тока с угольными электродами при силе тока 10 а, напряжении 120 в. Эталоны готовились искусственно для песчаников и глин с основой из SiO_2 и $SiO_2 + Al_2O_3$, для карбонатов — из $CaCO_3$. Кроме определяемых элементов, в эталоны были введены железо, щелочные и щелочноземельные элементы и некоторые малые элементы, так что их состав был близок к природным пробам. Дополнительно использовались эталоны, приготовленные на глине методом добавок ([7]). Эталоны имели концентрации малых элементов от 0,001 до 0,3%.

Определения проводились по следующим линиям: Mn 2605,69 Å, V 3183,98 и 3185,40 Å, Cr 4254,35 Å, Ni 3414,76 Å, Cu 3247,54—3273,96 Å. Почернения спектральных линий элементов измерялись на микрофотометре МФ-2. Градуировочные графики строились в координатах $S_л$ или $\Delta S = S_л - S_{фон}$ и $\lg C\%$, в отдельных случаях — по разности почернений линии элемента примеси и линии основы Si 2532,4 Å, Ca 4585,8 и 3158,87 Å. Эталоны фотографировались на каждой пластинке при тех же условиях, что и анализируемые пробы. Графики имели прямолинейные отрезки в интервалах концентрации от 0,003 до 0,3%, на них ложились концентрации элементов в образцах, определенных химическим методом. Осадочные породы девона в изученных нами районах были представлены песчаниками, алевролитами, глинами и в небольшом количестве карбонатными породами — мергелями, известняками и доло-

* Отбор образцов и литологическое определение пород производились К. И. Ломоть

Таблица 1

Тип породы	Возраст	Число образцов	Mn, %	V, %	Cr, %	Ni, %	Cu, %	Отношение Mn:V:Cr:Ni:Cu (содерж. V принято за единицу)
Породы фундамента	Фундамент	3	0,12	0,02	0,1	0,05	0,06	6:1:5:2,5:3,0
Песчаники	Бавлинская свита D_1 . . .	7	0,06	0,006	0,008	0,003	0,002	10:1:1,3:0,5:0,33
"	Живетский ярус D_2	8	—	—	—	—	0,001	
"	Франский ярус (пашийские слои) D_3	15	0,02	сл.	0,0006	0,0001	0,0001	
Алевролиты	Среднее D из D_1, D_2 и D_3 .	30	0,017	0,002	0,003	0,001	0,001	10:1:1,5:0,5:0,5
"	Бавлинская свита D_1	5	0,037	0,011	0,022	0,011	0,004	
"	Живетский ярус D_2	9	0,036	0,003	0,002	0,0015	0,001	
"	Франский ярус D_3	20	0,046	0,0026	0,0033	0,002	0,002	
Глинистые алевролиты	Среднее D из D_1, D_2 и D_3 .	34	0,04	0,0055	0,009	0,005	0,002	7,3:1:1,6:0,9:0,36
" "	Живетский ярус D_2	6	0,05	0,012	0,01	0,007	0,004	
"	Франский ярус (пашийские слои) D_3	11	0,12	0,007	0,006	0,004	0,003	
" "	Среднее D из D_2 и D_3 . . .	17	0,085	0,0095	0,008	0,0055	0,0035	8,9:1:0,84:0,57:0,37
Глина	Бавлинская свита D_1	4	0,07	0,0115	0,018	0,012	0,01	6,1:1:1,56:1,04:0,87
"	Живетский ярус D_2	21	0,07	0,011	0,014	0,005	0,005	6,3:1:1,27:0,45:0,45
"	Франский ярус (пашийские кыновские, шугуровские, доманиковые слои) D_3 . .	39	0,085	0,009	0,011	0,0075	0,0095	9,4:1:1,22:0,83:1,0
"	Среднее D из D_1, D_2 и D_3 .	64	0,075	0,0103	0,014	0,0082	0,0082	7,2:1:1,37:0,80:0,80
Глинистые известняки	Живетский ярус D_2	1	0,45	—	0,004	0,005	0,006	
" "	Франский ярус (кыновские, шугуровские, доманиковые слои) D_3	8	0,034	0,014	0,007	0,0053	0,02	2,4:1:0,5:0,38:1,43
Мергели	Франский ярус (кыновские, шугуровские, доманиковые слои) D_3	13	0,108	0,001	0,006	0,006	0,011	108:1:6:6:11,0
Известняки	Бавлинская свита D_1	1	0,09	—	—	—	—	
"	Живетский ярус D_2	4	0,12	—	0,005	0,001	0,002	
"	Франский ярус (пашийские, кыновские, шугуровские, доманиковые, мендымскиеслои) D_3	28	0,13	0,0001	0,001	0,001	0,00035	1300:1:10:10:3,5
"	Среднее D из D_2 и D_3 . . .	31	0,12	0,0001	0,0027	0,0009	0,0012	1200:1:27:9:12
Кларк земной коры (по А. П. Виноградову)			0,09	0,015	0,02	0,008	0,01	6,0:1:1,33:0,53:0,66

митами. Для сравнения все образцы были подразделены на указанные типы пород.

В табл. 1 приведено среднее содержание химических элементов для фундамента, бавлинской свиты, живетского яруса и франского яруса, дополнительно дается среднее содержание элементов для девона как среднее из 3 горизонтов (D_1, D_2, D_3). Для франского яруса среднее содержание дается из 4 горизонтов по свитам (пашийская, кыновская, шугуровская и доманик). Перейдем к рассмотрению отдельных элементов.

Марганец. В песчаниках девона Mn содержится только в бавлинской свите. В алевролитах всех трех горизонтов девона содержание Mn в среднем 0,04%. Глинистые алевролиты франского яруса содержат Mn в два с лишним раза больше, чем живетские. Содержание Mn в глинистых породах фундамента 0,12%, в глинах отдельных горизонтов девона одного порядка 0,07—0,085%. Однако как для алевролитов, так и для глин наблюдается повышение концентрации Mn во франском ярусе. В карбонатных породах содержится 0,12% Mn с незначительным понижением в бавлинской свите. Как общую закономерность для марганца можно отметить накопление его в карбонатных породах девона.

Ванадий. Распределение V в осадочных породах девона представляет большой интерес в связи с повышенным содержанием его в нефтях палеозоя Русской платформы, доходящим до 50% V_2O_5 на золу, в то время как в третичных нефтях Советского Союза не более 1—2% V ([2, 5]). Среднее содержание V в глинах 0,015% (по А. П. Виноградову) и 0,012% (по Иосту), в песчаниках 0,002%, в известняках 0,001%. Среднее содержание V для отдельных типов пород девона, полученное нами, дано в табл. 1. В глинистых известняках франского яруса среднее содержание V 0,014%, т. е. значительно выше, чем в глинах, что связано с повышенным содержанием V в образцах доманика. Рассматривая распределение V по стратиграфическим горизонтам, можно отметить, что наибольшее содержание его обнаружено в породах фундамента (0,02%); в глинистых породах бавлинской свиты, живетского и франского ярусов оно, как правило, одного порядка.

Хром. Этот элемент имеет широкое распространение в осадочных породах девона, практически Cr присутствует почти во всех изученных нами типах пород. Среднее содержание Cr в изученных породах дано в табл. 1. Из этих данных видно, что Cr накапливается в осадочных породах с глинами. Отношение V : Cr показывает, что V и Cr распределяются равномерно в терригенных породах; в глинах происходит относительное накопление V по сравнению с Cr. В карбонатных породах V большей частью отсутствует. Рассматривая распределение Cr по стратиграфическим горизонтам, можно заметить, что содержание его понижается от бавлинской свиты к франскому ярусу; особенно хорошо это видно на глинах. Распределение Cr в породах фундамента показывает, что его содержание резко колеблется по площади; так, образец биотитового гнейса из коры выветривания (Казанское Прикамье, Янга-Аул) содержит 0,27% Cr, образец эффузивной породы (Удмуртская АССР, Варзи-Ятчи) 0,026% Cr, а в образце биотитового гнейса из района Жигулевска Cr отсутствует.

Никель. Литературных данных по распределению Ni в осадочных породах очень мало. По данным Д. П. Малюги ([6]), содержание Ni в кислых породах 0,0027%, в основных 0,350%, т. е. в последних в 130 раз больше. В образцах биотитового гнейса из Янга-Аула содержится 0,14% Ni, из Жигулевска 0,005% Ni, в образце эффузивной породы из Варзи-Ятчи 0,015% Ni. Нами был проанализирован образец из коры выветривания (Миасс, из коллекции С. В. Королевой). В нем содержится 0,30% Ni. Э. С. Залманзон и Е. С. Шишова ([4]) получили среднее содержание Ni в глинах пашийской свиты 0,0042%. Полученные нами величины средних концентраций Ni в породах девона приведены в табл. 1; среднее содержание Ni в глинах пашийской свиты 0,005%. Из этих данных видно, что

Ni концентрируется с глинистой частью осадочных пород, но, в отличие от V, он в большой степени накапливается и в карбонатных породах. Это видно из отношения V : Ni; в терригенных породах оно равно 1,1—2,7 (в земной коре 1,9), а в карбонатных породах девона 0,12—0,33, т. е. Ni преобладает над V. Поэтому геохимическая история Ni в осадочных породах девона несколько отличается от истории накопления V и Cr: так например, в глинах франского яруса немного больше Ni, чем в живетском ярусе, а V и Cr, наоборот, меньше.

Породы бавлинской свиты обогащены Ni в большей степени, чем живетского и франского ярусов; это связано с первичным его происхождением из пород фундамента, где его средняя концентрация 0,05%.

Медь. Cu присутствует почти во всех типах пород от песчаников до известняков. Накопление Cu приурочивается к глинисто-карбонатным породам; в песчаниках, алевролитах и известняках содержание Cu понижается. Полученное нами среднее содержание Cu в породах девона дано в табл. 1. В породах фундамента Cu распределена неравномерно; больше всего ее содержится в образце эффузивной породы Варзи-Ятчи — 0,12%, в образце биотитового гнейса из Янги-Аула — 0,06%, в образце из Жигулевска Cu не обнаружена. Некоторое накопление Cu отмечается также в породах бавлинской свиты и особенно в глинистых известняках и мергелях франского яруса. Если в бавлинской свите это обогащение связано с влиянием пород фундамента, то во франском ярусе, породы которого являются более карбонатными, чем породы живетского яруса, это обогащение, вероятно, связано со вторичными процессами; так как Cu медленнее осаждается в природных водах, чем элементы группы железа ([6]), то в дальнейшем при взаимодействии с $CaCO_3$ происходит обогащение осадков Cu ([1]).

На основе проведенных исследований по распределению малых элементов группы железа и меди в девонских отложениях можно сделать следующие выводы.

1. Породы бавлинской свиты сохранили в большей степени связь с породами фундамента, чем живетского и франского ярусов, на что указывает повышенное содержание в них малых элементов.

2. Установлено, что содержание малых элементов в породах живетского и франского ярусов сравнительно близко, однако заметно относительное повышение концентрации V и Cr в живетском ярусе, а Mn, Ni и Cu во франском ярусе. В карбонатных породах относительно больше концентрируется Ni по сравнению с V.

3. Отношения малых элементов в различных типах пород и стратиграфических горизонтах девона показывают заметные колебания, указывающие на изменения условий осадконакопления во времени, которые могут быть использованы для корреляции этих разрезов.

Всесоюзный нефтяной научно-исследовательский геолого-разведочный институт

Поступило 14 VI 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] А. Д. Архангельский, Н. В. Соловьев, Изв. АН СССР, сер. геол., № 2 (1938). [2] А. П. Виноградов, Сборн. акад. В. И. Вернадскому, 1, Изд. АН СССР, 1936. [3] А. П. Виноградов, Геохимия редких и рассеянных элементов в почвах, Изд. АН СССР, 1950. [4] Э. С. Залманзон, Е. С. Шишова, ДАН, 85, № 4 (1952). [5] С. М. Катченков, ДАН, 86, № 4 (1952). [6] Д. П. Малюга, ДАН, 58, № 9 (1947). [7] В. К. Прокофьев, Фотографические методы количественного спектрального анализа металлов и сплавов, 1951. [8] А. Е. Ферсман, Геохимия, 4, 1938.