

Э. Н. КУРГИНЯН

ФОРМЫ СЕРЫ И ЖЕЛЕЗА В ОТЛОЖЕНИЯХ ОКТЕМБЕРЯНСКОЙ СВИТЫ—ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЙ ОБСТАНОВКИ

В свете представлений об органическом происхождении нефти оценка физико-химической среды, развивавшейся в стадии диагенеза, приобретает особо важное значение [1, 4, 8]. В связи с этим, изучение содержания органического материала в породах следует проводить в тесной взаимосвязи с неорганической, т. е. минеральной частью породы для воссоздания условий, в которых происходили различного рода превращения органического вещества (ОВ).

Основной фактор физико-химической среды—окислительно-восстановительная обстановка—в неизменном виде может сохраняться в осадке и после его захоронения и превращения в породу [3, 7].

Л. В. Пустовалов [3] и Г. И. Теодорович [6] характеризуют свои геохимические фации по аутигенным минералам, содержащим окисное и закисное железо.

Н. М. Страхов [5] выделяет типы окислительно-восстановительной обстановки по соотношению железа пиритного, закисного и окисного.

Л. А. Гуляева [1], для оценки окислительно-восстановительной обстановки в осадочных породах, изучает формы железа, растворимые в слабой HCl, в сочетании с содержанием сульфидной серы—показателя обстановки, восстановительной по отношению к ОВ. Соответственно, ею выделяются типы окислительно-восстановительной обстановки.

В соответствии с существующими воззрениями, при геохимических исследованиях отложений октемберянской свиты, мы, совместно с изучением в породах ОВ, определяли формы серы и железа как минеральные компоненты, которые образуются в осадках в стадии диагенеза и дают возможность сделать заключение о физико-химической среде осадкообразования.

Изучалось распределение форм реакционно-способного железа $Fe_{p.c.}$ (сумма $Fe_{пир.} + Fe_{HCl}^{2+} + Fe_{HCl}^{3+}$). Для оценки общего количества ОВ, рассеянного в породе, определялось содержание углерода некарбонатного ($C_{нк}$)*. Подвижные формы железа извлекались из осадка слабым кипячением с 5% HCl в токе углекислоты. В аликвотных частях ра-

* Формы серы, железа и углерод некарбонатный определялись в ИГи АН АрмССР в лаборатории геохимии органического вещества под руководством Г. З. Атанесян.

створа определялось содержание валового железа колориметрическим методом. Содержание окисного железа вычисляли по разности между данными определения валового и закисного железа.

Железо пиритное вычислялось по содержанию пиритной серы. Определение сульфатной и пиритной серы производилось последовательно из одной навески породы. Сначала определялась сульфатная сера обработкой осадка в 10% HCl и осаждением в виде сульфата бария. Пиритная сера определялась после извлечения сульфатной серы. Осадок обрабатывался разбавленной азотной кислотой для медленного окисления сульфидов. Затем, после удаления железа, образовавшиеся сульфаты определялись вышеописанным путем.

Поскольку породы октемберянской свиты не отличаются высоким содержанием ОВ ($C_{ик}$), поэтому содержание органической серы нами не определялось.

$C_{ик}$ определялся по видоизмененному методу И. В. Тюрина путем обработки навески породы титрованным раствором хромового ангидрида при непродолжительном нагревании и обратного титрования избытка окислителя раствором соли Мора в присутствии фенилантрапиновой кислоты как индикатора.

В табл. 1 приведены усредненные данные по формам железа и серы в подсвитах октемберянской свиты по данным 160 определений из следующих скважин, пробуренных в пределах октемберянской площади: 11, 13, 21, 22, 25, 42.

Таблица 1

Средние данные по формам серы и железа в породах октемберянской свиты

Подсвиты	В % на породу					В % от $\Sigma F_{p. c.}$			В % на породу		Кол-во обр.
	Fe^{2+}_{HCl}	Fe^{3+}_{HCl}	$Fe_{пир.}$	ΣFe_{HCl}	$\Sigma Fe_{p. c.}$	Fe^{2+}_{HCl}	Fe^{3+}_{HCl}	$Fe_{пир.}$	S сульфатная	S пир.	
II песчано-глинистая	2,02	0,38	0,20	2,40	2,60	77,89	14,58	7,58	0,05	0,22	40
III глинистая	1,70	0,22	0,49	1,92	2,41	69,51	9,21	1,28	0,06	0,50	28
IV песчано-глинистая	1,90	0,33	0,43	2,23	2,66	71,44	13,82	14,78	0,06	0,48	92

Как показывают данные табл. 1, сумма реакционно-способного железа по свите в целом колеблется в небольших пределах. Среди форм железа основное место занимает растворимое в слабой HCl закисное железо, абсолютные содержания которого колеблются обычно в пределах 1—2%, и лишь в редких случаях достигают более высоких значений. По сравнению с закисными формами, содержание окисного железа значительно ниже, оно варьирует в пределах 0,0—0,94%, изредка достигая до одного и более процента.

Железо пиритное определено во всех образцах, обычный фон которого составляет десятые доли процента, иной раз достигая более одного процента.

По относительному содержанию различных форм железа четко прослеживается преобладающая роль растворимого в HCl закисного железа, на долю которого приходится до 80 и более процентов; относительное содержание окисного железа доходит до 20%. Относительное же содержание пиритного железа колеблется в несколько широких пределах и в некоторых случаях доходит до 30—50%.

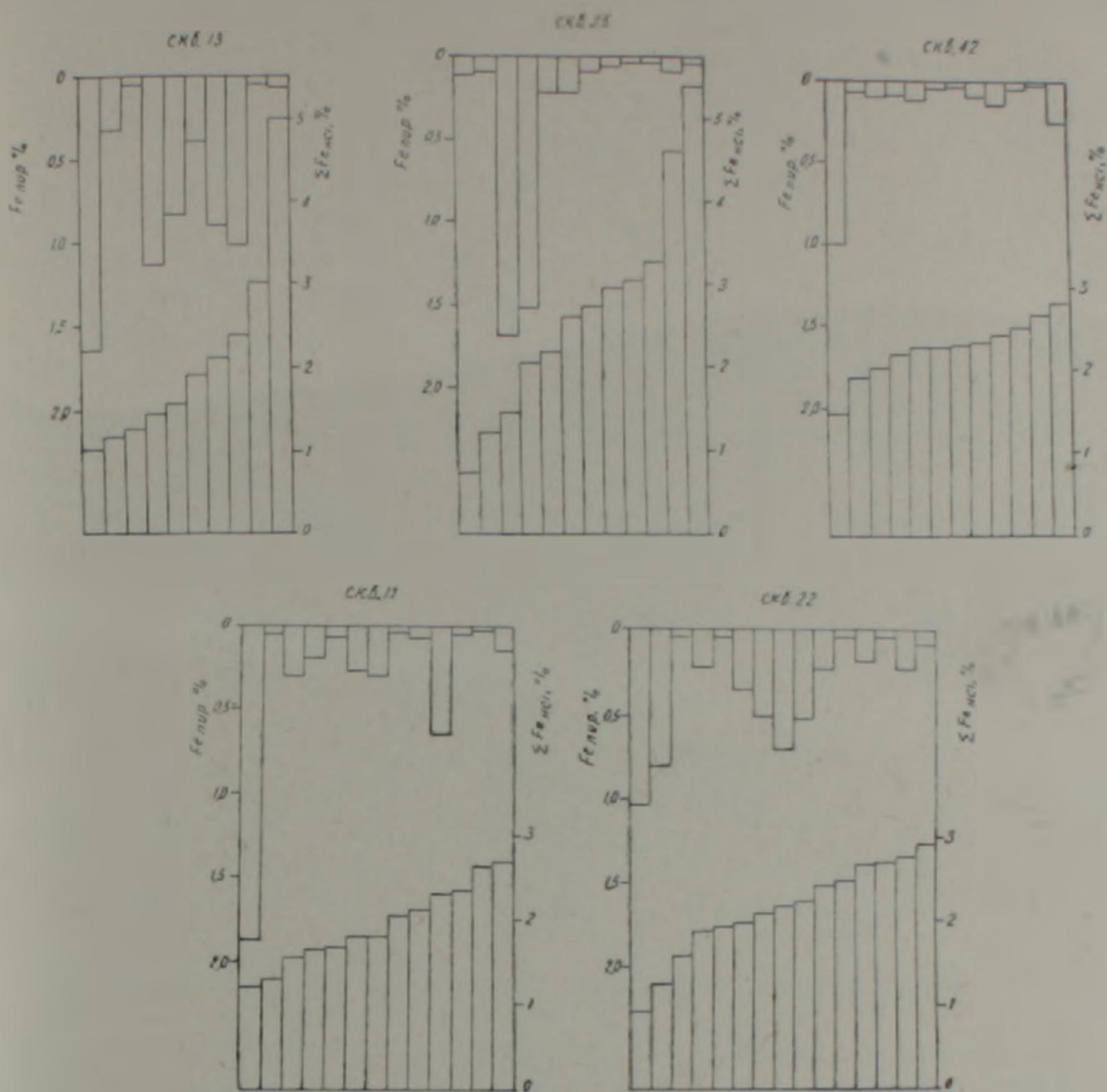
Преобладающая роль растворимого закисного железа объясняется тем, что восстановление железа легко происходит за счет исходного ОВ, которым более или менее богаты породы свиты.

Несколько подробнее следует рассматривать поведение пиритного железа. Обычно в морских отложениях накопление пиритного железа происходит в стадии раннего диагенеза в восстановительной обстановке, когда в плах развивается процесс восстановления сульфатов. Основным источником серы для сульфидов является морская вода. Сера же представлена в морской воде лишь сульфатными ионами. Поэтому восстановление сульфатов в ранний период диагенеза является основным геохимическим процессом изменения соединений серы. В такой обстановке образуется сероводород, который при этом реагирует с реакционно-способным железом и образует моносульфид (гидротроилит), а затем диморфные модификации железа—пирит и марказит. В случае, когда общее содержание реакционно-способного железа постоянно, при процессе аутигенного пиритообразования следует ожидать обратной зависимости между содержанием растворимого в HCl железа и пирита. Нами были вычислены коэффициенты корреляции между ΣFe_{HCl} и $Fe_{пир}$; а также построены гистограммы содержания ΣFe_{HCl} и $Fe_{пир}$.

Величины коэффициента корреляции (r) следующие: скв. 25 (II песчано-глинистая подсвита)—0,65; скв. 13 (III глинистая подсвита)—0,60; скв. 22 (III глинистая подсвита)—0,21; скв. 11 (IV песчано-глинистая подсвита)—0,59; скв. 22 (IV песчано-глинистая подсвита)—0,13; скв. 11 (IV песчано-глинистая подсвита)—0,0.

Судя по коэффициенту корреляции и фиг. 1, в породах октемберянской свиты в целом намечается обратная связь между содержанием растворимого в HCl железа и пирита, т. е. процессы аутигенного пиритообразования несомненно играли значительную роль в октемберянском седиментационном бассейне. Однако небольшие значения коэффициента корреляции в той или иной скважине, отсутствие связи в некоторых указывают на существование и других факторов, влияющих на размещение железа пиритного и растворимого в HCl. Л. А. Гуляева [1] одним из таких факторов считает перемещение в осадках сульфидов железа и других его реакционно-способных форм при диагенетических процессах.

Нами были выделены породы бедные и богатые пиритом и, соответственно, вычислены средние данные по содержанию ΣFe_{HCl} ; оказалось, что породы бедные пиритом содержат 3,50%, а породы богатые пиритом



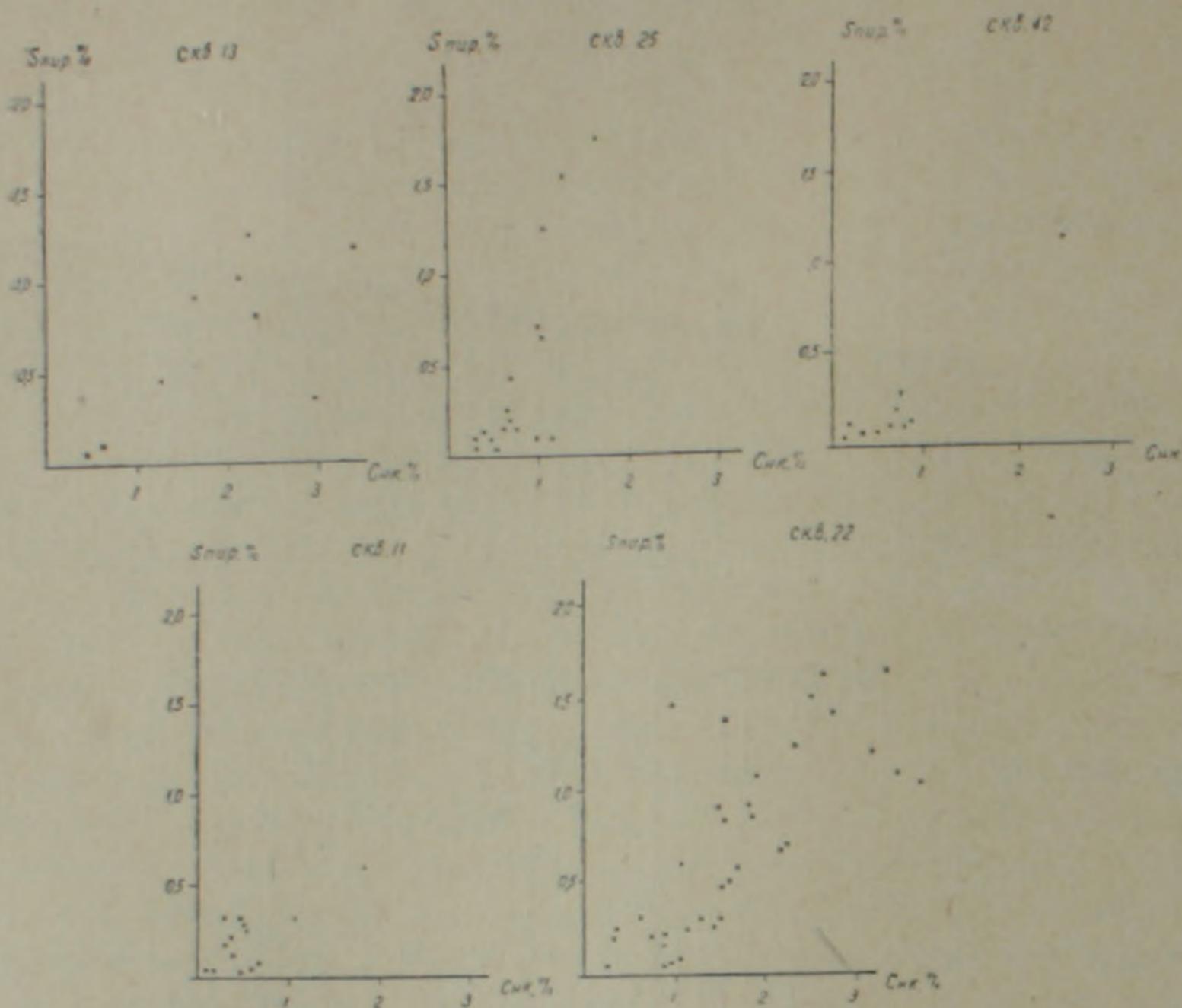
Фиг. 1. Гистограммы распределения ΣFe_{HCl} и $Fe_{пир.}$ в скв. 13, 25, 42, 11, 22.

том—1,56% ΣFe_{HCl} . Такое сопоставление еще раз подтверждает существование обратной зависимости между указанными параметрами.

Таким образом, можно говорить о том, что аутигенное пиритообразование в октемберянском бассейне занимало значительное место при процессах диагенеза. Об этом свидетельствует также высокая положительная корреляция между $C_{нк}$ и $S_{пир.}$

Данные по содержанию сульфатной и пиритной серы показали соотные доли процента (изредка десятые) сульфатной серы; пиритная же сера намного превышает содержание сульфатной, составляя в среднем десятые доли процента, а иногда доходит до 1% и более. Среднее содержание в породах сульфатной и пиритной серы указано в табл. 1 совместно с формами железа.

Для суждения о происхождении пиритной серы были вычислены коэффициенты корреляции между $C_{нк}$ и пиритной серой ($S_{пир.}$), построены графики зависимости и гистограммы. Величины коэффициента корреляции довольно высокие: скв. 13—0,98; скв. 22—0,84; скв. 11—0,74; скв. 42—0,63; скв. 25—0,73.



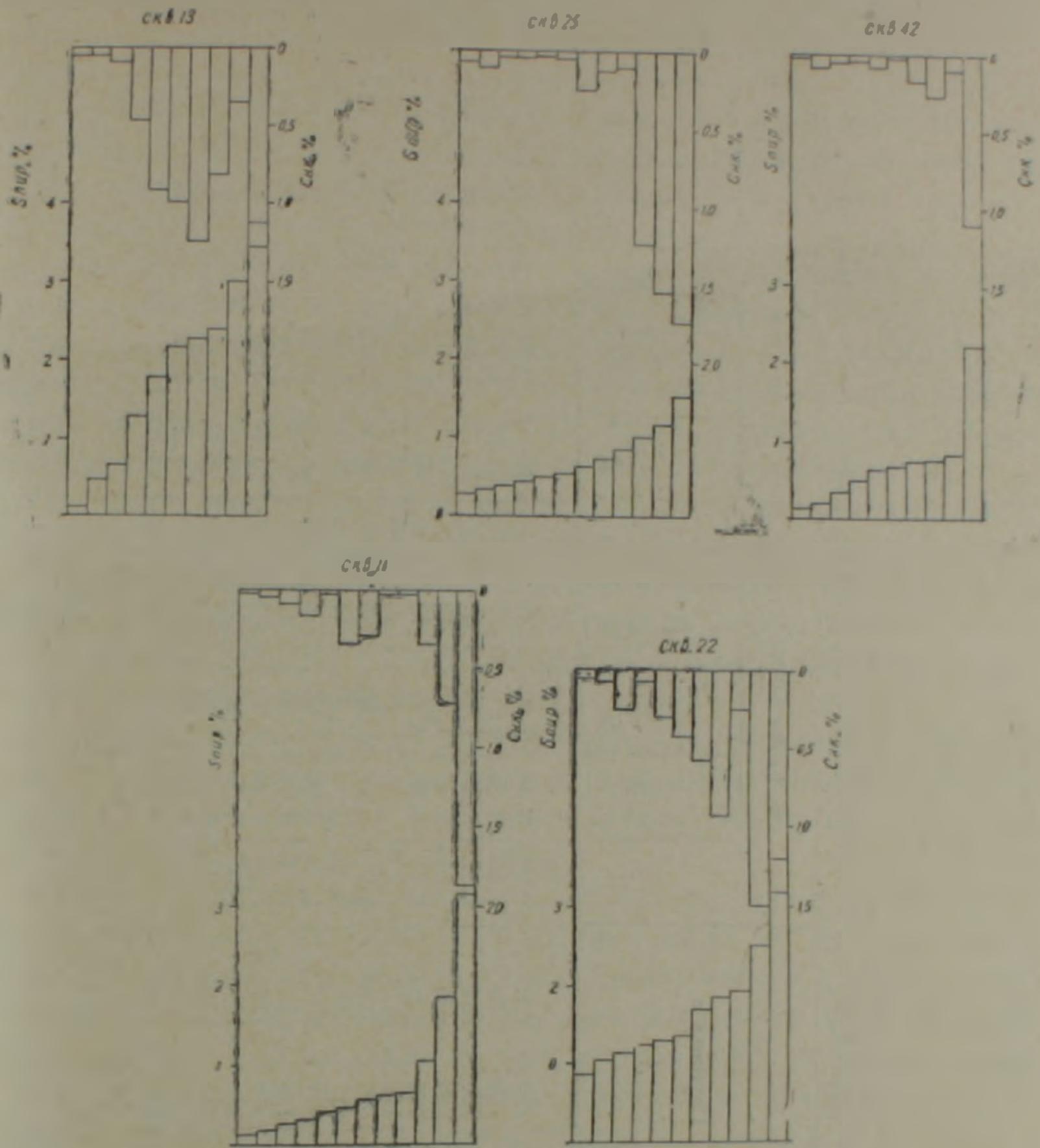
Фиг. 2. Зависимость между содержанием $C_{нк}$ и $S_{пир.}$ в скв. 13, 25, 42, 11, 22.

По сравнению с иными методами представления аналитических данных, информационная емкость приведенных гистограмм в виде огив (ранжированное распределение по какому-либо важному признаку) и субогив (подчиненным огивам, построенным по данным для других свойств членов той же совокупности) несомненно большая.

Приведенные высокие коэффициенты корреляции, графики и гистограммы указывают на существование прямой, хорошо выраженной зависимости между параметрами— $C_{нк}$ и $S_{пир.}$. Органическое вещество является основным фактором, определяющим накопление пиритной серы.

Исследования показывают, что сульфиды в основном образуются на поверхности раздела воды и осадка из сульфатов морской воды [4]. На окисление ОВ расходуется весь свободный кислород, растворенный в морской воде, благодаря чему и создается восстановительная обстановка, необходимая для образования FeS и FeS_2 . Постоянная диффузия сульфатов из морской воды в толщу ила приводит к значительному накоплению сульфидов в морских отложениях. Поэтому в последних и отмечается прямая взаимосвязь между $C_{нк}$ и $Fe_{пир.}$

Однако происхождение железа несколько иное, так как в морской воде содержится всего лишь 0,02% иона железа на литр, а в морских организмах—лишь 0,1%. Дегенс [2] считает, что железо, необходимое



Фиг. 3. Гистограммы распределения $S_{\text{пир}}$ и $S_{\text{ок}}$ в скв. 13, 25, 42, 11, 22.

для образования пирита, поступает из минералов и обломочных компонентов (амфиболы, пироксены, биотиты и др.) осадочных отложений.

На основании данных по содержанию закисного, окисного и пиритного железа нами выделены типы окислительно-восстановительных обстановок.

В целом отложения октемберянской свиты характеризуются восстановительными условиями осадконакопления. Однако по классификации, предложенной Л. А. Гуляевой [1], восстановительный тип окислительно-восстановительной обстановки может быть охарактеризован различным содержанием сульфидной серы, соответственно чему выделяются три подтипа—слабо восстановительный с содержанием сульфидной серы до 0,5%, восстановительный—с содержанием сульфидной серы до 1% и резко восстановительный—с содержанием свыше 1%.

Таким образом, по содержанию сульфидной серы, отложения ок-

Таблица 2

Формы серы, железа и общее количество $S_{\text{жк}}$ в интервалах с содержанием сульфидной серы более 1%

Скв.	№ обр.	Наименование породы	Глубина в м	В % на породу					В % от $\Sigma Fe_{\text{р.с}}$			В % на породу		$S_{\text{жк}}$ в % на породу
				Fe_{HCl}^{2+}	Fe_{HCl}^{3+}	$Fe_{\text{сир.}}$	ΣFe_{HCl}	$\Sigma Fe_{\text{р.с}}$	Fe_{HCl}^{2+}	Fe_{HCl}^{3+}	$Fe_{\text{сир.}}$	$S_{\text{сульф.}}$	$S_{\text{сир.}}$	
13	88	Глина	723,5—727	2,28	0,10	1,03	2,38	3,41	66,90	2,90	30,20	0,12	1,14	3,45
13	105	"	769—773	1,65	0,45	0,91	2,10	3,01	54,80	14,90	30,30	0,06	1,00	2,14
13	107	Глина алевро-песчаная	780—784	1,22	0,20	1,14	1,42	2,56	47,70	7,80	44,50	0,07	1,26	2,27
11	1а	"	793—796	1,04	0,15	1,88	1,19	3,07	33,90	4,90	61,20	0,05	2,09	5,10
25	1011	Глина песчаная	894—906	1,81	0,37	0,22	2,18	2,40	75,40	15,40	9,20	0,03	1,25	1,05
25	1163	Алевролит глинистый	1110—1119	1,46	—	1,57	1,46	3,03	48,20	—	51,80	0,04	1,74	1,58
25	1178	Глина	1398—1410	1,92	0,14	1,40	2,06	3,46	55,50	4,00	40,50	0,04	1,55	1,28
22	314	Глина песчано-алевр.	827—839,5	2,05	0,09	1,32	2,14	3,46	59,30	2,60	38,10	0,04	1,51	2,51
22	270	"	987,5—996,5	1,19	0,06	1,03	1,25	2,28	52,20	2,60	45,20	0,08	1,18	7,88
22	239	"	1135—1141	1,78	0,06	1,51	1,84	3,35	53,10	1,80	45,10	0,05	1,72	4,41
22	278	Глина алевр.	1240—1245,5	1,76	0,16	2,16	1,92	4,08	43,10	3,90	53,00	0,12	2,46	5,19
22	258	Глина песчано алевр.	1286—1298	2,08	0,22	1,43	2,30	3,73	55,80	5,90	38,30	0,02	1,63	3,33
22	325	Глина	1335—1345	1,44	0,03	1,22	1,47	2,69	53,50	1,10	45,40	0,02	1,39	2,77
22	329	Глина	1392,5—1403,5	1,14	0,13	1,34	2,27	3,61	59,30	3,60	37,10	0,11	1,52	1,63
22	264	Глина алевр.	1440—1452,5	1,46	0,44	1,45	1,90	3,35	43,60	13,10	43,30	0,01	1,65	5,07

темберянской свиты могут быть отнесены к слабо восстановительному подтипу восстановительного типа окислительно-восстановительных обстановок.

Следует отметить, что восстановительная обстановка, помимо наличия сульфидов, характеризуется присутствием сидерита, железистых минералов, закиси железа и лептохлоритов. Последние хорошо растворяются слабой HCl, поэтому общим показателем наличия в породах этих минералов является присутствие в 5% солянокислой вытяжке из пород больших количеств железа (до двух и более процентов).

Как показывают геохимические исследования, в определенные периоды отмечается некоторая смена условий осадконакопления в сторону большей восстановленности. В табл. 2 сведены геохимические показатели с содержанием сульфидной серы более одного процента.

Резюмируя вышесказанное, можно сделать некоторые выводы:

1. Весь разрез октемберянской свиты характеризуется наличием большого количества растворимого в 5% HCl железа, значительное количество которого приходится на долю закисного железа, что вместе с наличием сульфидной серы и ее соединений указывает на восстановительные условия осадконакопления.

2. Отмечается сопряженность процессов накопления сульфидной (пиритной) серы и ОВ, указывающее на восстановительную активность последнего, не претерпевшего окисления до захоронения в осадке и сингенетичность ОВ с вмещающими породами.

3. При диагенетических процессах аутигенное пиритообразование в октемберянском бассейне занимало доминирующее место, о чем свидетельствует высокая положительная корреляция между $C_{нк}$ и $S_{пир.}$ и обратная зависимость между содержанием растворимого в слабой HCl железа и пиритного железа. Приведенные графики и гistogramмы наглядно показывают эту связь. Органическое вещество является основным фактором, определяющим накопление пиритной серы.

4. На основании определения геохимических показателей — сульфидной серы, форм железа, выделены окислительно-восстановительные обстановки. В целом, отложения октемберянской свиты характеризуются как осадки восстановительного типа. Небольшое содержание сульфидной серы объясняется ослабленной минерализацией бассейна седиментации. Однако, минерализация бассейна периодически повышалась, что приводило к дополнительной диффузии сульфатов из воды бассейна в толщу ила. В связи с этим и выделены отдельные зоны с резко восстановительной обстановкой, о чем свидетельствует повышенное содержание сульфидной серы, а также большое количество растворимого в слабой HCl закисного железа, указывающее на отсутствие заражения сероводородом придонных вод бассейна. К породам с высоким содержанием сульфидной серы приурочены и высокие содержания $C_{нк}$.

Է. Ն. ԿՈՒՐՂԻՆՅԱՆ

ՀՈԿՏԵՄԲԵՐՅԱՆԻ ՇԵՐՏԱԽՄԲԻ ՆՍՏՎԱԾՔՆԵՐՈՒՄ ՄԾՈՒՄԲԸ ԵՎ ԵՐԿԱԹՐ
ՈՐՊԵՍ ՈՔՍԻԴԱՑՄԱՆ-ՎԵՐԱԿԱՆԻՄԱՆ ՊԱՅՄԱՆՆԵՐԻ ԳԵՈՔԻՄԻԱԿԱՆ
ՑՈՒՑԱՆԻՇՆԵՐ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Հոկտեմբերյանի ամբողջ շերտախումբը բնութագրվում է աղաթթվի մեջ լուծվող, հիմնականում երկարժեք երկաթի բարձր պարունակությամբ, որը սուլֆիդային ծծմբի հետ միասին վկայում է նստվածքազոյացման վերականգնողական պայմանների մասին:

Նկատվում է սուլֆիդային (պիրիտային) ծծմբի և օրգանական նյութի կուտակման երևույթների զուգակցում, որը վկայում է օրգանական նյութերի վերականգնողական ակտիվության մասին:

Հոկտեմբերյանի շերտախումբում գիրակշռում են աուտիգեն պիրիտի առաջացման դիագենետիկ երևույթները, որը ապացուցվում է օրգանական ածխածնի և պիրիտային ծծմբի միջև դրական համահարաբերակցական, ինչպես նաև թույլ աղաթթվի մեջ լուծվող և պիրիտային երկաթի միջև նկատվող հակադարձ համեմատական կախման առկայությամբ:

Հոկտեմբերյանի շերտախմբի նստվածքները բնութագրվում են որպես վերականգնման պայմաններում առաջացած նստվածքներ:

Ավազանի միներալացման պարբերական բարձրացման շնորհիվ ավազանի ջրից դեպի տիղմը տեղի է ունեցել նաև սուլֆատների լրացուցիչ դիֆուզիա, որը թույլ է տալիս անչատել առավել վերականգնողական պայմաններով բնորոշվող գոտիներ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Гуляева Л. А. Геохимические показатели окислительно-восстановительных обстановок осадкообразования морских терригенных отложений. ДАН СССР, т. ХСІХ, № 6, 1954.
2. Дегенс Э. Т. Геохимия осадочных образований, Изд. «Мир», М., 1967.
3. Пустовалов Л. В. Геохимические фации и их значение в общей и прикладной геологии. «Пробл. сов. геологии», № 1, 1933.
4. Страхов Н. М. О значении сероводородных бассейнов как областей отложения битуминозных и нефтепроизводящих свит. Изв. АН СССР, серия геол., № 5, 1937.
5. Страхов Н. М. Основы теории литогенеза, т. II, Изд. АН СССР, М., 1962.
6. Теодорович Г. И. Осадочные геохимические фации по профилю окислительно-восстановительного потенциала и вероятные нефтепроизводящие их типы. ДАН СССР, т. ХСVI, № 3, 1954.
7. Ферсман А. Е. Геохимия. ОНТИ, Госхимтехиздат, Л., 1934.
8. Levorsen A. L. Geology of petroleum. San Francisco, 1954.