

Доктору геол.-мин. наук У. Н. Тимскому

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

На правах рукописи

Е. Н. БОРИСЕНКО

† ГЕОХИМИЯ ГЛЕЕВОГО КАТАГЕНЕЗА В
ПОРОДАХ КРАСНОЦВЕТНОЙ ФОРМАЦИИ
(на русском языке)

Специальность: 04.00.02 — геохимия

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата геолого-минералогических наук

Москва

-1974-

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

На правах рукописи

Е.Н. БОРИСЕНКО

**ГЕОХИМИЯ ГЛЕЕВОГО КАТАГЕНЕЗА В
ПОРОДАХ КРАСНОЦВЕТНОЙ ФОРМАЦИИ
(на русском языке)**

Специальность: 04.00.02 — геохимия

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата геолого-минералогических наук

Москва

-1974-

Работа выполнена в Институте геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии АН СССР.

Научный руководитель - доктор геолого-минералогических наук профессор А.И.Перельман.

Официальные оппоненты:

1. Доктор геолого-минералогических наук А.В.Щербаков
2. Кандидат геолого-минералогических наук Е.И.Парфенова

Ведущая организация - Институт минералогии, геохимии и кристаллохимии редких элементов Мин.геологии СССР и АН СССР.

Автореферат разослан "11" марта 1974г.

Защита диссертации состоится "12" апреля 1974г. в 15 час. на заседании рудно-минералого-геохимической секции Ученого совета Института геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии АН СССР по адресу: 109017, Москва X-17, Старомонетный пер., 85

С диссертацией можно ознакомиться в Дирекции ИГЕМ АН СССР.

Ученый совет просит принять участие в заседании или прислать отзывы в двух экземплярах, заверенные печатью учреждения.

Ученый секретарь ИГЕМ
АН СССР

Ю Сафонов

(Ю.Г.Сафонов)

С породами красноцветной формации пространственно и генетически связаны месторождения меди, урана, хрома, свинца, серебра и других металлов. Многие исследователи считают, что источником металла при формировании этих месторождений служила сама красноцветная толща. Первоначальное накопление металлов в ней могло быть рассеянным и незначительным, но последующие процессы, обусловливавшие перераспределение вещества, могли создать промышленные концентрации рудных компонентов. Особенно большая роль в перераспределении вещества отводится деятельности подземных вод - катагенезу. В связи с этим возникла необходимость изучения геохимических особенностей катагенеза в породах красноцветной формации и изменений, произошедших в них под воздействием подземных вод. Одним из наиболее распространенных видов катагенеза в породах красноцветной формации является глеевый катагенез, в результате которого в красноцветных толщах на фоне преобладающей красно-бурой окраски разных оттенков появляются прослойки и пятна голубоватого, зеленоватого, сизого и светло-серого цвета, что придает толщам яркий пестрый вид. Изучению глеевого катагенеза и посвящается данная работа.

Исследованиями А.Е.Ферсмана, И.В.Полова, В.И.Данчева, А.Н.Гейслера, А.И.Перельмана доказано вторичное происхождение зеленовато-светло-серой окраски в красноцветных толщах в результате восстановления и частичного выноса железа под воздействием подземных вод.

А.И.Перельман (1959) назвал этот процесс глеевым катагенезом. Он первый обратил внимание на то, что процесс изменения окраски пород в красноцветной формации по своему характеру аналогичен оглеению, протекающему в современных четвертичных отложениях и почвах, и предложил распространить этот термин на подзону

катагенеза.

Для понимания процессов глеевого катагенеза большое значение имеют общие представления об окислительно-восстановительных процессах в земной коре, основы которых были заложены в трудах В.И.Вернадского, А.Е.Ферсмана, В.М.Гольдшмидта, Б.Б.Полынова и в дальнейшем развиты в работах А.А.Саукова, В.В.Щербины, А.М.Овчинникова, В.М.Латимера, Р.Гаррелса, А.В.Щербакова, К.Краускопфа, А.К.Лисицына и др. Большую важность для понимания современного оглеения и процессов современного минералообразования имеют работы Ф.В.Чухрова, К.В.Веригиной, В.В.Добровольского, Н.Н.Матиняна, Е.И.Парфеновой, И.П.Сердобольского и других.

Исследованиями А.И.Перельмана (1959, 1961, 1965, 1972), С.Г.Батулина (1963, 1965), Е.Н.Борисенко (1962, 1965, 1970, 1971, 1973), И.С.Данилина (1968), О.И.Зеленовой (1963, 1967), Г.В.Комаровой (1969), А.Е.Лукина (1970), И.Б.Никитиной (1973), В.П.Феоктистова и Л.Е.Крамаренко (1971) и другими было показано, что процессы глеевого катагенеза широко распространены в осадочных породах и особенно в красноцветной формации.

Распределение макроэлементов (Fe, Mn, Ca, P и др.) в процессе оглеения было достаточно полно освещено предыдущими исследователями. Напротив поведение рудных микроэлементов (Cu, V, Cr, Mo, Ag, Pb, Ni, Co и др.) в этом процессе не было изучено. Вместе с тем оно представляет научный и практический интерес как при решении вопросов генезиса рудных месторождений, так и при разработке эффективных методов их поисков. В связи с этим главную задачу наших исследований составляло изучение геохимии микроэлементов в процессе глеевого катагенеза. Для решения этого основного вопроса необходимо было также уточнить масштабы проявления глеевого катагенеза в породах красноцветной формации раз-

ного возраста, генезиса и положения в геотектонических структурах, определить морфологические, физико-механические и геохимические особенности его проявления в этих породах.

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

Основным объектом исследования при изучении глеевого катагенеза был геохимический профиль, включающий эпигенетические изменения в былых водоносных горизонтах и в примыкающих к ним частях водоупоров. В него входят неизменные красно-бурые глинистые породы, оглеенные глинистые породы, оглеенные песчаники или другие водопроницаемые породы и неизменные красно-бурые водопроницаемые породы. Изучение карбонатного глеевого катагенеза проводилось путем отбора и сравнения сопряженных (красно-бурые и зеленовато-серые) проб из литологически однородных пород. Сопряженные пробы отбирались в непосредственной близости друг от друга, расстояние между ними не превышало 10 см. При ширине оглеенного горизонта более 10 см пробы отбирались из центральной части оглеенного горизонта и непосредственно на контакте его с породами другого литологического состава. Неизменные красно-бурые породы опробовались через 0,5 м.

Сопряженные пробы подвергались минералого-петрографическому и геохимическому изучению, основанному на следующих видах анализов: химический (в том числе полярографический), спектраль-

ный, рентгено-химический, термический, инфракрасной спектроскопии, гранулометрический. Кроме того изучались прозрачные и полированные шлифы, определялась эффективная пористость и емкость поглощения оглеенных и неоглеенных пород. Методом фазового анализа определялись формы нахождения меди в красноцветных и оглеенных породах. Всего изучено 3000 проб, из них 1000 пар проб сопряженных. Результаты спектральных и химических анализов обрабатывались методами математической статистики. Для выражения характера поведения микроэлементов в процессе глеевого катагенеза введено понятие о коэффициенте оглеения (K_X^O), представляющем собой отношение содержания элемента "х" в оглеенной породе к содержанию его в неизменной красно-бурой породе.

Реферируемая работа состоит из введения, 5 глав и основных выводов, содержит 145 страниц машинописного текста, 85 рисунков и 46 таблиц. Список литературы включает 290 наименований работ.

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

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

НЕКОТОРЫЕ ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ КРАСНОЦВЕТНОЙ ФОРМАЦИИ

Сравнение содержаний микроэлементов в красноцветах Приуралья, Средней Азии и Ц. Казахстана по методу геохимических спектров показало, что красноцветная толща каждого района имеет геохимическую специфику. Поскольку красноцветные отложения являются результатом аккумуляции продуктов разрушения области сноса, претерпевших лишь незначительную дифференциацию и переработку в процессе переноса и осадконакопления, они отражают в себе основные металлогенические особенности пород области сноса.

На Урале, который служил областью сноса для P_2 красноцветов Приуралья, широким развитием пользуются основные и ультраосновные породы (около 60% от общей площади распространения магматических пород). Это обусловило значительно повышенные содержания в красноцветах Приуралья Cr, Co, Ni, Sc, V - характерных элементов основных и ультраосновных пород.

При формировании меловых красноцветных толщ Средней Азии основную роль играли продукты разрушения кислых эффузивов и связанных с ними полиметаллических месторождений, а также гранитоидов, их дериватов и древних осадочных пород, распространенных на Тянь-Шане и Памиро-Алае. Это обусловило относительно повышенное содержание в них Pb, Mo, Y, Ag, Sr.

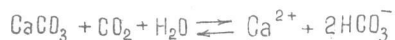
В формировании C_2-P_1 красноцветов Ц. Казахстана принимал участие сложный комплекс пород: кислые эффузивы, частично породы основного состава и древние осадочные толщи с повышенным содержанием меди. Д.Г. Сапожниковым (1948) на территории Ц. Казахстана установлена региональная зараженность медью средне- и верхнепалеозойских терригенных толщ, перекрывающих древние

складчатые структуры. Это обусловило повышенное содержание меди в красноцветных отложениях C_2-P_I Ц.Казахстана.

КАТАГЕНЕТИЧЕСКОЕ ОГЛЕЕНИЕ В КРАСНОЦВЕТНОЙ ФОРМАЦИИ

В породах красноцветной формации оглеение протекало под воздействием пластовых подземных вод. Как известно, окислительно-восстановительные условия в подземных водах во многом регулируются влиянием жизнедеятельности анаэробных микроорганизмов. Необходимым условием развития микроорганизмов в водоносном горизонте является присутствие растворенного органического вещества. Последнее поступает в водоносные горизонты тремя путями: 1) с поверхности, вместе с инфильтрующимися на глубину подземными водами; 2) при выщелачивании органических веществ, заключенных в самих водовмещающих породах; 3) в результате миграции углеводов из нефтегазовых залежей.

Анаэробы отнимали необходимый им кислород у гидроокислов железа и марганца, обволакивающих или цементирующих терригенные частицы красноцветных пород, восстанавливая $Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$, $Mn^{4+} \rightarrow Mn^{2+}$, что приводило к осветлению пород. Одновременно они продуцировали большое количество свободной углекислоты. Последняя способствовала растворению карбонатов и появлению в водах подвижного кальция и карбонат-иона HCO_3^- по реакции:



Подвижное двухвалентное железо могло частично выноситься диффузным путем за пределы оглеенного горизонта. Вынос железа так же, как и при современном оглеении, мог осуществляться в бикарбонатной форме $Fe(HCO_3)_2$ и в виде органо-минеральных комплексов. "Железистая рубашка" снималась с терригенных частиц пород и они становились светлоокрашенными - оглеенными.

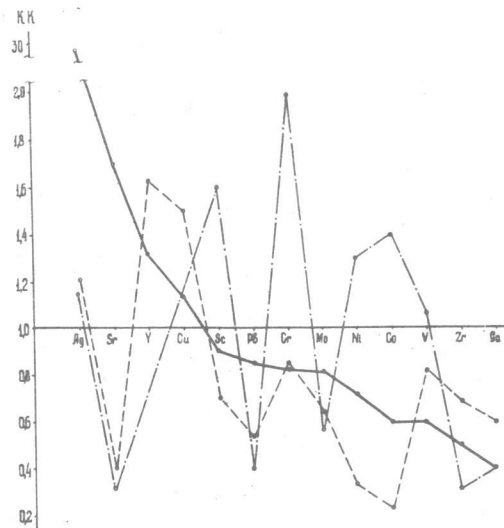


Рис. 1 Геохимические спектры содержания микроэлементов в красноцветных алюросиликатах Средней Азии (—), Приуралья (---), C_2-P_1 Ц.Казахстана (-.-.-)

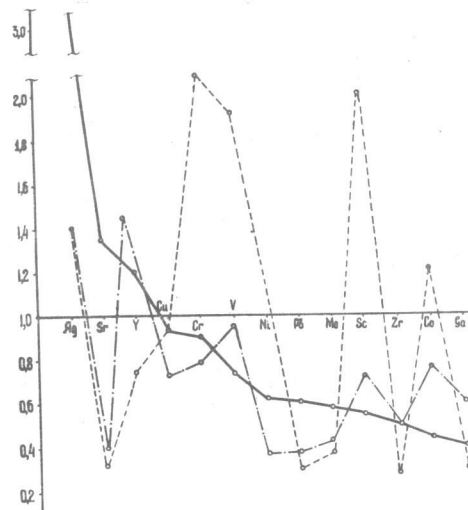


Рис. 2 Геохимические спектры содержания микроэлементов в глинистых алюросиликатах Приуралья (---) Средней Азии (—) и C_2-P_1 Центрального Казахстана (-.-.-)

Автором разработана морфологическая классификация глеевого катагенеза в красноцветной формации. Выделено два больших типа катагенетического оглеения: сплошное и приконтактное. Сплошное оглеение характерно для маломощных прослоев и линз песчаников и конгломератов (от нескольких сантиметров до 1 м), заключенных в толще глинистых красноцветных пород. Оно описано в отложениях P_2 Приуралья (бассейны рек Чепцы и Тулвы) и в S и P_9 отложениях Средней Азии (хребты Каратегин, Петра Первого, Кугитанг). Приконтактное оглеение развивается на границе водоносных и водоупорных пород. Зоны оглеения выделяются в виде хорошо прослеживаемых светлоокрашенных полос. Это наиболее распространенный тип катагенетического оглеения в красноцветной формации. Он описан во всех изученных красноцветных толщах. Установлено, что характер и величина зон приконтактного оглеения зависит от механического состава пород, их трещиноватости, количества рассеянной органики и от мощности водоносного горизонта. Указанные типы разделены на более мелкие единицы - подтипы, классы и виды оглеения былых водоносных и водоупорных горизонтов.

Сравнение физико-механических свойств оглеенных и неизмененных красно-бурых пород показало, что при оглеении увеличивается дисперсность пород и уменьшается их пористость. Содержание фракции $< 0,001$ мм в оглеенных алевролитах на 15-20%, а в оглеенных песчаниках на 12-16% выше, чем в красно-бурых. Увеличение дисперсности пород сопровождается повышением гидратации минералов.

По данным рентгено-структурного анализа в высокодисперсной фракции оглеенных и неизмененных красноцветных пород присутствуют магнезиальные хлориты, мусковит, кварц, каолинит и смешан-

нослоистые слюдисто-монтмориллонитовые образования. Исследование этой фракции методами инфракрасной спектроскопии показало, что в неоглеенных красноцветных породах хлориты и мусковиты мало изменены, не гидратированы или слабогидратированы. В оглеенных породах хлориты и мусковиты изменены сильнее, мусковит часто имеет неустойчивую решетку, четко намечается тенденция перехода гидромусковита в монтмориллонит. Емкость поглощения оглеенных пород увеличена на 20-30% (по сравнению с красно-бурыми). Одновременно происходит уменьшение пористости в песчаниках - в I,3-I,7 раза, в алевролитах - в I,2-I,5 раза.

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

Оглеенные зоны в толще красноцветных пород обычно строго следуют контурам контакта водоносных и водоупорных горизонтов. Такой характер оглеения сохраняется и в том случае, когда песчаники ложатся на размытую поверхность глинисто-алевролитистой толщи. То есть оглеение произошло после формирования данной толщи пород, погружения их на глубину и перекрытия песчаных прослоев глинистыми.

Если в оглеенной части прослоев песчаников встречаются гальки красноцветных глинистых пород, они также подвергаются эпигенетическому оглеению. Причем мелкие гальки, как правило, оглеены целиком и имеют зеленовато-серую окраску. Более крупные оглеены только по внешнему контуру, а в центре имеют красно-бурый или розоватый цвет. В неоглеенной части водоносного

горизонта гальки сохраняют свой первоначальный красно-бурый цвет.

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

Таким образом, оглеение протекает под воздействием микроорганизмов в насыщенных водой породах в любое время, когда там создаются восстановительные условия. Начало оглеения в породах красноцветной формации - период накопления осадка и превращения его в породу, конец - иссушение водоносного горизонта. Однако наиболее интенсивно приконтактное оглеение проявляется после отложения красноцветных толщ и погружения их на некоторую глубину. В это время формируются водоносные и водоупорные горизонты, в них создаются наиболее благоприятные условия для жизнедеятельности анаэробных микроорганизмов.

Помимо эпигенетического в красноцветной формации развито и диагенетическое оглеение. В большинстве случаев по морфологическим признакам диагенетическое оглеение легко отличается от катагенетического. Это оглеение не связано с гидродинамическими особенностями вод, циркулировавших в водоносных горизонтах. Оно развивалось вокруг небольших очагов захороненной органики, как растительного, так и животного происхождения, создававших восстановительную среду.

ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ КАРБОНАТНОГО ГЛЕЕВОГО КАТАГЕНЕЗА

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

В нижнемеловых красноцветах Южной Ферганы наиболее ярко глеевый катагенез проявлен в отложениях муянской свиты нижнего мела (апт-неоком). Эпигенетическое оглеение здесь приурочено преимущественно к прослоям песчаников и конгломератов. Широко развито сплошное и приконтактное оглеение. В разрезе муянской свиты описано 12 эпигенетических профилей. Ширина оглеенных зон колеблется от нескольких см (в глинах) до 1,0 м (в конгломератах). Минеральный состав кластической части красноцветных и оглеенных пород одинаков. В песчаниках он представлен полевыми шпатами, кварцем, биотитом, хлоритом, обломками кремнистых и карбонатных пород, единичными зернами гематита, эпидота, пироксена. В алевролитах - кварцем, полевыми шпатами, глинистыми минералами, серицитом и хлоритом.

Цемент красноцветных пород глинисто-карбонатно-железистый и карбонатно-железистый. Оглеенных песчаников - глинисто-карбонатный и карбонатный с реликтами гидроокислов железа. В оглеенных алевролитах цемент карбонатно-глинистый. В оглеенных породах отмечается вторичная карбонатизация, разъедание зерен полевых шпатов карбонатами цемента и уменьшение количества гидро-

окислов железа в цементе. Вынос железа колеблется от 15 до 55%.

Изучение распределения микроэлементов в неизмененных и оглеенных породах показало различное поведение Cu, Pb, Ni, Cr, V, Mo, Ag, Co в процессе глеевого катагенеза. Характер поведения элементов при оглеении устанавливается с помощью коэффициента оглеения (K_X^O). Статистически установлено, что элементы с K_X^O больше 1,1 накапливаются при оглеении, а с K_X^O меньше 0,9 - выносятся. В глинистых алевролитах K^O (Cu, Pb, Ni, Mo, Co) меньше 0,90, K^O (V, Ag) больше 1,10. В песчаниках K^O (Pb, Mo) меньше 0,90, K^O (Cu, Cr, Co, V, Ag) больше 1,10. Проверка достоверности выноса-привноса с применением критерия Фишера при 0,95% значимости показала, что в процессе приконтактного оглеения песчаников и глинистых алевролитов муянской свиты нижнего мела Cu и Co выносятся из алевролитов и накапливаются в оглеенных песчаниках. Ag и V накапливаются в оглеенных песчаниках и алевролитах. Pb и Mo, наоборот, выносятся из оглеенных пород.

Верхнепермские красноцветные отложения изучались в Пермской, Кировской, Оренбургской, Горьковской и Актыбинской областях, в Баш. АССР, Тат. АССР и Удм. АССР. В них повсеместно наблюдаются проявления глеевого катагенеза. Морфология его аналогична описанной в меловых красноцветах Ю. Ферганы. Наибольшим распространением пользуется приконтактное оглеение с шириной оглеенных зон от 5 до 40 см и меньше сплошное оглеение.

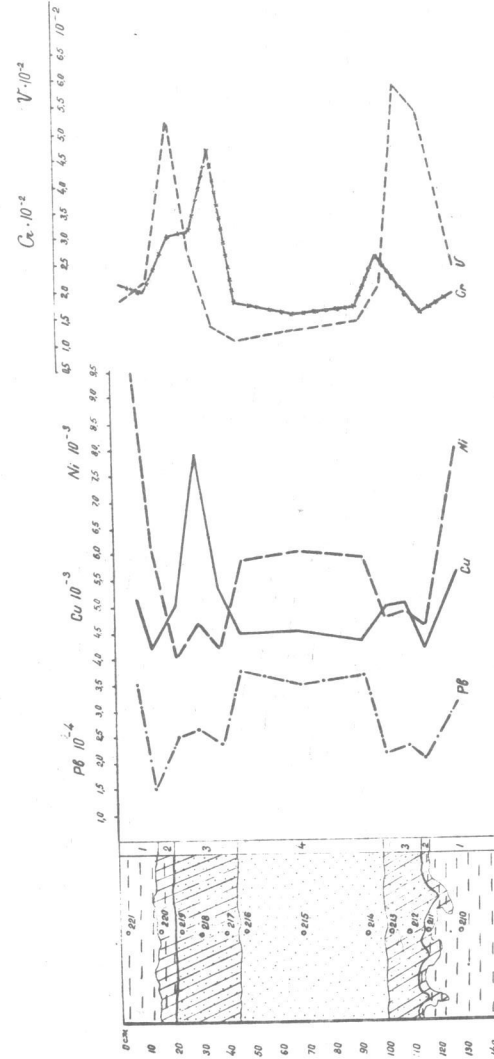
Сравнение химического состава оглеенных и неизмененных пород показало заметное перераспределение элементов при оглеении. В результате оглеения изменяются статистические законы распределения микроэлементов. В оглеенных породах они распределены более неравномерно и испытывают большую степень рассеяния от их среднего содержания. Статистические оценки параметров рас-

пределения разностей содержаний элементов в оглеенных и неизмененных красно-бурых породах показали, что в оглеенных песчаниках верхней перми Приуралья возможно накопление Cu , Cr , V , Zr , в оглеенных алевролитах - Cr и V . Из оглеенных песчаников возможен вынос Pb , Ni , Mo , из оглеенных алевролитов - вынос Pb , Ni , Mo , Cu . Характер распределения микроэлементов по эпигенетическому профилю в верхнепермских красноцветных отложениях (рис. 3) аналогичен распределению их в нижнемеловых отложениях Ю.Ферганы.

Оглеение в отложениях пермо-карбона Ц.Казахстана наиболее детально изучено на примере джезказганской свиты C_2-C_3 в районе месторождения Джезказган, где наряду с красноцветными широко распространены и сероцветные породы. Установлено, что помимо сингенетически-диагенетической сероцветной окраски в породах джезказганской свиты широко развита и эпигенетическая, обусловленная процессами глеевого катагенеза. Наибольшим распространением пользуется приконтактное оглеение. Красноцветные породы (аргиллиты, глинистые и песчаные алевролиты) на границе с прослоями безрудных красноцветных и рудоносных сероцветных песчаников оглеены на глубину от нескольких см до 1 м и имеют светло-серую и голубовато-зеленовато-серую окраску.

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

Содержание микроэлементов в породах джезказганской свиты обычно ниже кларка. Исключение составляет медь, содержание которой здесь соответствует 1,5 кларкам. В красноцветных породах, претерпевших глеевый катагенез, микроэлементы перераспределены.



1 КРАСНО-БУРЫЕ ГЛИНИСТЫЕ АЛЕВРОЛИТЫ
2 СЕРОВАТО-СЕРЫЕ ГЛИНИСТЫЕ АЛЕВРОЛИТЫ (ПРОДУКТ ОГЛЕЕНИЯ КРАСНО-БУРЫХ ГЛИНИСТЫХ АЛЕВРОЛИТОВ)
3 ГОЛУБОВАТЫЕ ПЕСЧАНИКИ (ПРОДУКТ ОГЛЕЕНИЯ РОЗОВАТО-БУРЫХ МЕЛКОЗЕРНИСТЫХ ПЕСЧАНИКОВ)
4 РОЗОВАТО-БУРЫЕ МЕЛКОЗЕРНИСТЫЕ ПЕСЧАНИКИ

Рис. № 3 Эпигенетическое оглеение и распределение микроэлементов в верхнепермских красноцветных отложениях Приуралья (бассейн р.Камы у г.Елабуги).

Характер распределения Pb, Ni, Co, V, Cr, Mo, Ag в эпигенетических профилях джеказганской свиты аналогичен наблюдавшемуся в красноцветах P₂ Приуралья и C₇I Ю.Ферганы. Распределение Cu иное. Она распределена по-разному в эпигенетических профилях с безрудными и рудоносными песчаниками (табл. 1). В первом слу-

Таблица № 1

Перераспределение микроэлементов при приконтактном оглеении в породах джеказганской свиты

	Коэффициенты оглеения				
	Накопление			Вынос	
	I, II-I,5	I,5I-2,0	>2,0	0,89-0,50	< 0,50
	а) Алевролиты, аргиллиты				
Оглеение на границе с безрудными песчаниками	Co, V, Ag			Zr, Mo	Cu, Pb
Оглеение на границе с рудоносными песчаниками	Co, V, Y	Cu	Ag	Pb, Mo, Ni	
	б) песчаники				
Оглеение в безрудных прослоях	Co, Zr, Sc	Cu, Ag		Pb, Ni, Mo	
Оглеение в прослоях, включающих медную руду	Co, Ag	Cr, V		Cu, Mo, Y	Pb

чае наблюдается уменьшение содержания меди в оглеенных алевролитах (аргиллитах) и увеличение в оглеенных песчаниках. Во втором - увеличение содержания ее в оглеенных алевролитах и уменьшение в оглеенных песчаниках. В оглеенных породах на контакте с рудоносными песчаниками наблюдаются иногда мелкие включения эпигенетических сульфидов меди.

Морфологические и геохимические особенности приконтактного оглеения в безрудных и рудоносных песчаниках и контактирующих с ними алевролитах (аргиллитах) позволяют считать, что оглеение и рудообразование - это два одновременных процесса. Оглеение произошло раньше рудообразования.

ГЕОХИМИЧЕСКИЕ БАРЬЕРЫ И ЗОНЫ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ КАРБОНАТНОГО ГЛЕЕВОГО КАТАГЕНЕЗА

Изучение геохимических особенностей глеевого катагенеза в красноцветных отложениях разного возраста и разных районов показало единый характер перераспределения элементов во всех изученных отложениях. Глинистые породы в результате оглеения обедняются микроэлементами (исключение составляют V, Ag, частично Sr и Co). В песчаниках - наряду с выносом (Pb, Mo, Ni, частично Co, Y) происходит и накопление элементов, вынесенных из оглеенных глин (Cu, частично Co). Масштабы наблюдавшегося накопления и выноса элементов при оглеении красноцветных пород показаны в табл.2.

Установлено, что миграция большинства элементов имела локальный характер. Перераспределение их происходило в пределах данного эпигенетического профиля. Существует корреляционная связь между содержанием элементов в оглеенных и неоглеенных красноцветных породах. Это определяет эллипсоидальный характер полей распределения элементов на графиках, отражающих поведение их в глеевом катагенезе (рис.4,5).

Распределение элементов внутри оглеенного горизонта неравномерное. Максимальные содержания накапливающихся (и минимальные выносящихся), независимо от ширины оглеенной зоны, приурочены к границе зоны оглеения в песчаниках и к контакту оглеен-

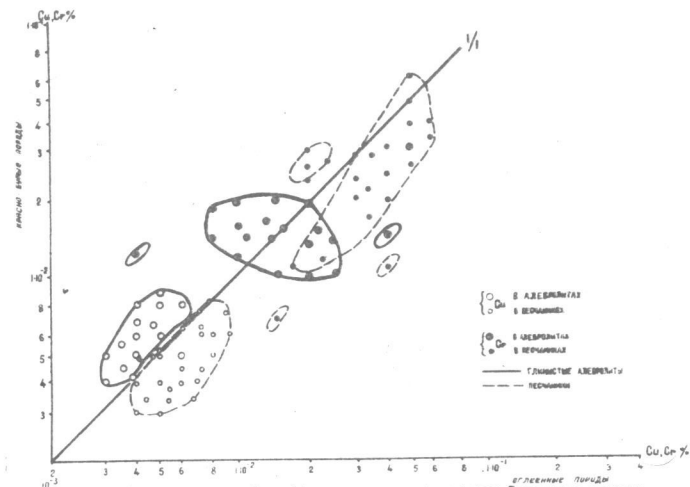


Рис.4 Перераспределение Cu и Co в верхнеюрских красноцветях Приуралья в процессе глеевого катагенеза.

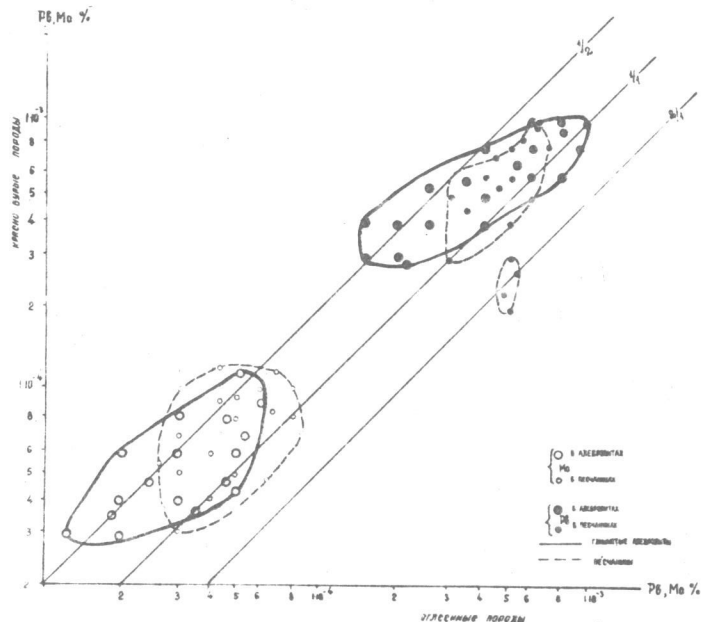


Рис.5 Перераспределение свинца и молибдена в верхнепермских красноцветях Восточной Ферганы в процессе глеевого катагенеза.

Таблица 2

Изменение содержания элементов при глеевом катагенезе в красноватой формации (в % от содержания в красноватых неоглеенных породах)

	Увеличение содержания			Уменьшение содержания	
	до 50%	до 100%	>100%	до 50%	> 50%
Оглеенные глины и глинистые алевриты					
Приуралье, P ₂	Cr	V		Cu, Pb, Ni, Mo, Ga, Co	
Ю. Фергана, C ₁₋₂	V, Ag			Cu, Pb, Ni Co, Mo	
Ц. Казахстан, р-н месторождений Джезказган, C ₂ -P ₁	Co, V, Ag			Zr, Mo	Cu, Pb
Оглеенные песчаники					
Приуралье, P ₂	Cu, Cr, Zr		V	Pb, Mo, Y, Co	
Ю. Фергана, C ₁₋₂	Cr, Zr, Ga	Cu, Co, V, Ag		Pb, Mo	
Ц. Казахстан, р-н месторождения Джезказган, C ₂ -P ₁	Co, Zr, Sc	Cr, Ag	Cu	Pb, Y, Ni	Mo

ных песчаников и глинистых алевритов. Иногда максимальные содержания элементов отмечаются в середине оглеенного горизонта. Такой характер распределения элементов при оглеении, по-видимому, обусловлен диффузией. Глины (глинистые алевриты) и песчаники представляют собой две разные системы. При оглеении глин и глинистых алевритов образуется больше подвижных форм металлов, чем при оглеении песчаников. По законам диффузии они будут перемещаться из алевритов в песчаники вплоть до выравнивания концентраций в соприкасающихся системах. При переходе

из алевролитов в песчаники одни элементы (V, Cu) осаждаются и накапливаются на границе двух систем, другие (Pb, Mo) — более энергично мигрируют. Чем более контрастны геохимические обстановки (песчаники — глинистые алевролиты), тем больше накопление (вынос) элементов на их границе, тем резче выражены максимумы (минимумы) на кривых распределения элементов по эпигенетическому профилю. В случае, если оглеение происходит на контакте двух геохимически менее резко различающихся систем (на границе глинистых алевролитов и мелкозернистых песчаников со значительной примесью глинистого материала, например), непосредственно на контакте алевролитов и песчаников элементы не осаждаются. На кривой распределения элементов по эпигенетическому профилю четко проявляется один максимум, сдвинутый к границе зоны оглеения в песчаниках.

Перераспределение элементов в красноцветных толщах в процессе глеевого катагенеза обусловлено изменением геохимических условий. Под влиянием анаэробных микроорганизмов окислительно-восстановительные и щелочно-кислотные условия в водоносных горизонтах становились неоднородными. В пределах одного водоносного горизонта создавались две различные геохимические среды: щелочная окислительная (или щелочная переходная от окислительной к восстановительной) с содовыми водами в центральной части водоносного горизонта и слабощелочная (или нейтральная) слабовосстановительная с глеевыми водами в приконтактных частях водоносных и водоупорных горизонтов — зона глеевого выщелачивания. Каждая среда характеризовалась своим комплексом подвижных и неподвижных химических элементов.

Содовый характер вод подтверждается эпигенетическими изменениями в породах, а также находками термонатрита (минерала со-

довых озер) в Приуралье и Таджикской депрессии (А.А.Апродова, 1945, С.Ю.Юсупова, 1955).

В окислительной обстановке в содовых (гидрокарбонатно-натриевых) водах Cu, V, Cr, Ag, Mo, Sc, Y, Zr ведут себя как анионогенные элементы и мигрируют либо в виде анионов типа $[CrO_4]^{2-}$, $[VO_4]^{3-}$, $[MoO_4]^{2-}$, либо в составе растворимых щелочно-карбонатных комплексных соединений типа $Na_2[Cu(CO_3)_2]$, $Na[Cr(CO_3)_2]$, $Na_2[Ag(CO_3)_2]$, $Na_2[ZrO(CO_3)_2]$, $Na_3[Sc(CO_3)_3]$, $Na_3[Y(CO_3)_3]$, в которых они занимают место аниона (В.В.Щербина, 1956, 1962, 1972, А.И.Перельман, 1968).

Для слабощелочной обстановки зон оглеения щелочно-карбонатные комплексы и анионные формы металлов не характерны. Типоморфными ионами для этой зоны, определяющими ее геохимические особенности, являются Ca^{++} и HCO_3^- . Присутствие ионов HCO_3^- обуславливает возможность миграции металлов в глеевых водах в форме бикарбонатов, а Ca^{++} — осаждение их с карбонатами кальция. При смене щелочных окислительных условий в водоносном горизонте на слабощелочные или нейтральные бескислородные в зонах оглеения происходит изменение миграционной способности элементов, возникает геохимический барьер. Увеличение сорбционной емкости оглеенных пород также способствует изменению миграционной способности элементов. Зона оглеения по отношению к содовым водам играла роль слабокислого слабовосстановительного и сорбционного барьера (сорбционно-глеевый барьер).

Элементы, находившиеся в растворенном состоянии в бескислородной обстановке зоны оглеения, мигрируя в центральную часть водоносного горизонта, попадали в щелочную окислительную среду. Миграционная способность многих из них изменялась. На границе

зеленовато-серых (оглеенных) и красно-бурых (окисленных) пород располагался окислительный барьер.

Понижение E_h в зоне оглеения способствовало восстановлению элементов с переменной валентностью. Это с одной стороны приводило к выносу из оглеенного горизонта элементов, образующих в результате восстановления растворимые формы (Fe, Mn), а с другой - к осаждению элементов, образующих в этих условиях нерастворимые соединения. Это касается прежде всего V, Cr, Ag, отчасти Mo, мигрировавших в окислительной среде в содовых водах в составе сложных анионов, которые разрушаются при незначительном понижении E_h . Для миграции Sc, Zr, Y, как элементов с постоянной валентностью, понижение E_h не имело значения, а для восстановления Cu оно было недостаточным. Разрушение комплексных соединений Cu, Sc, Zr, Y происходит при некотором понижении pH, на "кислом" барьере, часто полностью располагающимся в пределах "щелочного плеча" pH. Металлы при этом могут осаждаться в виде гидроокислов и карбонатов. Повышение сорбционной емкости оглеенных пород усиливает эффект накопления осаждающихся элементов.

Таким образом, на сорбционно-глеевом барьере возможно накопление меди, ванадия, хрома, серебра, скандия, иттрия, циркония.

Медь. Посредством последовательной серии вытяжек: водной, KCl, уксусно-кислой и соляно-кислой изучались формы нахождения Cu в красноцветных и оглеенных породах. Установлено, что в породах красноцветной формации медь связана в основном с окислами и гидроокислами железа, тонкодисперсными минералами и карбонатами. Хлоридные, сульфатные и другие воднорастворимые соединения меди, а также и легкодесорбируемые формы ее не характерны для красноцветных пород.

При оглеении медь выщелачивается из пород водоупоров, K_{Cu}^O в глинах и глинистых алевролитах обычно меньше 0,9, и накапливается в песчаниках, где K_{Cu}^O , как правило, больше 1,1. В оглеенных песчаниках увеличивается содержание карбонатной меди. Сопоставление поведения меди в зоне оглеения с E_h -pH диаграммами, составленными Р.Гаррелсом и К.Краускопфом, позволяет предположить, что перераспределение меди в зоне приконтактного оглеения карбонатизированных красноцветов (нейтральная или слабощелочная среда) происходит на последней стадии глеевого процесса, либо одновременно с перераспределением железа, либо после него, когда породы уже приобрели голубовато- и зеленовато-серую окраску.

Ванадий. При катагенезе мигрирует главным образом пятивалентный ванадий. В зоне приконтактного оглеения V^{5+} неустойчив, он восстанавливается до V^{4+} и осаждается на глеевом барьере. K_V^O в песчаниках обычно выше, чем в глинистых алевролитах. Так, в песчаниках Р₂ Приуралья K_V^O равен 2,99, в глинистых алевролитах - 1,73, в песчаниках Ср. Южной Ферганы K_V^O равен 1,58, в глинистых алевролитах - 1,20. Согласно E_h -pH диаграммам Р.Гаррелса и К.Краускопфа восстановление $V^{5+} \rightarrow V^{4+}$ и $Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$ в слабощелочной среде осуществляется при близких значениях E_h . Осаждение и накопление ванадия в оглеенных породах происходит, вероятно, в момент их осветления.

Хром. В зоне гипергенеза мигрирует 6-и валентный хром. В щелочной среде восстановление $Cr^{6+} \rightarrow Cr^{3+}$ и осаждение его осуществляется раньше восстановления и выноса железа. Таким образом, при незначительном понижении E_h в приконтактной области водоносного горизонта со щелочными водами осаждение хрома может начаться до появления голубовато-зеленоватой окраски. Восстановительный барьер для хрома лежит в окислительной области (по

железу). В связи с этим интересно образование хромового минерала - волкоискоита в красноцветных отложениях верхней перми Приуралья. Нами была рассчитана структурная формула волкоискоита $Cr_{1,5}Mg[Al_{10,5}Si_{3,5}O_{10}](OH)_2 \cdot 4,8H_2O + X_{0,33}$. В состав поглощенных оснований (X) входят Na, K и Ca. Рудопоявления волкоискоита приурочены к водопроницаемым породам. На изученных месторождениях (Самосадки, Пихтовка, Божеки, Ефимята, Лапши, Ухтым) на границе бывших водоносных горизонтов и бывших водоупоров не отмечалось отчетливо выраженного приконтактного оглеения с яркими хорошо прослеживающимися голубоватыми и зеленоватыми горизонтами, обусловленными переходом $Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$. По-видимому, в древних водоносных горизонтах этих отложений не создавалось условий, благоприятных для развития приконтактного оглеения. Eh в них был выше Eh перехода $Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$. В районах распространения изученных месторождений красноцветные отложения обогащены хромом. Содержание его в песчаниках достигает 0,18-1,0%, в глинах и глинистых алевролитах 0,12-0,87%. Воды, циркулировавшие в этих отложениях, имели, вероятно, содовый состав, т.к. вторичные изменения в породах несут на себе все признаки содового катагенеза: разрушение зерен полевых шпатов, нитевидные выделения палыгорскита и др.

Содовые воды выщелачивали хром из вмещающих пород. В них, помимо хрома, легко выщелачиваются и мигрируют алюминий (в виде $[AlO_2]^-$) и кремнезем (в виде SiO_2). В глинистых породах, содержащих обменный кальций, содовые воды неустойчивы, из-за активной протекающей реакции обмена $\Gamma-Ca + Na_2CO_3 \rightarrow \Gamma-2Na + CaCO_3$. В карбонатсодержащих красноцветных породах Na содовых вод, заключенных в песчаниках, мог поглощаться глинистыми породами водоупоров и становиться обменным катионом, а освободившийся

Ca, мигрируя в песчаники и соединяясь с CO_3^{2-} , мог образовывать кальцит. В результате воды становились менее щелочными. Это создавало условия для восстановления $Cr^{6+} \rightarrow Cr^{3+}$ и осаждения хрома из пластовых вод.

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

Железо. Оглеенные породы повсеместно обеднены железом. Вынос его из оглеенных пород P_2 Приуралья составляет 40-60% от содержания в красноцветных породах, из пород нижнего мела Ю. Ферганы ~ 50%, из пород пермокарбона Ц. Казахстана - 33-55%. Железо, вынесенное из зоны оглеения, частично осаждается на окислительном барьере, а частично рассеивается в водоносном горизонте. Красноцветные породы одного и того же района неоднородны по содержанию железа, оглеенные - более однородны.

Помимо железа из зоны оглеения выносятся свинец, никель, кобальт. Миграция их осуществляется в бикарбонатной форме и увеличивается с увеличением содержания в водах свободной углекислоты. Эти элементы "проскакивают" окислительный барьер, не окисляясь. Однако, свежесажающиеся гидроокислы железа являются сильными сорбентами. В условиях щелочной среды они заряжены отрицательно и потому легко поглощают из раствора положительно заряженные ионы металлов. Концентрация металлов на окислительном барьере благодаря сорбции их гидроокислами железа может увеличиться в 1,5-16 раз.

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

а) в верхнепермских отложениях Приуралья

Pb, Ni, Co	-	Mo, Ga	-	Cr, V, Sc	-	Cu
10-16 раз		5-10 раз		2-5 раз		1,5 раза

б) в меловых и палеогеновых отложениях Средней Азии

Mo	-	Pb, Ni, Ag	-	Cu, Co, Sc	-	Cr, V, Zr, Ga
10 раз		5-6 раз		3-4 раза		1,5-2 раза

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

ГЛЕЕВЫЙ КАТАГЕНЕЗ И ЭПИГЕНЕТИЧЕСКОЕ РУДООБРАЗОВАНИЕ

Глеевый катагенез способствует переводу рассеянных металлов (в том числе и меди) в подвижное состояние и обуславливает возможность их диффузионного перемещения в пределах толщи. Ориентировочные расчеты количества металлов, выносящихся из зон карбонатного глеевого выщелачивания при формировании одного эпигенетического профиля с одного квадратного километра площади красноцветных пород, дают следующие цифры. Для красноцветных отложений P_2 Приуралья $1,65 \text{ м Pb}$, $19,1 \text{ м Ni}$, $\sim 5,78 \text{ м Co}$, $0,22 \text{ м Mo}$. Для меловых и палеогеновых пород Средней Азии - $5,12 \text{ м Pb}$, $3,6 \text{ м Ni}$ и $0,56 \text{ м Mo}$. Эти металлы при активизации гидродинамики могут мигрировать с пластовыми водами.

Карбонатный глеевый катагенез обуславливает перемещение меди из глин и глинистых алевролитов в песчаники. Произведенные расчеты свидетельствуют, что медь, выщелоченная из оглеенных глинистых алевролитов P_2 Приуралья ($3,4 \text{ м}$) и C_1 Средней Азии ($3,0 \text{ м}$) вся осаждается в песчаниках. Кроме того, в оглеенных песчаниках на сорбционно-глеевом барьере осаждалась Cu из содовых вод с окислительной средой. В результате в зоне оглеения

песчаников создается резерв подвижной меди, которая при изменении геохимических условий может мигрировать и принять участие в формировании эпигенетических концентраций. В красноцветных толщах, претерпевших карбонатный глеевый катагенез, создаются предпосылки, благоприятствующие формированию месторождений типа медистых песчаников.

Чтобы оценить значимость для рудообразования масштабов выноса элементов при оглеении красноцветных пород с кларковыми содержаниями металлов были рассчитаны ориентировочные площади зон карбонатного глеевого выщелачивания, которые могут обеспечить количество металла, необходимое для образования месторождений, представляющих промышленную ценность, и рудопроявлений не представляющих промышленной ценности (по В.И.Красникову). Получено, что для меди количество металла, выносящееся из зон карбонатного глеевого выщелачивания, достаточно для образования непромышленных рудопроявлений, а также мелких и средних месторождений, представляющих промышленный интерес. Для формирования уникальных по запасам меди месторождений количества металла, извлекаемого из зон приконтактного оглеения недостаточно.

Полученные данные по перераспределению рудных элементов в эпигенетически измененных породах следует учитывать при проведении геохимического опробования с поисковой целью.

В красноцветных толщах, претерпевших карбонатный глеевый катагенез, искажается спектр первоначальных содержащий элементов в породах. При геохимических поисках в таких районах следует учитывать возможность искажения аномалий металлов, зафиксированных в красноцветных породах. В пробах из зоны карбонатного глеевого выщелачивания можно ожидать ослабления аномалий по Pb, Ni, Mo независимо от литологического состава опробуемых

пород, ослабление аномалий по С при опробовании выщелоченных алевролитов и усиление - при опробовании оглеенных песчаников.

Основные выводы

I. Геохимические особенности красноцветной формации отражают металлогению области сноса: спектры распределения микроэлементов в красноцветных отложениях находятся в соответствии со спектрами распределения микроэлементов в преобладающих породах области сноса. Красноцветные отложения верхней перми Приуралья выделяются повышенным содержанием Cr, Co, Ni, V, Sc - элементами, характерными для основных и ультраосновных пород, широко распространенных на Урале. Красноцветные отложения нижнего мела Средней Азии - повышенным содержанием Pb, Mo, Y, Ag - элементами, характерными для кислых эффузивов, связанных с ними полиметаллических месторождений, а также для гранитоидов и их дериватов, распространенных на Тянь-Шане и Памиро-Алае. Красноцветные отложения пермо-карбона Ц.Казахстана - повышенным содержанием Cu - элемента, характерного для медьсодержащих порфиритов и древних осадочных пород палеозвгеосинклинали Казахстана.

Региональные особенности красноцветных толщ отражены также в продуктах катагенеза.

2. Глеевый катагенез - характерная особенность пород красноцветной формации. Он имеет региональное распространение в областях развития красноцветных формаций различного возраста, генезиса и принадлежности к геотектоническим структурам. Этот процесс сопровождается увеличением дисперсности пород, уменьшением их пористости и водопроницаемости.

Для всех изученных красноцветных отложений, как безрудных, так и включающих месторождения медистых песчаников, характерно

единство морфологических, физико-механических и геохимических проявлений глеевого катагенеза.

3. В процессе глеевого катагенеза изменялись окислительно-восстановительные и щелочно-кислотные условия в былых водоносных горизонтах красноцветных толщ, формировались зоны карбонатного глеевого выщелачивания и два комплексных геохимических барьера. Один образован совмещением слабовосстановительного, слабокислого и сорбционного барьеров. Он назван глеевым по преобладающему проявлению восстановительных свойств. Второй - окислительный - образован совмещением окислительного и сорбционного барьеров.

4. Глеевый катагенез способствует переводу рассеянных металлов в подвижное состояние и обуславливает возможность перемещения их из глинистых пород в песчаные. В оглеенных песчаниках происходит накопление меди, которая при благоприятных условиях может вступать в миграцию и принимать участие в формировании эпигенетических концентраций.

Красноцветные толщи, претерпевшие карбонатный глеевый катагенез, благоприятны для формирования месторождений типа медистых песчаников.

5. Миграция элементов, перешедших в подвижное состояние под влиянием карбонатного глеевого катагенеза, носила локальный характер. Установлена корреляционная связь между содержанием элементов в оглеенных и неоглеенных красно-бурых породах, показывающая, что элементы не выносились за пределы водоносного горизонта.

6. Геохимические особенности приконтактного оглеения в безрудных и рудоносных разрезах красноцветных отложений джезказганской свиты месторождения Джезказган свидетельствуют, что оглее-

ние и рудообразование на этом месторождении - два одновременных процесса. Оглеение предшествовало рудообразованию.

7. Выщелачивание элементов в процессе карбонатного глеевого катагенеза искажает спектр первоначальных содержаний их в породах красноцветной формации. Это следует учитывать при проведении геохимических поисков. При опробовании оглеенных пород можно ожидать ослабления аномалий по Pb , Ni , Mo и усиления аномалий по Cu .

При проведении геохимических поисков следует учитывать возможность появления ложных (безрудных) аномалий Cr , V , Ag , Sc , Zr , Cu на глеевых барьерах и ложных аномалий Pb , Ni , Co , Mo , Ag - на окислительных

Список основных опубликованных работ по теме диссертации

1. Очерки геохимии меди в зоне гипергенеза. В сб. "Вопросы геохимии". Тр. ИГЕМ АН СССР, в. 70, 1962 (в соавторстве с А.И.Перельманом).
2. Волконскоит из красноцветов Прикамья. Тр. Минералогич. музея им. А.Е.Ферсмана, в. 13, 1962 (в соавторстве с Л.Ф.Борисенко).
3. О гипергенной миграции химических элементов на территории Приуралья в верхнепермскую эпоху. Авторефераты работ сотрудников ИГЕМ за 1964г., М., 1965 (в соавторстве с А.И.Перельманом).
4. Пермские равнины Приуралья, как особая геохимическая и возможно палеобиогеохимическая провинция. В кн.: Проблемы геохимии. Изд. "Наука", 1965 (в соавторстве с А.И.Перельманом).
5. Катагенез в верхнепермских красноцветах Приуралья. Авторефе-

раты работ сотрудников ИГЕМ за 1965г., М., 1966.

6. О некоторых особенностях распределения скандия в верхнепермских красноцветах Приуралья. В сб. Очерки геохимии эндогенных и гипергенных процессов. Изд. "Наука", 1966 (в соавторстве с Л.Ф.Борисенко).
7. О перераспределении химических элементов при глеевом катагенезе. Авторефераты работ сотрудников ИГЕМ за 1968г., М., 1969.
8. Глеевый катагенез в неогеновых красноцветных отложениях Дарваза. Авторефераты сотрудников ИГЕМ за 1969г., М., 1970.
9. О поведении химических элементов при катагенезе в верхнепермских красноцветах Приуралья. Геохимия, № 6, 1971.
10. Геохимия катагенеза в породах красноцветной формации. Тр. Международн. геохим. конгресса. Изд. "Наука", 1971 (в соавторстве с А.И.Перельманом).
11. О формах миграции и концентрации меди при оглеении в породах красноцветной формации. Авторефераты сотрудников ИГЕМ за 1971, М., 1972 (в соавторстве с И.Б.Никитиной).
12. Кларки концентрации меди в геохимических системах земной коры. Авторефераты сотрудников ИГЕМ за 1971, М., 1972 (в соавторстве с А.И.Перельманом).
13. Миграция и концентрация меди при глеевом катагенезе в породах красноцветной формации. В сб.: "Очерки геохимии отдельных элементов". Изд. "Наука", 1973 (в соавторстве с И.Б.Никитиной).
14. О перераспределении химических элементов при древнем оглеении в верхнепермских красноцветах Приуралья. В сб. "Геохимия ландшафтов и процессы гипергенеза", изд. "Наука", 1978.

15. К геохимии аридных ландшафтов Казахстана, сформировавшихся на породах красноцветной формации. В сб.: "Вопросы применения геохимии ландшафта при поисках рудных месторождений" (тезисы). Алма-Ата, 1973.