

Л. А. ГУЛЯЕВА

**ОСАДКИ СЕРОВОДОРОДНЫХ БАССЕЙНОВ  
ГЕОЛОГИЧЕСКОГО ПРОШЛОГО**

*(Представлено академиком С. И. Мироновым 11 VIII 1953)*

Осадки сероводородных бассейнов геологического прошлого стали привлекать к себе особое внимание после появления работы А. Д. Архангельского (1), который приписывал сероводородному заражению воды бассейна исключительную роль при накоплении нефтематеринской органики. Эта идея не нашла признания в дальнейших работах советских геологов-нефтяников (2) и литологов (3-5). Она не подтвердилась и при геохимических исследованиях отложений девона и карбона Урало-Поволжья, проводимых нами. Тем не менее осадки сероводородных бассейнов сохраняют свое значение как одна из фаций — накопительниц нефтематеринского органического вещества при явно восстановительной обстановке, и потому их изучение представляет для нефтяной геохимии существенный интерес.

В качестве основных показателей осадков сероводородных бассейнов согласно работам А. Д. Архангельского, Л. В. Пустовалова и Г. И. Теодоровича (1, 5, 6) принимаются обилие пирита и отсутствие донной фауны. Однако, как показал Н. М. Страхов (3, 4), отсутствие донной фауны может быть вызвано не только наличием сероводорода в придонных водах, но и рядом других причин.

Пирит же может в изобилии образовываться в толще ила, но его наличие не является доказательством заражения сероводородом воды бассейна. Эти справедливые соображения Н. М. Страхова заставили нас обратиться к поискам таких геохимических характеристик осадочной породы, которые являлись бы показателями былого наличия сероводорода не только в толще ила, но и в толще воды бассейна седиментации.

Мы принимаем, что в осадках сероводородных бассейнов из числа сингенетичных минералов железа могут образовываться только его сульфиды; ни сидерит, ни железистые хлориты, ни свободные гидраты образовываться не могут, что подтверждается следующими соображениями.

При отложении осадков в бассейнах с нормальным газовым режимом поступающее с берега железо осаждается преимущественно в форме гидрата окиси, что является следствием щелочного рН морской воды и положительных значений ее окислительно-восстановительного потенциала. В илу, в процессах диагенеза, начинается преобразование гидратов железа, которые являются материалом для формирования ряда минералов — пирита, гидротроилита, сидерита, лептохлоритов и т. д.

Осаждение илов в относительно застойных зонах часто сопряжено с обогащением осадков органическим веществом, вследствие отсутствия интенсивного «разбавления» терригенными частицами (Н. М. Страхов). В таких илах кислород быстро расходуется на окисление органических веществ, создается анаэробная обстановка и развивается процесс восстановления сульфатов с образованием  $H_2S$  при участии микроорганизмов. Десульфирование ведет к понижению концентрации сульфатов в иловом растворе и вызывает диффузию сульфат-ионов из морской воды в толщу ила, обеспечивая продолжение процесса, а образующийся серо-

водород, реагируя с железом, выпадает в виде нерастворимых сульфидов и выводится из сферы реакции. Этим устраняется отравляющее действие высоких концентраций свободного  $H_2S$  на жизнедеятельность микроорганизмов, а постоянная диффузия сульфатов из морской воды в толщу ила обеспечивает возможность высоких накоплений в илах сульфидной серы (пирита).

При разнообразных биогенных процессах, протекающих в илу, имеет место и образование  $CO_2$ , особенно в стадиях, предшествующих установлению анаэробной обстановки и характеризующихся окислением органического вещества за счет свободного кислорода или за счет кислорода окиси железа. В эту стадию возможно образование сидерита, а также других железосодержащих минералов. Однако в дальнейшем, при установлении анаэробной обстановки и интенсивном образовании сероводорода, и гидраты железа и другие формы реакционно-способного железа переводятся в сульфиды, вследствие весьма малой растворимости последних, которая и определяет направление процесса. В конечном счете все реакционноспособное железо будет переведено в сульфиды, а образующийся сероводород, не связываемый более железом, начнет выделяться в придонную воду: возникает сероводородный бассейн.

Односернистое железо с течением времени переходит в пирит. Это — соединение, нерастворимое в соляной кислоте, в противоположность хорошо растворимому сидериту, гидратам железа, а также железистым хлоритам. Поэтому для ископаемых осадков сероводородных бассейнов характерно отсутствие растворимого в слабой соляной кислоте железа при высоком содержании пирита и относительном богатстве органическим углеродом.

Содержание пирита, характерное для осадков сероводородных бассейнов, не может быть установлено как постоянная величина. Оно зависит от количеств поступающего в осадок запасов железа, которые могут колебаться в значительных пределах. Наши наблюдения показывают, однако, что в глинистых и глинистокарбонатных породах исчезновение растворимого в слабой соляной кислоте железа сопряжено с наличием в породе около 2% пирита, что в пересчете на серу даст около 1% сульфидной серы.

Описанные геохимические показатели подкрепляются фаунистическими данными: отсутствие донной фауны в сочетании с богатством осадка пиритом и отсутствием растворимого в  $HCl$  железа подтверждает сероводородное заражение воды бассейна. Богатство осадка пиритом при одновременном наличии растворимого в  $HCl$  железа указывает на отсутствие сероводородного заражения воды бассейна, что подтверждается и присутствующей обычно в таких осадках донной фауной.

Описанные выше геохимические показатели осадков сероводородных бассейнов мы применили при изучении отложений яснополянского подъяруса и франского и живетского ярусов Куйбышевского и Саратовского Поволжья. Определялось содержание органического углерода по несколько измененному методу Кнопа, содержание сульфатной и сульфидной серы и растворимого в 5% соляной кислоте железа закисного и окисного. Соляная кислота такой концентрации при 20-минутном кипячении в токе  $CO_2$  хорошо растворяет сидерит и гидраты железа (?), в значительной мере затрагивает железистые хлориты (типа шамозита) и не растворяет пирит.

Как известно, яснополянский подъярус подразделяется на два горизонта — угленосный, слагаемый лишенными фауны черными глинистыми или углистыми сланцами с прослоями кварцевых песчаников, и тульский, в котором появляются прослои темносерых глинистых известняков. В последних обнаруживают тульскую фауну. Граница между угленосным и тульским горизонтами обычно проводится условно, по подошве первого прослоя известняка.

Проведенные исследования показали, что глинистые сланцы угленосного горизонта часто характеризуются показателями осадков сероводородных бассейнов. В них содержание сульфидной серы доходит до 1—3% и выше, а растворимое в 5% HCl железо практически отсутствует. Отсутствует и донная фауна. Осадки этого типа в некоторых разрезах чередуются с алевролитами или глинами, в которых обнаруживаются те или иные содержания растворимого в HCl железа. Это указывает, что сероводородный режим бассейна угленосного времени не был устойчив.

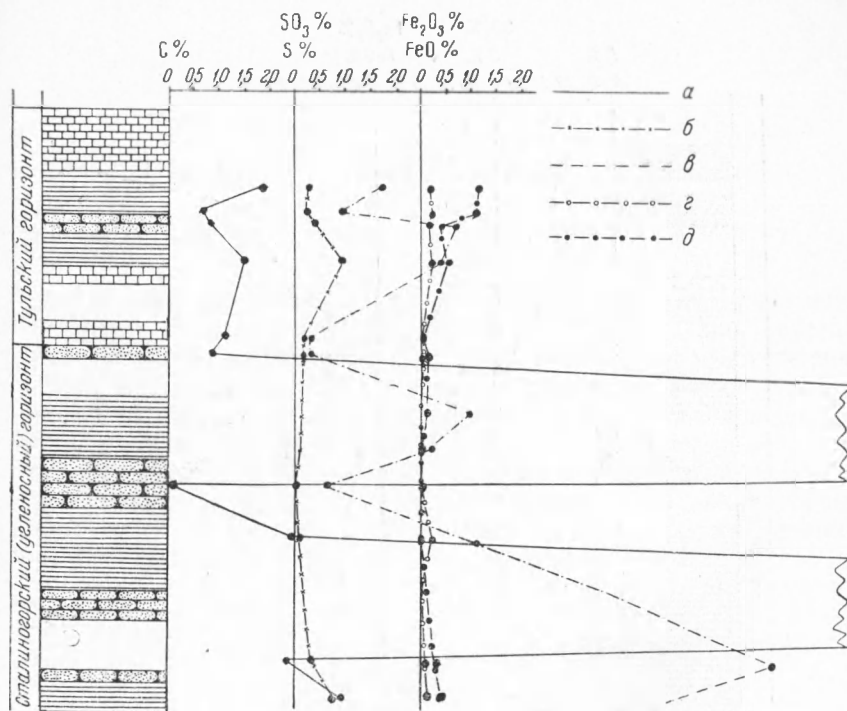


Рис. 1. Переход от сероводородного бассейна (угленосный горизонт) к бассейну с нормальным газовым режимом (тульский горизонт). а — С, б —  $\text{SO}_3$ , в — S, z —  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , д — FeO

В тульском горизонте начинается переход к бассейну с нормальным газовым режимом. Сохраняя нередко высокие содержания сульфидной серы, отложения тульского горизонта часто характеризуются наличием также и высоких содержаний растворимого железа. В качестве примера приведен разрез яснополянского подъяруса одной из скважин Куйбышевского Поволжья (Безенчук) с нанесенными на нем геохимическими кривыми (рис. 1).

По приведенным кривым видно, что глины и глинистые сланцы угленосного горизонта при весьма высоких содержаниях сульфидной серы и  $\text{C}_{\text{орг}}$  характеризуются либо практическим отсутствием растворимого железа, либо наличием его в пределах 0,2—0,3%. Породы с таким низким содержанием растворимого железа можно рассматривать как осадки переходного типа, в которых сероводород почти полностью связывал реакционноспособное железо. Небольшие колебания дна бассейна могли вызывать в таких осадках то выделение свободного сероводорода в придонную воду, то отступление сероводородной границы в глубь ила.

Глинистые осадки в приведенном разрезе вначале также характеризуются показателями осадков переходного типа, а в верхней части толщи появление в глинах значительных количеств растворимого железа указывает на установление нормального газового режима.

В отложениях живетского яруса и нижнефранского подъяруса девона на исследованной территории осадки сероводородных бассейнов не были констатированы. Были встречены породы, богатые сульфидной серой и органическим углеродом, однако высокие содержания растворимого в соляной кислоте железа указывают на отсутствие сероводородного режима в воде бассейна осадконакопления. Таковы осадки верхнеживетского подъяруса и пашийских слоев западной части Самарской Луки, а также шугуровские слои Куйбышевского Заволжья.

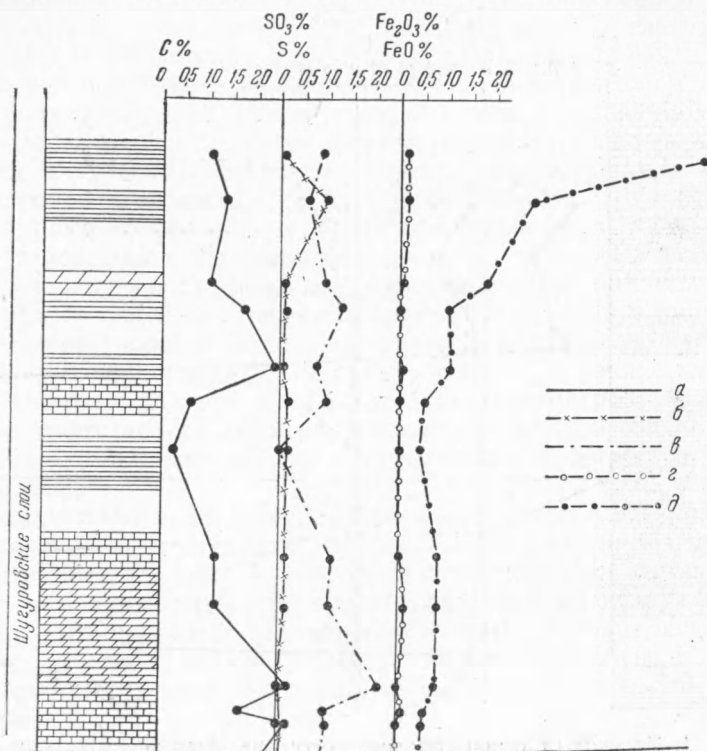


Рис. 2. Девон. Шугуровские слои. Условн. обознач. те же, что на рис. 1

На рис. 2 дан разрез шугуровских слоев по одной из скважин Куйбышевского Заволжья. По приведенным геохимическим кривым видно, что, наряду с высокими содержаниями сульфидной серы, а также органического углерода, в породах обнаруживается и высокое содержание растворимого железа, что указывает на отсутствие сероводородного заряжения придонных вод бассейна. Проведенные исследования обнаруживают, что возникновение сероводородных бассейнов в геологическом прошлом не имело широкого распространения. В девоне Куйбышевского и Саратовского Поволжья в пределах указанного стратиграфического отрезка осадки сероводородных бассейнов отсутствуют. Они появляются в угленосном и отчасти тульском горизонте нижнего карбона, отражая специфическую геологическую обстановку этого времени.

Поступило  
10 VIII 1953

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> А. Д. Архангельский, Условия образования нефти на Северном Кавказе, 1926. <sup>2</sup> И. М. Губкин, Учение о нефти, 1933. <sup>3</sup> Н. М. Страхов, Изв. АН СССР, сер. геол., № 5 (1937). <sup>4</sup> Н. М. Страхов, Тр. Ин-та геол. наук АН СССР, 16, геол. сер., № 6 (1939). <sup>5</sup> Г. И. Теодорович, ДАН, 49, № 2 (1949). <sup>6</sup> Л. В. Пустовалов, Пробл. сов. геол., № 11 (1933). <sup>7</sup> Н. И. Ромм, Сб. Соврем. аналогии нефтеносн. фаций, 1950.