

Л. А. ГУЛЯЕВА

**ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ ОКИСЛИТЕЛЬНО-
ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ ОБСТАНОВОК ОСАДКООБРАЗОВАНИЯ
МОРСКИХ ТЕРРИГЕННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ**

(Представлено академиком С. И. Мироновым 24 V 1954)

Согласно современным теориям органического происхождения нефти, восстановительная обстановка в осадках является необходимым условием для битумо- и нефтеобразования. Работами (1-3) показано, что, используя аутигенные минералы, формирующиеся в процессе диагенеза, можно получить представление об окислительно-восстановительной среде осадкообразования. В качестве основных показателей физико-химической обстановки осадкообразования всеми указанными авторами избираются минералы, включающие закисное или окисное железо (гидраты окиси железа, сидерит, лептохлориты, пирит, марказит). По комплексу сингенетичных железосодержащих минералов был выделен ряд геохимических фаций, характеризующих окислительно-восстановительную обстановку, господствовавшую при формировании тех или иных отложений. В качестве основного мерила интенсивности восстановительной обстановки рассматриваются соотношения между сингенетичными минералами, содержащими закисное и окисное железо. Так, обстановка, при которой образуются осадки, содержащие равные количества минералов закисного и окисного железа, рассматривается как «нейтральная» (2, 3); при преобладании минералов закисного железа среда рассматривается как восстановительная, при преобладании минералов окисного железа — как окислительная. Наиболее восстановительной признается сероводородная фация, богатая пиритной, т. е. сульфидной серой. Таким образом, в геохимических фациях окислительный или восстановительный характер среды измеряется окислительным или восстановительным воздействием ее на соединения железа.

Между тем при изучении процессов нефтеобразования существом вопроса становится выявление среды, восстановительной по отношению к органическому веществу, а не к железу (4).

При изучении терригенных отложений девона Урало-Поволжья нами было выяснено, что присутствие в осадочной породе таких аутигенных минералов закисного железа, как сидерит или шамозит, не является достаточным показателем среды, восстановительной по отношению к органическому веществу. Путем сопоставления нормальных окислительно-восстановительных потенциалов обратимых систем, образуемых соединениями железа и серы, с потенциалами систем ряда органических соединений было выяснено, что среда, восстановительная по отношению к органическому веществу, должна обладать резко выраженным отрицательным окислительно-восстановительным потенциалом и что показателем таких низких потенциалов является образование сероводорода и его соединений — пирита, марказита и других сульфидов, формирующихся в результате восстановления сульфатов. В минералах же типа сидерита

или шамозита закисное железо образуется в результате восстановления поступающих в осадок гидратов окиси железа органическим веществом, которое, следовательно, не восстанавливается, а окисляется при этом процессе. Весьма незначительное содержание органических веществ, окисляясь за счет окиси железа, может восстановить весьма большие количества последней. Так, всего 0,1 г углерода (С органического), входящего в органические соединения, окисляясь до CO_2 за счет окиси железа, может восстановить 2,6 г Fe_2O_3 , образуя 2,4 г FeO . При реакции сидеритообразования 0,1 г $\text{C}_{\text{орг}}$, окисляясь, восстанавливает 0,67 г Fe_2O_3 и образует 0,97 г Fe_2CO_3 . Поэтому накопление сидерита в отсутствие пирита не может служить указанием на наличие обстановки, восстановительной по отношению к органическому веществу. Показателем такой обстановки является пирит или другие сульфиды, т. е., в общем плане, сульфидная сера.

Исходя из этих соображений, мы выделяем четыре типа обстановок с точки зрения окислительного или восстановительного их воздействия на органическое вещество. В основу их выделения положена динамика процесса десульфирования как показателя развития восстановительной по отношению к органическому веществу обстановки, совместно с формированием аутигенных осадочных минералов железа и отсутствием или наличием донной фауны.

Центром восстановительных процессов, в том числе и процессов десульфирования, в морском бассейне являются илы, а источником сульфатов, необходимых для развития десульфирования, является морская вода. Но морская вода содержит всего лишь 0,264 % SO_4^{--} ; если в иле, содержащем 50 % воды, все сульфаты будут восстановлены, это даст всего лишь 0,045 % S сульфидной (S^{--}), а в предельно отжатом иле содержание S сульфидной составит около 0,1 %. Между тем, в породах встречаются гораздо более высокие содержания сульфидной серы, достигающие нескольких процентов. Очевидно, такие накопления могут образовываться лишь вследствие длительной диффузии сульфат-ионов из морской воды в толщу ила, в иловом растворе которого концентрация сульфат-ионов непрерывно уменьшается вследствие восстановления последних. Образующийся сероводород в начальных стадиях расходуется на восстановление гидратов или солей окиси железа, а затем, взаимодействуя с двухвалентным железом, образует сульфиды. Если железа нехватает для связывания сероводорода, избыток последнего выделяется в придонную воду, и при надлежащих гидродинамических условиях может возникнуть сероводородный бассейн. В отсутствие сероводорода железо образует в илах ряд минералов — сидерит, гидраты, лептохлориты и др. При развитии сероводородного брожения формирование этих минералов уступает место образованию сульфидов, которые в случае сильного развития процесса десульфирования становятся единственным сингенетичным железистым минералом осадка. Присутствующие в породах сульфиды железа (пирит) нерастворимы в слабой (5 %) соляной кислоте, а сидерит, гидраты железа и лептохлориты легко ею разрушаются. Содержание в породе сульфидной серы и растворимого в слабой соляной кислоте железа в сочетании с наличием или отсутствием донной фауны и положено нами в основу характеристики типов окислительно-восстановительных обстановок, выделяемых по роду их воздействия на органическое вещество. При этом учитывается возможность изменения обстановки в толще ила по мере его накопления, на что справедливо указывает Г. И. Теодорович (2).

Нами выделены следующие четыре типа обстановок.

I тип — окислительная обстановка. Осадки характеризуются отсутствием сульфидной серы и обилием окисного железа в 5 % солянокислой вытяжке. Представлены по преимуществу песчаными породами, отлагаются в богатой кислородом гидродинамически подвижной среде. Могут присутствовать остатки донной фауны. Органическое вещество практически

отсутствует, подвергаясь интенсивному окислительному распаду при участии свободного кислорода.

II тип — субокислительная обстановка. Осадки характеризуются поздним и слабым развитием десульфирования в толще ила на такой большой глубине под его поверхностью, которая крайне замедляет диффузию сульфатов из морской воды. Материалом для десульфирования являются только сульфаты илового раствора, захороняемого вместе с осадком, дополнительного поступления сульфатов в ил не происходит, и потому сульфидной серы образуется в пределах до 0,1%. В слабой солянокислой вытяжке — обилие железа как окисного, так и закисного. Органического вещества очень мало, что и является причиной слабого развития восстановительных процессов. Как и осадки I типа, осадки субокислительной обстановки отлагаются в богатой кислородом среде, представлены главным образом песчаными породами, но несколько богаче тонкими фракциями. Донная фауна может присутствовать.

III тип — восстановительная обстановка. Осадки этого типа всегда содержат заметные, а иногда значительные количества органического вещества и характеризуются динамической сменой обстановок: в верхнем слое осадка господствует окислительная по отношению к органическому веществу обстановка, которая ведет к восстановлению железа и образованию минералов закиси железа (сидерит, лептохлориты и др.); при перекрытии осадка новым тонким слоем отложений развивается восстановительная обстановка с образованием пирита. Процесс десульфирования поддерживается путем диффузии сульфат-ионов из морской воды в толщу ила, что допускает накопление значительных количеств пирита. Содержание сульфидной серы * от 0,1 до 4—5%. В слабой солянокислой вытяжке — обилие закисного железа, окисного мало или полное отсутствие. Интенсивность восстановительного процесса отражается накоплением сульфидной серы, по содержанию которой выделяется, в известной мере условно, три подтипа слабо восстановительный (до 0,5% S=), восстановительный (до 1% S=) и резко восстановительный (свыше 1% S=). Осадки представлены по преимуществу мергелями, глинами, алевролитами и всегда содержат, иногда в значительных количествах (до 2—4% и выше), растворимое в слабой соляной кислоте железо. Нередко присутствует донная фауна, что свидетельствует о нормальном газовом режиме придонных вод.

IV тип — сероводородный. Развитие этого типа обстановок обычно сопряжено с наличием значительных количеств органических веществ. При осадкообразовании вся толща ила вплоть до его поверхности захвачена процессом десульфирования; легко осуществляется диффузия сульфат-ионов из морской воды в толщу ила. Выделяющийся в больших количествах сероводород связывает все реакционноспособное железо, образуя сульфиды (пирит). Избыток сероводорода выделяется в придонную воду, давая возможность развитию сероводородного бассейна. Другие минералы закисного железа, помимо пирита, не образуются, в слабой солянокислой вытяжке растворимое железо отсутствует. Содержание сульфидной серы обычно выше 1%, но оно колеблется в широких пределах, так как зависит не только от интенсивности процесса десульфирования, но и от количества попадающего в осадок реакционноспособного железа. Осадки представлены тонкими глинистыми породами и лишены донной фауны.

При изучении терригенных отложений девона (бавлинская свита, нижний девон, эйфель, живетский ярус, пашийские слои, шугуровские слои) Урало-Поволжья нами были обнаружены обстановки окислитель-

* В восстановительном типе реакционноспособное железо всегда содержится в избытке по сравнению с сульфид-ионом, поэтому количества пирита обуславливаются не массами железа, а уровнем интенсивности Eh.

ная, субокислительная и восстановительная с тремя ее подтипами. Обстановки IV (сероводородного) типа не были найдены. При этом исследовании была установлена явная связь между показателем восстановительной по отношению к органическому веществу обстановкой — сульфидной серой — и содержанием органического вещества и битумов, что видно по приведенным в табл. 1 средним данным, полученным при исследовании около 400 образцов.

Таблица 1

Распределение S сульфидной, C органического, битумов и растворимого железа по окислительно-восстановительным обстановкам (содержание в %)

	Окислит. и субокислит. обстановки	Восстановительная обстановка		
		слабо восстановит. подтип	восстановит. подтип	резко восстановит. подтип
S сульфидн.	0,0—0,1	0,11—0,5	0,51—1,0	>1
C органич.	0,21	0,50	0,83	2,15
Битум . . .	0,003	0,07	0,05	0,3
FeO	мало	много	много	есть
Fe ₂ O ₃ . . .	много	есть	мало	нет

Приведенные данные показывают, что: 1) нарастание содержания органического углерода идет параллельно нарастанию содержания сульфидной серы, следовательно, в изучаемых отложениях накопление сульфидной серы и накопление органического углерода — процессы сопряженные; 2) в содержании битумов резкий скачок намечается между окислительным и восстановительным типами; 3) максимальные содержания битума приурочены к резко восстановительному подтипу. Определение содержания битума производилось люминесцентным методом, а потому имеет лишь ориентировочное значение; кроме того, можно ожидать различий в самом составе битумов, что требует дополнительных исследований.

Приведенные выше количественные показатели четырех типов окислительно-восстановительных обстановок приурочены к терригенным отложениям. В карбонатных толщах эти количественные показатели (содержание S⁼, C органического и железа) будут, вероятно, изменяться, так как известняки и доломиты бедны железом, в связи с чем накопление аутигенного пирита в них не должно достигать столь высоких количеств, как в терригенных осадках.

Институт нефти
Академии наук СССР

Поступило
15 IV 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Д. Архангельский, Условия образования нефти на Северном Кавказе, 1926; Л. В. Пустовалов, Петрография осадочных пород, 1940.
² Г. И. Теодорович, Бюлл. МОИП, отд. геол., 22 (1), 3 (1947). ³ В. В. Щербина, ДАН, 22, № 8 (1939); 67, № 3 (1949). ⁴ Л. А. Гуляева, Геохимия терригенных отложений девона Урало-Поволжья, Автореферат диссертации, 1953.