

Н. М. СТРАХОВ, К. Ф. РОДИОНОВА и Э. С. ЗАЛМАНЗОН

К ГЕОХИМИИ НЕФТЕНОСНЫХ ОТЛОЖЕНИЙ

(нижнефранские породы Второго Баку)

ВВЕДЕНИЕ

До настоящего времени нефтеносные отложения привлекали к себе внимание главным образом с точки зрения их петрографии, палеогеографических условий возникновения, а также в качестве пород, вмещающих нефть, т. е. как коллектора битумов. Геохимическое же исследование нефтеносных горизонтов и прежде всего изучение состава присущих им первичных (рассеянных) битумов, их распределения внутри отложений, связи с петрографическими типами пород проведено пока лишь в очень небольшой степени. Между тем несомненно, что постановка такого рода работ представляет не только большой теоретический интерес, как глава общей геохимии осадочных пород, но и интерес практический — как способ ближе подойти ко все еще недостаточно ясному пока вопросу о генезисе нефти.

Анализируя немногие опубликованные исследования по геохимии нефтеносных пород (О. А. Радченко, В. А. Успенского, В. Г. Пуцилло, Л. А. Гуляевой и др.), нужно сказать, что при всем несомненно большом интересе и значении этих работ им присущи и некоторые недостатки. Один из них заключается в недостаточно систематическом, а порою и просто случайном подборе материала, а также в не всегда достаточно точной его стратиграфической датировке, что затрудняет пользование им для сравнительных сопоставлений. Другой дефект состоит в том, что собственно геохимическое исследование ведется в отрыве от литолого-фациального анализа тех же самых отложений, что, конечно, не может не затруднять генетическое истолкование полученных аналитических материалов и делает его порою весьма проблематичным. Стоит отметить также, что исследователи ограничиваются обычно лишь частным объектом, не делая сопоставления с другими аналогичными объектами и не стремясь к более общему рассмотрению геохимии нефтеносных отложений; в связи с этим методика сравнительно-геохимического анализа не разработана, в особенности применительно к сопоставлению показателей битуминозности органического вещества и характеристике типов этой битуминозности.

Предлагаемая вниманию читателей работа представляет попытку комплексного сравнительно-геохимического исследования нефтеносных отложений, в котором на значительном, систематически подобранном и стратиграфически увязанном материале проводится как литолого-фациальное, так и геохимическое изучение пород нефтеносного горизонта.

При этом авторы стремились по возможности выйти за рамки конкретного объекта их исследований и путем привлечения литературных данных подняться до более общего рассмотрения по крайней мере некоторых из вопросов, вставших в процессе исследования.

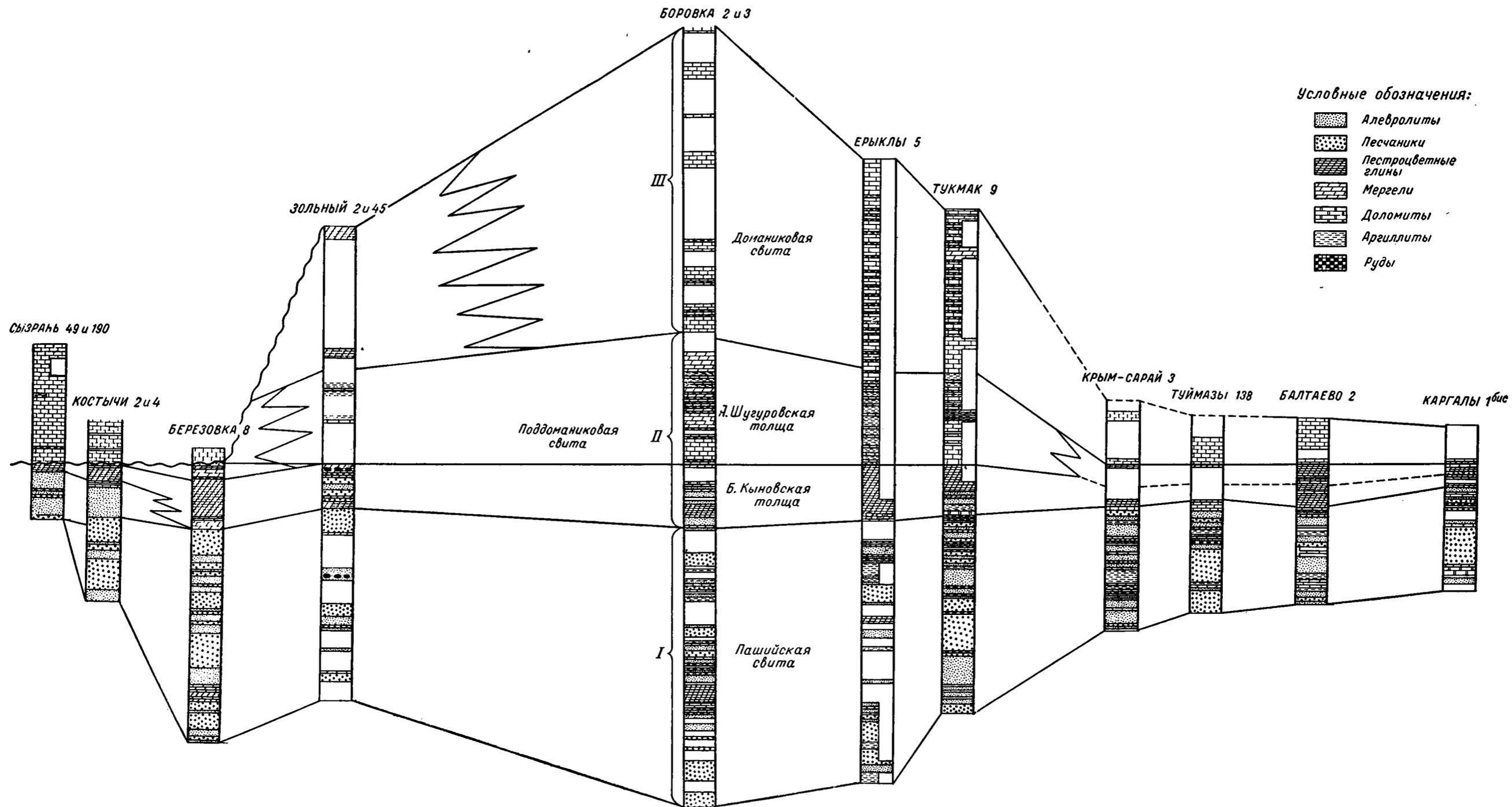
В качестве объекта работы были избраны нижнефранские отложения Второго Баку, представляющие исключительный интерес для решения ряда вопросов геохимии осадочных пород.

Как известно, пашийский горизонт нижнефранского разреза нефтеносен. В то же время алевроитово-глинистые пачки, с которыми переслаиваются нефтеносные слои, также заключают в себе первичные, диффузно в породах рассеянные битумы. Еще в большей степени относится это к доманиковым породам, сильно обогащенным органическим веществом и первичными жидкими (густыми) битумами, открываемыми обычно при буровой проходке доманикового горизонта. Естественно встает вопрос: что же представляют собою эти рассеянные битумы пашийских и доманиковых пород, каков их геохимический тип и в каком отношении находятся они к нефти, подчиненной пашийским породам?

Будучи вместилищем больших масс органического вещества, нижнефранские отложения Второго Баку в то же время заключают в себе многочисленные (хотя и небогатые) пласты железных руд. В связи с этим они представляют благодарный материал для попутного решения другого чрезвычайно интересного, но вовсе не разработанного в литологической литературе вопроса: сказывается ли наличие в бассейне рудных накоплений на величинах рассеянного железа, марганца и фосфора в породах, вмещающих и замещающих руды по простиранию? Иными словами, какая связь существует между рудным и обычным кларковым накоплением железа в одном и том же бассейне?

Наконец, в-третьих: в нижнефранских отложениях Второго Баку, как в осадочных породах вообще, наряду с макроэлементами (Fe и др.) имеются также и микроэлементы — V, Cr, Ni, Co, Cu и другие. Представляется интересным установить их содержание в породах разного петрографического типа, а также выяснить, как сказывалась на накоплении микроэлементов обогащенность одних нижнефранских пород органическим веществом, других — карбонатами, третьих — железом.

Для решения перечисленных вопросов в полевой период 1949 г. был собран керновый материал из 54 скважин на профиле Тепловка—Сызрань—Серноводск—Ерыклы—Тукмак—Туймазы—Каргалы с большим числом образцов (около 5000). Так как многие скважины были весьма бедны керном, да и все количество образцов было невозможно в ограниченный срок провести через анализы, было решено ограничиться всего 22 скважинами, наиболее богатыми керном и входящими в указанный выше профиль. Само исследование велось в четырех взаимно дополняющих направлениях. Во-первых, материал избранных скважин подвергся общему фациально-петрографическому изучению, имевшему целью ближе подойти к условиям отложения нижнефранских пород и к распределению в них суммарного органического вещества, а также карбонатов Ca, Mg, Fe и валовых количеств железа, марганца, фосфора. При этом за характеристику количества органического вещества принималось содержание органического углерода, определяемое по Кнопу, — мокрым сожжением хромовым ангидридом с H_2SO_4 . Для большей надежности сжигения концентрация серной кислоты была повышена, что (по специальным опытам) давало хорошо сходящиеся цифры и гарантировало правильность результатов. Во-вторых, в 25 сложных (составных) образцах из продуктивной (пашийской) толщи, поддоманика, доманика и наддоманика было проведено детальное изучение битумной части органического вещества пород и сравнение ее с нефтью, углями, сапропелями и асфальтами



Фиг. 1. Разрез нижнефранских отложений на профиле Тепловка—Сызрань—Серноводск—Туймазы—Каргалы

с целью выяснения геохимического типа битумов и их отношения к девонской нефти. В-третьих, на значительном количестве проб (91 обр.) всех типов пород было поставлено определение малых элементов, частью химическим, частью спектроскопическим путем. Наконец, в-четвертых, поскольку коллоидные минералы глин могут оказывать каталитическое воздействие на ход превращений органического вещества в диагене, на 33 образцах М. А. Ратеевым был изучен минералогический состав глин продуктивной и поддоманиковой толщи с применением разнообразной методики.

Настоящее сообщение является отчетом по всем проведенным исследованиям. Частные вопросы освещены в отдельных сообщениях Э. С. Залманзон и Е. С. Шишовой (1952), Э. С. Залманзон и Н. В. Лизунова (1952) и М. А. Ратеева. В описании кернового материала и составления разрезов буровых скважин, помимо Н. М. Страхова, принимали участие также М. А. Ратеев и С. Л. Афанасьев. Определения C , CO_2 , Fe , Mn , P , а также карбонатный анализ выполнены в химической лаборатории Отдела сравнительной литологии (Р. М. Михайлова, А. Н. Зарубицкая). Анализ органического вещества выполнен К. Ф. Родионовой при участии лаборантов Е. И. Рословой и К. Б. Соколовой. Малые элементы определялись Э. С. Залманзон и Е. С. Шишовой (1952).

Изложение материала удобно начать с характеристики стратиграфического расчленения нижнефранских отложений на изученном нами профиле.

Глава I

СТРАТИГРАФИЧЕСКОЕ РАСЧЛЕНЕНИЕ НИЖНЕФРАНСКИХ ОТЛОЖЕНИЙ НА ПРОФИЛЕ ТЕПЛОВКА — СЫЗРАНЬ — ТУЙМАЗЫ — КАРГАЛЫ

(Н. М. Страхов)

В качестве отправного пункта рассмотрим сводный разрез в центральной части нашего профиля, представленный скважинами Серноводск 3, Боровка 2, Боровка 3 (фиг. 1).

1. Строение нижнефранских отложений в районе скважин Серноводск 3, Боровка 2, Боровка 3

Нижнефранские отложения достигают здесь общей мощности около 480 м и состоят из трех существенно различных толщ. Нижняя, около 170 м мощностью (I), складывается в основном из чередующихся слоев светлых кварцевых песчаников и серых, иногда зеленоватых или красноватых, неправильно слоистых алевролитов; среди них на отдельных горизонтах залегают зеленоватые и красные глины, а также редкие и маломощные пласти темносерых мергелей и известняков. Органические остатки в толще очень редки и представлены мелкими неопределенными брахиоподами и их обломками, а также растительным мусором, рассеянным в породах иногда в большом изобилии. По названным остаткам возраст толщи определен быть не может. Но споры и пыльца, выделенные С. Н. Наумовой из ряда образцов песчано-алевритовой толщи, оказались верхнедевонскими, что и заставляет относить ее к самому началу франского яруса. К сожалению, нижняя граница франских отложений точно не отбивается и на нашем разрезе дана несколько условно. Ниже ее располагается сходная по характеру обломочная толща живетского времени.

Поскольку литологически и стратиграфически песчано-алевритовая толща D_3^I Серноводска — Боровки сходна с аналогичными отложениями западного склона Урала, известными под названием пашийской свиты, ее также следует называть пашийской свитой.

Выше располагается 120-метровая глинисто-мергельная поддоманиковская свита, залегающая на пашийской совершенно согласно. Граница свит условна и проводится по пласту известняка (1—1,5 м мощности), хорошо отбиваемому на каротажных диаграммах.

В основании поддоманикового горизонта (II) находится небольшой пласт алевролитов, выше которых следуют темносерые с зеленым оттенком бескарбонатные или слабокарбонатные глины, переслоенные небольшими пачками алевролитов и тонкими пластинками доломита. В глинах встречаются ядра пелеципод, раковинки эстерий, обломки брахиопод и мелкие брахиоподы. Эта глинистая часть поддоманиковой толщи имеет около 40 м мощности. Остальные 70 м слагаются в основном серыми мергелями, которым подчинены многочисленные прослои серых же известняков, а также темносерых, иногда почти черных аргиллитов, нередко с явным оттенком зеленого и шоколадного цветов. В аргиллитах и мергелях много остатков фауны своеобразного состава: птеропод *Styliola*, *Tentaculites*, брахиопод *Lingula*, реже *Ladogya*, двустворок из рода *Pterachoenia* (*Pt. cf. lupina*, *Pt. fragilis*, *Pt. coshaque*), *Buchiola*, *Ontario* и др., головоногих *Vac-trites*. В целом — это характерный комплекс форм вышележащей до маниковой фации. Однако поддоманиковые породы, за исключением редких прослоев, бедны органическим веществом и лишены характерного битуминозного запаха, всегда свойственного доманиковой фации. Характерной чертой поддоманиковых пород является также обилие пиритовых стяжений.

Верхнюю (III) толщу в разрезе Серноводска—Боровки образует почти 190-метровая толща доманиковых отложений. В основном это мергели, известняки, глинистые известняки, внизу с прослоями аргиллитов. Все породы обычно темносерые или черные, богатые органическим веществом, интенсивно пахнут битумом. Фауна типичного доманикового биоценоза (*Tentaculites*, *Styliola*, *Pterachoenia*, *Lingula*, *Buchiola* и др.). К сожалению, незначительный выход керн позволяет охарактеризовать разрез доманикового горизонта лишь в самых общих чертах.

2. Строение нижнефранских отложений к западу и востоку от Серноводска — Боровки

Изучение остальных буровых разрезов, входящих в наш профиль, показывает, что все три толщ — пашийская, поддоманиковая и доманиковая — сохраняются почти на всем семисоткилометровом протяжении профиля, но претерпевают при этом характерные изменения.

Так, пашийская толща к востоку от Серноводска—Боровки прослеживается через Ерыклы, Тукмак, Туймазы до крайней восточной точки у Каргалов, но при этом постепенно убывает в мощности: у Тукмака до 125—130 м, у Крым-Сарая до 75 м, у Туймазов до 55—60 м. Общий литологический состав ее в общем остается прежним песчано-алевритовым, но к востоку от Крым-Сарая явно увеличивается содержание карбонатных пород. На всем этом протяжении кровлей пашийской свиты остается пласт известняка, являющийся приметным каротажным репером. В некоторых местах, как, например, в Туймазах, пашийская свита отчетливо разделяется глинистым прослоем на два комплекса, из которых нижний получил в литературе (А. А. Трофимук, К. Р. Тимергазин, М. Ф. Микрюков, казанские геологи) наименование ардатовского горизонта, а верхний — нарышевского горизонта. Эти горизонты с некоторой отчетливостью видны у Балтаева, Каргалов и (менее четко) у Крым-Сарая. На запад (Тукмак, Ерыклы) четкость разделения на горизонты исчезает, хотя, например, в разрезе Серноводска—Боровки эти горизонты опять можно выделить более или менее ясно. По всей вероятности, четкость

разделения на горизонты в очень большой мере определяется количеством зерна, полученного при бурении с соответствующих уровней.

К западу от Серноводска пашийская свита прослеживается на Самарской Луке и в районе Сызрани, но значительно сокращается в мощности (до 50—60 м), а в некоторых разрезах, повидимому, даже выпадает совсем, как в разрезе у Костычей. Правда, отсутствие палеонтологических критериев делает в некоторой мере условными чисто литологические корреляции разрезов, но существующий материал все же говорит в пользу принятого на профиле толкования. Выделение в области Самарской Луки отдельно нарышевского и ардатовского горизонтов уже затруднительно, а для района Костычей и Сызрани вовсе невозможно, так как в этих местах происходит резкое выклинивание пашийской свиты путем последовательного выпадения нижних ее членов.

К юго-западу от Сызрани в Саратовской области, судя по недавней работе М. Г. Кондратьевой и И. И. Енгуразова (1951), также выделяется пашийская терригенная толща. «Свита, — пишут они, — сложена зеленовато-серыми, серыми и белыми кварцевыми песчаниками и алевролитами, аргиллитами и аргиллитоподобными глинами серого, зеленовато-серого и коричнево-бурого тонов. В верхней части свиты встречаются редкие прослой глинистых известняков и мергелей с редкой фауной *Cyrtospirifer ex gr. murchisonianus* К о п., а также были обнаружены отпечатки чешуи панцирных рыб и остатки наземной флоры нижнефранского облика». Мощность пашийской свиты здесь очень большая и колеблется от 232 до 209 м и лишь на Соколовогорской площади падает до 160—170 м. Нужно иметь в виду, однако, что пашийская свита саратовского Поволжья, повидимому, не точно соответствует толще того же наименования к востоку от Самарской Луки, ибо в восточных областях *Cyrtospirifer murchisonianus* К о п. встречен лишь в поддоманиковой толще. Возможно поэтому, что пашийская свита Саратовской области частично отвечает поддоманиковой свите восточных районов, фациально замещающая нижние ее слои.

Поддоманиковая свита также значительно меняется по простиранию профиля. Подобно пашийской, на восток от Серноводска — Боровки она резко уменьшается в мощности, измеряясь на участке Крым-Сарай—Каргалы всего в 25—30 м. Одновременно с этим имеет место, повидимому, и значительное фациальное изменение: верхняя карбонатная половина поддоманикового горизонта теряет здесь свои карбонаты, и вся толща поддоманика слагается зеленовато- и красновато-серыми или шоколадными аргиллитами. Вместе с тем в поддоманиковой свите восточной трети нашего профиля исчезают и прослой с высоким содержанием органического вещества. Но органические остатки встречаются здесь чаще, чем в пашийской свите, и представлены *Cyrtospirifer murchisonianus* К о п., ядрами пелелипод и другими формами. Поддоманиковая свита такого глинистого (восточного) типа получила от геологов Башкирии название михайловского горизонта.

К западу от Серноводска—Боровки на территории Самарской Луки, в разрезе Зольного оврага, к поддоманиковой толще относится, вероятно, некоторая, ближе не уточненная, часть аргиллитов с *Pterachoenia cohaque*, переслоенных внизу алевролитами, а в верхней части — тонкими известняковыми пластами; ее общая мощность примерно около 100 м. В скважинах Березовки мощность отложений, которые можно сопоставлять с поддоманиковой толщей, сразу уменьшается до 40 м, причем представлены они зеленовато-серыми аргиллитами, переходящими вверх в такие же мергели. В аргиллитах *Lingula*, *Estheria*, редко гониатиты (!). В основании верхних мергелей — прослой оолитового железняка. В скважинах Костычей и Сызрани большую часть поддоманиковых слоев,

имеющих здесь мощность также 35—40 м, слагают, на наш взгляд, уже алевролиты, частью известковистые, с *Cyrtospirifer* ex gr. *verneuili*, *Schizophoria* ex gr. *striatula*, *Atrypa velykaya*, *Conularia*, *Lingula*, частью не вскипающие, содержащие только растительный мусор. В верхней части поддоманика залегают зеленовато-серые аргиллиты с прослоями известняков с *Cyrtospirifer murchisonianus*, *Schizophoria striatula*, *Atrypa*, *Lingula*, *Tentaculites*. По присутствию *C. murchisonianus* эти отложения прямо отвечают поддоманиковому горизонту восточной трети профиля. Характерно в то же время, что непосредственно над поддоманиковой толщей здесь располагаются известняки с фауной воронежского яруса. Это обстоятельство указывает на то, что между отложениями поддоманикового и воронежского времени на территории Сызрань—Костычи—Березовка имел место перерыв седиментации, отвечавший, вероятно, семилукскому веку. Возможно, что в это время была уничтожена и часть осадков поддоманиковой толщи.

В Саратовской области отложения, отвечающие поддоманиковой толще, вновь резко возрастают по мощности.

Мощность поддоманиковой толщи здесь резко колеблется и достигает максимума 104 м в скв. 7 на Казанлинской площади. Так как, однако, верхняя часть пашийской свиты, сложенная глинами с *Cyrtospirifer murchisonianus* К о п., относится, вероятно, еще к поддоманику, истинная мощность его здесь значительно больше 100 м. Кроме того, при отнесении к поддоманиковой толще части глин (из пашийской свиты Кондратьевой) строение поддоманика в Саратовской области приобретает чрезвычайное сходство со строением поддоманика в районе Серноводск—Боровка. В обоих случаях глинистые отложения начала поддоманикового времени сменяются во второй его половине карбонатно-мергельными породами с тентакулитами.

По данным М. Г. Кондратьевой и И. И. Енгуразова, «щигровские слои (отвечающие здесь поддоманику. — Н. С.) сложены глинисто-карбонатными образованиями: известняками серыми, темносерыми, мелкокристаллическими, пелитоморфными, часто глинистыми. Фауна в известняках (*Hypothyridina calva* M a r k., *Schizophoria tullensis* V e n u k., *Lamellispirifer novosibiricus* T o l l. и др.) распределена весьма неравномерно: одни слои переполнены брахиоподами и другими остатками, образующими ракушечники, в других же фаунистические остатки почти отсутствуют».

Д о м а н и к о в а я т о л щ а по простиранию профиля изменяется менее резко, чем поддоманиковая. На восток от Серноводска—Боровки мощность ее падает со 140 до 25—40 м в районе Крым-Сарай—Каргалы при сохранении того же литологического типа. На западе, на Самарском поднятии в районе оврага Зольного, типичные доманиковые отложения, несколько уменьшаясь в мощности (до 80—90 м), замещаются глинами красноватого и зеленоватого цветов с остатками *Pterachoenia*. В районе Березовка—Костычи—Сызрань, как указывалось выше, доманиковой толще отвечает перерыв седиментации и размыв ранее отложенных слоев, что, возможно, и послужило причиной появления в разрезе Зольного оврага чисто глинистой фации доманикового времени. В Саратовской области мы вновь встречаемся со стратиграфическим аналогом доманиковой свиты в виде части семилукских слоев. «Семилукские слои, — пишут М. Г. Кондратьева и И. И. Енгуразов, — литологически представлены глинисто-карбонатными породами и начинаются почти черными тонкослойными битуминозными известняками, которые при горении дают запах жженой резины. Выше по разрезу известняки глинистые, слоистые, прослоями конгломератовидные, рассланцованные глинисто-мергелистым веществом. Местами известняки содержат обильную фауну брахио-

под, тентакулит, водорослей (? Н. С.), образующих прослой ракушников. . . Окраска известняков преимущественно темная, от почти черной до темно-серой и серой». . . «Возраст отложений. . . определяется на основании руководящих форм *Cyrtospirifer disjunctus* M u r c h., *Liorhynchus pavlovi* M u f f k e, *Lingula subparallela* S a n d b.» (Кондратьева и Енгуразов, 1951).

Итак, состав нижнефранских отложений из трех существенно различных литологических комплексов, залегающих один на другом, сохраняется на всем семисоткилометровом протяжении нашего профиля, но мощности и характеристика самих комплексов непостоянны. Наибольшим своеобразием отличается область Самарского поднятия, на котором мощность нижнефранских отложений минимальна, а в разрезе появляются крупные пробелы. Внизу здесь постепенно (путем выклинивания) исчезает пашийская свита, сверху — доманиковая толща (перерыв). Здесь же поддоманиковые слои переходят из фации глин в фацию главным образом алевролитов. К юго-западу и востоку от Самарского поднятия разрез нижнефранских пород достигает максимальной мощности. В нем представлены все три стратиграфических комплекса, причем для поддоманиковой свиты характерно разделение на нижнюю глинистую и верхнюю мергельно-известняковую пачки; в последней появляются типично доманиковый биоценоз и даже отдельные прослой аргиллитов и мергелей, обогащенных органическим веществом. В восточной трети профиля разрез нижнефранских отложений вновь значительно убывает в мощности, но сохраняет стратиграфическую полноту; в поддоманиковой толще исчезает разделение на глинистую (нижнюю) и мергельно-известняковую пачки, и вся она приобретает глинистый состав.

Что касается увязки очерченной стратиграфической схемы с палеонтологически выделенными для D_3 горизонтами, то она в настоящее время представляется следующей. Пашийская + поддоманиковая свиты отвечают, по Р. М. Пистрак и др., более или менее точно цигровскому горизонту, доманиковая — большей или меньшей части семилукского горизонта. При этом литологический комплекс пашийской свиты Саратовской области, несмотря на большое сходство с таким же комплексом Заволжья, не точно ему отвечает по времени, а отлагался несколько более длительное время.

3. Количественные соотношения пород в разрезах нижнефранских отложений на профиле Сызрань — Каргалы

Для целей дальнейшего исследования представляется существенным, помимо общей характеристики нижнефранских отложений нашего профиля, дать, хотя бы в первом приближении, оценку количественных соотношений пород в выделенных горизонтах на разных частях профиля.

Наибольший материал для таких подсчетов дает пашийский горизонт, наименьший — доманиковый.

При подсчетах была принята следующая методика. На интервалах каждого разреза пашийского горизонта, представленных керном, устанавливалось соотношение (в %) песчаников, алевролитов и суммы аргиллитов + мергелей + известняков. Предполагалось, что такие же (в среднем) соотношения названных пород характеризуют части разреза, пройденные без отбора керна, что и давало возможность в конце концов выразить распространенность указанных групп пород во всей мощности пашийского горизонта для каждой скважины, вошедшей в наш профиль. Понятно, что полученные цифры приблизительны. Возможно, что использование каротажных материалов дало бы возможность уточнить подсчеты, но мы, за редкими исключениями, не располагали соответствующими данными.

Таким же путем были подсчитаны соотношения пород для поддоманикового горизонта. Что же касается доманика, то ввиду отсутствия в этом горизонте песчано-алевролитовой фации распространенность аргиллитов + мергелей + известняков определялась общей мощностью горизонта. Результаты подсчетов сведены в табл. 1.

Т а б л и ц а 1

Соотношение пород в разрезах нижефранских отложений

Породы	Костычи 2,4	Березовка 8	Боровка 2,3	Тукмак 9
Пашийская свита				
Песчаники	37 м (70%)	74 м (56%)	69 м (40%)	45 м (39%)
Алевролиты	15 м (30%)	49 м (37%)	69 м (40%)	49 м (42%)
Аргиллиты, мергели, известняки	—	10 м (7%)	28 м (20%)	22 м (19%)
Поддоманик				
Алевролиты	20 м (57%)	—	13 м (11%)	6 м (7%)
Аргиллиты, мергели, известняки	15 м (45%)	41 м (100%)	109 м (89%)	84 м (93%)
Доманик				
Аргиллиты, мергели, известняки	Нет	10 м (100%)	190 м (100%)	103 м (100%)

Продолжение таблицы 1

Породы	Крым-Сарай 3	Туймазы 138	Балтаево 2	Каргалы 16ис
Пашийская свита				
Песчаники	6 м (9%)	37 м (53%)	6 м (10%)	27 м (42%)
Алевролиты	37 м (48%)	13 м (19%)	23 м (37%)	20 м (31%)
Аргиллиты, мергели, известняки	33 м (43%)	19 м (28%)	33 м (53%)	17 м (27%)
Поддоманик				
Алевролиты	—	—	—	—
Аргиллиты, мергели, известняки	26 м (100%)	24 м (100%)	26 м (100%)	15 м (100%)
Доманик				
Аргиллиты, мергели, известняки	44 м (100%)	33 м (100%)	29 м (100%)	25 м (100%)

Несмотря на приближенный характер расчетов, они все же вскрывают несколько любопытных черт, видимо отвечающих природным соотношениям.

Так, в пашийском горизонте бросается в глаза подчиненное значение глинисто-мергельных и известняковых пород, слагающих обычно всего 20—27% общей мощности горизонта. Остальные 73—80% приходится на долю алевролитов и песчаников, распределяясь примерно поровну между ними. Но в отдельных разрезах соотношения пород резко изменяются то в сторону вытеснения алевролитов песчаниками, то в сторону замеще-

ния песчаников алевролитами. Существенно подчеркнуть это обилие относительно грубозернистых пород в пашийском горизонте и залегание среди них аргиллитов, мергелей и известняков относительно маломощными и не очень выдержанными пластами. В пашийском горизонте, следовательно, породы, потенциально могущие стать коллекторами, распространены исключительно широко и находятся в максимально благоприятном соотношении с тонкозернистыми фациями. Отметим также, что восточная часть профиля (от Крым-Сарая до Каргалов) отличается несколько большим развитием глинисто-мергельных пород сравнительно с западной.

В поддоманиковом горизонте песчано-алевролитовая фация развита очень мало и главным образом вблизи Самарского поднятия; в доманиковом же горизонте на нашем профиле отсутствует совсем. Мало того, доманиковые породы отделены от пашийских потенциальных коллекторов (песков и алевролитов) весьма значительной толщей (от 27 до 110 м) труднопроницаемых глинисто-мергельных пород. Выше лежащие наддоманиковые, воронежские и другие горизонты слагаются плотными известняками, частью и доломитами, которые также должны рассматриваться как труднопроницаемые для миграции воды и нефти. Таким образом, глинисто-мергельная фация пашийского горизонта и аналогичная ей фация доманикового горизонта изначала находились в радикально различных отношениях с потенциальными коллекторами для нефти: первая была окружена ими, вторая — удалена от них и как бы «запечатана» мощными пачками труднопроницаемых пород.

Глава II

ТИПЫ НИЖНЕФРАНСКИХ ПОРОД ВТОРОГО БАКУ, ИХ ГЕНЕЗИС И МАССЫ СКОНЦЕНТРИРОВАННОГО В НИХ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА

(Н. М. Страхов)

1. Типы пород пашийской свиты и содержание в них органического углерода

Как видно из стратиграфического очерка, породы пашийской свиты отличаются чрезвычайным разнообразием, но основными и наиболее распространенными из них являются песчаники и алевролиты; остальные типы развиты гораздо слабее.

Пашийские песчаники представляют собою обычно светлую, сероватую, иногда почти белую плотную кварцевую породу, мелко- или среднезернистую, обычно не вскипающую с HCl или вскипающую слабо. Под микроскопом видно, что зерна, слагающие песчаники, угловатые или угловато-округлые, реже с признаками хорошей окатанности; они хорошо сортированы и очень мало меняются по размерам (0,25—0,1 мм). По минералогическому составу это почти нацело кварц, часто несущий разнообразные включения. К кварцу примешивается некоторое количество слюды (мусковита) и в качестве редчайшей примеси наблюдаются зерна кварцита, роговой обманки, турмалина, циркона. Зерна, как правило, теснейшим образом прижаты одно к другому, так что цемент между ними часто практически неуловим, когда же присутствует, то состоит из примазок глинисто-алевролитового материала, мельчайших зерен карбонатов и кремнистого вещества. Местами, однако, на очень небольших локально ограниченных участках шлифа, охватывающих 5—20 зерен, карбонатный цемент становится обильным, и на общем фоне возникают пятна, имеющие характер песчаников с базальным карбонатным цементом; карбонат в большинстве случаев — сидерит, но иногда и кальцит. Лишь в относительно

немногочисленных прослоях содержание карбонатного цемента велико, и получаются настоящие известковистые песчаники с базальным цементом.

Текстура песчаников разнообразна. В ряде образцов песчаники массивны и лишены какой-либо ясно уловимой слоистости, хотя и колются обычно на куски с более или менее параллельными поверхностями ограничения. На светлом фоне породы встречаются лишь мелкие, в 1—2 мм, охристые пятнышки. В других образцах кроме охристых пятнышек появляются короткие (0,3—1,0 см), тонкие, параллельные, черные штришки глинисто-углистого материала, редко рассеянные в породе и превращающие ее в параллельно-штриховатый песчаник. Такой тип параллельной слоистости довольно редок. Как правило же, штришки имеют неправильно изогнутый, «кривой», иногда волнистый вид, разный у разных штришков. В большинстве случаев эти неправильно волнистые и изогнутые штришки лежат более или менее параллельными пачками, но встречаются и секущие, поставленные косо к слоистости; местами слоистость приобретает поэтому довольно прихотливый запутанный характер. На расколе, перпендикулярном слоистости, видно, что штришок представляет собою сечение очень тонкого глинисто-углистого пятна, неправильных очертаний, размером до 1,5 см и выше в диаметре, часто с массой органических обрывков. Под микроскопом устанавливается, что основа пятна — буроватый глинистый материал, в котором имеется значительная примесь частью красновато-просвечивающих обрывков оболочек спор, частью же непросвечивающего черного органического материала, представляющего, по всей вероятности, нацело обуглившийся тонкий растительный детритус, либо иногда сгустки аморфного битума (?). В пределах глинистого слоячка иногда замечается окремнение — полосками. По периферии (у концов) штришок быстро утоняется, превращаясь в цемент между зернами кварца, слагающими песчаник. Характерно, что песчаники с описанной неправильной слоистостью обычно несколько обогащены глинистым материалом, распределенным неравномерно, что сказывается в более серой, иногда пятнистой окраске породы.

К сказанному нужно добавить, что макроскопических остатков фауны в песчаниках не обнаружено совсем; под микроскопом же в известковистых песчаниках очень редко встречаются обломки двустворок. Из флористических остатков, кроме спор и мелкого растительного детритуса, были находимы более крупные, превращенные в уголь обломки.

В ряде случаев песчаники пропитаны нефтью, сильно ею пахнут и имеют буроватую и бурю окраску.

Для количественной характеристики химического состава пашийских песчаников в ряде проб их было поставлено определение CO_2 , $\text{C}_{\text{орг}}$ и валовых количеств Fe, Mn и P (табл. 2). Величина CO_2 условно пересчитывалась на FeCO_3 . Поскольку в составе карбонатов имеется обычно кроме FeCO_3 еще CaCO_3 , пересчет на FeCO_3 дает, конечно, несколько преувеличенное представление о сумме карбонатов в породе. Но возникающая при этом ошибка, — как легко видеть из сравнения молекулярных весов CaCO_3 и FeCO_3 (100 и 115,8), — ничтожна и едва ли превосходит $\pm 5\%$ от суммы имеющегося в породе карбонатного материала.

Из табл. 2 видно, что по всем показателям ардатовские песчаники полностью отвечают песчаникам нарышевским и от них неотличимы. Бросаются в глаза исключительно малая их общая карбонатность и бедность органическим веществом. Вместе с тем нельзя не отметить, что при общей крайней бедности песчаников тяжелыми минералами процент Fe значителен. Можно думать, что практически все железо находится здесь в карбонатной форме, при почти полном отсутствии в виде кластических минералов. Любопытно в связи с этим, что железо (валовое), будучи пере-

Химический состав песчаников пашийской толщи, в %

Горизонты и породы	Карбонаты по CO ₂	С _{орг}	Fe	Mn	P	Примечание*
I. Ардатовский горизонт						
Обычный тип	1,57	0,08	0,62	0,013	0,013	Средн. из 3 обр.
Обогащенный карбонатами	14,89	0,26	—	—	—	
II. Нарышевский горизонт						
Обычный тип	0,98	0,15	0,51	0,01	0,013	Средн. из 3 обр.
Обогащенный органическим веществом	1,62	0,91	—	—	—	
Обогащенный карбонатами	10,0	1,12	—	—	—	

* Указываемое число образцов относится лишь к анализам на Fe, Mn, P, то же относится и к другим аналогичным таблицам (см. ниже).

считано на карбонатное, дает для ардатовских песчаников величину 1,28%, а для нарышевских — 1,06%, что показывает хорошее сходжение с величиной карбонатности песчаников, найденной непосредственно (по CO₂), и указывает на наличие в них действительно почти исключительно сидерита.

Для определения соотношения разных карбонатов в карбонатных песчаниках были сделаны анализы нескольких их проб, давшие следующие результаты (табл. 3).

Таблица 3

Состав карбонатного материала сильно известковистых песчаников, в %

Местонахождение и № обр.	Нераств. остаток	FeCO ₃	CaCO ₃	MgCO ₃	Избыток MgO
Серноводская 3, обр. 1997	80,16	4,82	10,85	1,90	0,97
Березовка 8, обр. 891	92,26	1,71	4,31	1,94	—
Туймазы 138, обр. 3870	88,96	2,10	6,30	1,55	—
» 510, обр. 4246	91,94	2,03	5,07	—	0,64
» 138, обр. 4011	90,40	1,82	5,06	2,13	0,15
» 138, обр. 4006	90,00	1,98	5,06	2,20	0,26

Соотношения карбонатов позволяют допускать здесь частое наличие в цементе анкерита.

А л е в р о л и т ы представляют собою группу пород, едва ли не наиболее распространенную в разрезе пашийской свиты и к тому же наиболее изменчивую по своим петрографическим свойствам.

Все алевролиты с этой точки зрения распадаются на две большие группы: а) однородные и б) слоистые.

Однородные или массивные алевролиты показывают все постепенные переходы от песчаников к глинам. Под микроскопом в составе их выделяются зерна двух главных, т. е. количественно наиболее частых, размерностей: собственно алевритовые и тончайшая пелитовая муть, иногда образующая однообразно угасающие агрегаты. У алевролитов крупнозернистых с Md около 0,08—0,07 мм пелитовая масса представлена скудно в виде цемента между зернами, лишь кое-когда обособляясь в редкие

мелкие прожилочки. У среднезернистых алевролитов она образует широкие участки между алевритовыми зернами. У мелкозернистых же алевролитов глинистая масса становится обычно главным фоном в шлифе, а алевритовые зерна — включениями, плавающими на этом фоне; средний диаметр кварцевых частиц около 0,02—0,03 мм.

Параллельно с описанными изменениями в соотношениях собственно алевритовой и пелитовой фракций меняется общий облик и цвет породы. Крупнозернистые однородные (массивные) алевролиты, как и песчаники, — почти исключительно светлые, иногда почти белые породы; но нередко уже выступают и оттенки: сероватый, красновато-буроватый, зеленоватый. Среднезернистые алевролиты все темные и цветные — серые, красновато-серые, зеленовато-серые. Мелкозернистые — еще более темные, но с теми же тремя оттенками, обычно выступающими достаточно ярко. Так, по мере уменьшения среднего диаметра частиц, массивные однородные алевролиты все более темнеют, принимая одновременно оттенки серого, красноватого и зеленоватого цветов, выраженные нередко весьма ярко.

По характеру слоистости можно выделить три основных типа слоистых алевролитов: 1) параллельно-слоистые; 2) линзо-слоистые; 3) неправильно-слоистые.

Для параллельно-слоистых алевролитов характерно, что пелитовые и алевритовые прослоечки лежат в плоскостях, параллельных друг другу; сами же слоечки то идеально ровные, как бы отшлифованные, то мелковолнистые. У крупнозернистых алевролитов толщина алевролитовых (светлых) прослоечков 1—2—2,5 мм, разделяющих же их пелитовых (темных) — доли миллиметра; в целом получается светлая горизонтально-штрихованная порода. У среднезернистых алевролитов светлые алевритовые прослойки по толщине сближаются с темными пелитовыми (0,5—0,2 мм), у мелкозернистых же — даже уступают им, так что основной фон создает темный пелитовый материал, а светлые алевритовые прослоечки лежат как своеобразные тонкие штрихи на темном фоне. По вертикали число пелитовых слоечков на одном сантиметре резко меняется: на одних участках образцов (в 0,5—2 см) они резко сгущаются, а разделяющие их светлые алевритовые слоечки утончаются; на других, напротив, пелитовые слоечки становятся редкими, а разделяющие их алевритовые резко утолщаются. Благодаря такому неравномерному распределению глинистых слоев по вертикали, порода приобретает, помимо тонкой слоистости, еще явственную макрополосчатость; в ней светлые, богатые алевритовыми зернами полосы сменяются темными, обогащенными глинистым материалом.

Для полноты характеристики нужно добавить, что пелитовые слоечки на расколе параллельно-слоистых алевролитов очень часто показывают изменчивую толщину по ходу слойка: они то слегка утолщаются, то утончаются; иногда глинистый слой в пределах раскола зерна вообще расплывается, выклинивается. Особенно резко выступают изменения толщины слойков и их выклинивание у волнистых алевролитов. К сожалению, вследствие малого диаметра зерна, трудно сказать, насколько выдерживается в горизонтальном направлении описанная тонкая слоистость алевролитов.

По степени четкости параллельная тонкая слоистость варьирует от совершенно ясной, прекрасно различимой, до неясной, едва различимой. В последнем случае гораздо отчетливее в зерне выступает полосчатость: смена более светлых алевритовых неясно слоистых прослоев в 0,5—1,5 см толщиной полосами темными, обогащенными пелитовым материалом.

Линзо-слоистые алевролиты отличаются от параллельно-слоистых своеобразным характером как отдельных слагающих их (глав-

ным образом алевритовых) слоечков, так и пачек их. Линзо-слоистость очень слабо представлена среди крупнозернистых алевролитов, но зато очень характерна для среднезернистых, убывая среди мелкозернистых.

Характерную особенность линзо-слоистых алевролитов составляет то обстоятельство, что даже в пределах зерна (диам. 4—5 см) толщина слоечков резко меняется; слоечки то вздуваются до 2—3 мм и даже выше, то утоняются почти до полного выклинивания и даже полностью выклиниваются в темной массе пелитового материала, образуя мелкие линзочки. Точно так же и пачки алевритовых прослоев обнаруживают резкие колебания толщины — вздутия, утонения и полные выклинивания, замещаясь глинистым материалом. Иногда пачка алевритовых слоечков до 1 см толщиной быстро сходит на нет в одном каком-нибудь направлении, а порою и с обоих концов, представляя собою (на расколе) светлую линзу, лежащую в темном глинистом материале; длина такой линзы колеблется от 0,5 до 1,5—2 см, а толщина от 0,5 до 0,8 см. В среднезернистых алевролитах толщина алевритовых пачек обычно превосходит толщину разделяющих глинистых, но у мелкозернистых соотношения обратные: светлые алевритовые пачки «плавают» среди глинистой массы и линзо-слоистость проявляется здесь с особой яркостью.

Меняющиеся по толщине пачки алевритовых прослоечков обычно лежат более или менее горизонтально, волнисто изгибаясь около некоторой средней плоскости. Но нередко изгибы эти делаются очень крутыми; одни алевритовые пачки как бы подминаются под другие, резко вздуваясь в одних пунктах, выклиниваясь в других. В некоторых случаях сложность картины вызвана размывом подлежащих пачек и «несогласным» залеганием на них вышележащих пачек, что приводит к появлению кривой слоистости. Угол наклона кривой серии по отношению к нижележащей составляет около 18—25°. Нужно заметить также, что в ряде случаев при волнистом и неправильном залегании пачек они дают зеркала скольжения по глинистым слоечкам. Частично, следовательно, сложность текстуры линзо-слоистых алевролитов возникла вторично в относительно позднее время при тектонических деформациях, вызвавших скольжения внутри весьма неоднородного петрографического комплекса пашийских пород, выдавливания и перемещения одних алевритовых микропачек относительно других. Подтверждением этой мысли являются (немногие) образцы линзо-слоистых алевролитов, разорванные по косо поставленным плоскостям микроразрывами, по которым произошло надвигание одного крыла разорванной пачки на другое. Другие доказательства дают случаи деформации, растягивания и разрыва оолитов в рудных прослоях, подчиненных пашийской алевролитовой толще, описанные Л. М. Миропольским и др. (1950).

Последнюю разность слоистых алевролитов образуют с п у т а н н о и л и н е п р а в и л ь н о - с л о и с т ы е а л е в р о л и т ы. Подобно линзо-слоистым, они чрезвычайно характерны для среднезернистых алевролитов, резко убывают как среди крупнозернистых, так и среди мелкозернистых.

Залегание алевритового и пелитового материала здесь крайне прихотливо. Пелитовые прослоечки имеют весьма ограниченные размеры по длине, иногда всего 2—3 мм, волнисто или прихотливо изогнуты, то сгущаются, то разрежаются и располагаются в породе в самых различных положениях, так что порода напоминает порою перемешанное тесто. В некоторых, по крайней мере, случаях имеются ясные следы оплывания осадка на дне, его текучести. Полосы и ленты (пачки) прослоечков одного типа, сложно изгибаясь, срезают другие, отчего возникают линзы, и т. д.

Для полноты характеристики текстуры пашийских алевролитов добавим, что в ряде случаев она усложнена еще воздействием рожущих

организмов, прежде всего червей. Наиболее убедительно их влияние выявляется на параллельно-слоистых и линзо-слоистых алевролитах, когда последние не очень сложны по текстуре. На ряде образцов можно видеть, как горизонтально наслоенная порода прорезается округлыми трубками диаметром в 2—3 мм, поставленными то почти перпендикулярно по отношению к наслоению, то под разными углами к нему, и выполненными зеленоватой глиной, тождественной с глиной пелитовых прослоечков в алевролитах. К сожалению, вследствие очень малых размеров образцов кернов, не удастся выяснить вертикальных размеров трубок; во всяком случае, они больше нескольких (3—4) сантиметров. Часто можно видеть внизу их тупое округлое окончание. Интересно, что трубки описанного типа встречаются, как правило, группами по 3—5 штук. Другого типа образования можно наблюдать на расколе средне- и тонкозернистых алевролитов, когда раскол этот идет по слоистости и проходит по широкой глинистой полосе. На поверхности раскола на темном глинистом фоне нередко можно видеть светлые округлые точки, вытянутые овалы и трубчатые образования диаметром около 1—1,5 мм и длиной до 1 см, выполненные алевритовым материалом. Количество таких образований обычно велико. Все они не что иное, как сечения в разных направлениях трубчатых ходов в глине, выполненных алевритовым материалом и частично сплюснутых. Морфологически они чрезвычайно напоминают многократно изображавшиеся в литературе ходы червей-иллоедов, каковыми они, вероятно, и являются.

Таковы в основных чертах текстурные признаки пашийских алевролитов.

Обращаясь к химико-минералогической их характеристике заметим, что состав собственно алевритовой части пашийских алевролитов весьма однообразен. Главную массу ее образуют зерна кварца, оскольчатые, резко угловатые, обычно без признаков окатывания, реже — зерна кремня, опала. В качестве частой, иногда весьма заметной, примеси присоединяются листочки слюды — мусковита, в некоторых шлифах буквально пестрящей; иногда попадаются зерна глауконита. Из минералов тяжелой фракции встречены эпидот, хлорит (?) и, по литературным данным, — гранат, циркон, рутил, анатаз, зеленая слюда.

Пелитовый материал в большинстве случаев не поддается определению. Но в ряде шлифов слагающие его зерна приобретают упорядоченное расположение, давая однообразно угасающие агрегаты. В таких случаях можно убедиться, что глинистый цемент состоит из образований гидрослюдистого типа, с характером поляризации, близко отвечающей мусковиту.

Из минеральных новообразований встречены: гидроокислы железа, пирит, глауконит, сидерит и лептохлориты.

Гидроокислы железа частью неравномерно прокрашивают глинистый материал, придавая ему буроватый тон, частью же образуют желто-бурые сгустки внутри той же глинистой массы. Пирит представлен обычными мелкими шариками в 0,2—0,3 мм в диаметре, а также образует сростки, гроздьи или черные бесформенные пленки, напоминающие углистое бесструктурное вещество; реже встречаются сечения кубиков. По мере перехода ко все более мелкозернистым алевролитам пиритные накопления разных форм встречаются чаще. Замечено, что у красноватых разновидностей алевролитов количество как гидроокисного, так и пиритного железа значительно больше, чем у разновидностей зеленоватых. Глауконит встречается, вообще говоря, редко, единичными зернами зеленого цвета с хорошо выраженной агрегатной поляризацией. Очертания зерен остроугольные, разнообразные, иногда лапчатые; по всей видимости — это аутигенный минерал; встречается одинаково часто как в красновато-бурых, так и в зеленоватых разновидностях алевролитов.

Сидерит и лептохлориты являются весьма характерными образованиями пашийской толщи, причем встречаются здесь совместно. Формы нахождения сидерита в породах крайне разнообразны. Наиболее частой формой являются отдельные кристаллы размерами в 0,02—0,03 мм, разбросанные между кварцевыми зернами то редко, то значительной массой. Часто эти кристаллы имеют вид ясно очерченных маленьких ромбоэдров. Наряду с ними встречаются своеобразные желвачковые образования. Они двух типов. В одном случае сидерит просто цементирует отдельные участки алевролитов, благодаря чему среди основной бескарбонатной массы алевролитов возникают небольшие, до 1 мм в поперечнике, обычно бесформенные или лапчатые пятна, в которых сидерит является базальным цементом для многочисленных кварцевых зерен обычного размера. Иногда сидерит таких участков буровато прокрашен, очевидно вследствие начавшегося окисления. Другой формой сидеритовых выделений являются угловато-округлые (до почти сферических) желвачки диаметром 1—3 мм. Ядро такого желвачка образовано сидеритом с многочисленными мелкими черными зернышками пирита; сидерит здесь весьма мелкозернистый. Основная часть желвачков складывается крупными клиновидными зернами сидерита, располагающимися радиально-лучисто и дающими при вращении столика микроскопа темный крест. В отличие от первой формы, сидеритовые желвачки почти лишены кластических зерен или содержат их единично. Вне пределов ядра пирита в шлифах не встречается.

Интересно, что сидеритовые пятна и желвачки, когда встречаются, представлены довольно обильно, сидят кучно и на расколе алевролитов выдают себя многочисленными поблескивающими и темными пятнышками. Имеются образцы, набитые желвачками как мелким горохом.

Третьей формой нахождения сидерита являются оолитовые зерна. Они также бывают двух типов. В первом случае в шлифе видны темнобурые зерна до 1 мм по большой оси с многочисленными концентриями бурой окиси железа и слабо просвечивающими более светлыми карбонатными концентриями (сидеритовыми). Во втором случае оолитины нацело перекристаллизованы в серию крупных сидеритовых зерен, бурая же окись железа частью сконцентрирована в промежутках между кристаллами, частью прокрашивает кристаллы, причем этой прокраской превосходно обрисовываются контуры прежнего нераскристаллизованного оолита. Как бурые, так и раскристаллизованные оолиты лежат среди алевролитовой породы, обычно достаточно богатой кристаллическим сидеритом, в виде ромбоэдров и бесформенных зерен.

Особую форму нахождения сидерита в пашийских алевролитах составляют, повидимому, сидеритовые конкреции большей или меньшей толщины и размеров; в ядрах они выглядят как прослой сидеритовой породы. Под микроскопом структура сидеритов весьма изменчива. В одних (крайних) случаях сидерит имеет весьма тонкозернистое строение и достаточно чист. Загрязняющими примесями являются мелкие алевритовые кварцевые зерна, а также желтовато-зеленая, повидимому, лептохлоритовая масса, то аморфная, то обнаруживающая при скрещенных николях чешуйчатое и волокнистое строение, обычно с очень слабым двупреломлением. В других случаях сидеритовое вещество более крупно перекристаллизовано в ромбоэдры и неправильные зерна. Количество кварцевого обломочного материала при этом обычно резко увеличено, и мы, таким образом, находим все постепенные переходы от почти пелитоморфных сидеритов в кварцевые алевриты с базальным сидеритовым цементом. Лептохлоритовая масса при этом во всех случаях примешана к сидеритовому материалу.

Обращаясь к лептохлоритам, нужно сказать, что, помимо примеси к сидеритовым конкрециям, они широко распространены в пашийских

алевролитах, образуя отдельные тонкие линзообразные включения зеленовато-буроватого цвета. В некоторых случаях лептохлориты имеют вид более или менее ясно очерченных оолитовых зерен с хорошо видной концентрической текстурой, образованной перемежаемостью буроокисных и лептохлоритовых концентров. В одном из шлифов было видно, что такие оолитины, прекрасно сохраняя свою оолитовую текстуру, сильно сдавлены, как бы сплющены, превращены в линзы, которые к тому же изогнуты довольно неправильно, как бы выдавлены, давая языковидные выступы.

Микроскопическое изучение алевролитов показывает, что сидерит в них является главенствующим и часто почти единственным карбонатным минералом. Кальцит встречается редко и в подчиненных количествах; лишь в отдельных образцах его содержание резко повышено.

Органических остатков в алевролитах чрезвычайно мало, причем они представлены почти исключительно растительным детритусом в виде то крупных, то очень мелких обуглившихся кусочков. В составе глинистых прослоечков в шлифах видны довольно многочисленные споры и обрывки спор (и кутикулы?) в виде просвечивающих буровато-красных ярких лент и кусков. Фаунистические остатки крайне редки и представлены обломками брахиопод (*Lingula* и др.) и двустворок. Под микроскопом такие обломки встречаются как исключительная редкость; в сильно известковистых алевролитах их значительно больше.

Количественное содержание некоторых компонентов видно из табл. 4.

Таблица 4

Содержание $C_{орг}$, карбонатов, Fe, Mn и P в алевролитах пашийской толщи, в %

Горизонты и породы	Сумма карбонатов по CO_2	$C_{орг}$	Fe	Mn	P	Примечание
I. Ардатовский горизонт						
Обычный тип	1,45	0,41	2,24	0,034	0,044	7 сборн. обр.
Обогащенный органическим веществом	1,16	1,20	—	—	—	
Обогащенный карбонатами	16,72	0,49	—	—	—	
II. Нарышевский горизонт						
Обычный тип	1,32	0,34	2,14	0,023	0,04	5 сборн. обр.
Обогащенный органическим веществом	1,23	1,22	—	—	—	
Обогащенный карбонатами	16,90	0,16	—	—	—	

Из цифр следует, что по всем показателям алевролиты ардатовского и нарышевского горизонтов чрезвычайно сходны. Сопоставляя их с песчаниками пашийской толщи, взятыми как целое, можно убедиться, что содержание карбонатов у алевролитов находится практически на том же уровне, что и у песчаников. Иными словами, степень сидеритизации алевролитов и песчаников практически одна и та же. Другие показатели химического состава алевролитов заметно иные, чем у песчаников. Так, заметно повышается обычное содержание органического углерода — с 0,08—0,15% у песчаников до 0,39—0,41% у алевролитов. Еще более

резко сказывается обогащение Fe — с 0,62 до 2,24%, а также Mn — с 0,013 до 0,034% и P — с 0,013 до 0,044%.

Количественные соотношения сидерита и кальцита у алевролитов повышенной карбонатности показаны в табл. 5.

Таблица 5

Состав карбонатной части алевролитов пашийской свиты, в %

Местонахождение и № обр.	Сумма карбонатов	FeCO ₃	CaCO ₃	MgCO ₃	Избыток MgO
Боровка 2, обр. 1822, а и б	31,37	29,76	1,00	0,61	1,11
» 3, обр. 2172	4,85	3,60	1,25	—	0,98
» 3, обр. 2167—2170	5,58	4,58	1,00	—	0,71
» 3, обр. 2166	4,30	3,55	0,75	—	0,49
» 3, обр. 2143	5,05	4,29	0,75	—	0,64
» 3, обр. 1888	24,75	23,75	1,00	—	0,90
» 3, обр. 2124—2126	5,15	4,24	0,91	—	0,35
Костычи 4, обр. 1042	25,05	7,05	15,24	2,76	1,57
» 4, обр. 1046—1047	4,56	—	4,56	—	0,16
» 4, обр. 1104	56,12	13,22	41,06	1,84	5,24
Ерыклы 5, обр. 2475	4,03	2,53	1,50	—	0,54

Помимо описанных главных типов пород среди отложений пашийской свиты встречаются в качестве второстепенных членов еще железные оолитово-шамозитовые руды, аргиллиты, мергели и известняки.

Железные оолитовые руды довольно распространены в пашийской толще «Второго Баку» и встречены в ряде ее буровых разрезов. По недавней сводке Л. М. Миропольского и др. (1950) и нашим данным, железные руды локализуются: а) в основании ардатовского горизонта; этот слой руды относится к числу выдержанных и имеющих значительную мощность и значительное распространение в Туймазинском районе; б) в средней части ардатовского горизонта — у дд. Шугурово и Сугушны; в) в верхней части ардатовского горизонта — у д. Шугурово; г) в нижней части нарышевского горизонта — у д. Шугурово, в скв. Крым-Сарай 3, Туймазы 138; д) в верхней части нарышевского горизонта у сел Ромашкино, Балтаево 2 и Каргалов. Таким образом, можно сказать, что пашийская толща в восточной трети нашего профиля и несколько севернее его весьма богата рудопроявлениями, хотя протяженность и устойчивость этих рудных прослоев пока не выявлены. К сожалению, в образцах, имевшихся в моем распоряжении, руды пашийской толщи представлены весьма скудно. По характеру своему они полностью отвечают описанию руд, данному Л. М. Миропольским.

Руды пашийской толщи принадлежат широко распространенному типу сложных гидрогетито-шамозито-сидеритовых руд. Форма оолитов в большинстве случаев овальная, а размер колеблется от 0,3 до 1,5 мм. Оолиты в одних случаях имеют концентрически-скорлуповатое строение, в других — радиально-волокнистое. Как правило, они изобилуют гидроокислами железа, наружные же их концентры нередко замещаются сидеритом. В некоторых случаях оолиты деформированы — растянуты, разорваны, причем одни части оолита смещены относительно других. Цементирующая оолиты масса изменчива и складывается то шамозитом, то шамозитом + сидеритом, а также шамозитом и кальцитом, шамозитом и глинистым материалом. В цементирующей массе рассеяны более крупные терригенные частицы, представленные главным образом зер-

нышками алевритовой размерности. Количество их в общем значительно. В легкой фракции зерен преобладающую массу (до 90%) составляет кварц с ничтожной примесью зерен кремня, опала, полевых шпатов, мусковита. В тяжелой фракции Л. М. Миропольским установлены: эпидот, цонзит, циркон, гранат, титанит, анатаз, рутил, брукит, пикотит, турмалин, хлоритовид, зеленая слюдка, роговая обманка, корунд. Из аутигенных минералов в рудах распространен пирит.

Химический состав железных руд пашийской толщи показан в табл. 6

Таблица 6

Химический состав железных руд пашийской толщи, в %

Место взятия образца	H ₂ O гигроск.	Пот. при прон.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	TiO ₂	Cr ₂ O ₃	MnO	CaO	MgO
Дер. Шугурово, скв. № 5, нижний слой, оолитовая руда . . .	0,92	19,85	14,97	13,28	3,29	33,81	0,37	0,15	0,15	8,48	3,19
То же, обособленные оолиты из руды . . .	3,15	8,88	27,31	1,83	19,86	33,75	0,55	0,33	0,004	0,51	3,68
То же, второй снизу прослой, оолитовая руда	1,18	13,58	38,78	12,11	2,79	26,53	0,57	0,13	0,07	0,54	1,80
Пункт (Р), скв. № 3, оолитовая руда . . .	3,63	7,81	40,21	11,72	14,76	16,76	—	Следы	0,09	1,20	2,17
То же, оолитовая руда	3,41	10,54	43,50	10,07	15,02	12,29	—	То же	0,14	1,08	1,21

Пересчитывая на металлическое железо, получаем, что в образце первом Fe составляет 28,67% при 0,12% Mn; во втором, соответственно, — 40,26 и 0,03%; в третьем — 22,64 и 0,054%; в четвертом — 23,39 и 0,069%; в пятом — 20,10 и 0,11%. Накопление железа в рудах, следовательно, в общем ограничено и едва достигает стадии убогих руд.

Аргиллиты встречаются среди отложений пашийской свиты во всех буровых разрезах нашего профиля, но распространены относительно мало. Залегают они преимущественно в верхней части ардатовского горизонта и в верхней трети горизонта нарышевского. Макроскопически это плотные, неслоистые или неясно-микрослоистые породы, обычно жирные на ощупь, не вскипающие или слабо вскипающие от HCl, темно-серого и серого цвета, часто ясно красноватые, шоколадные или зеленоватые. Под микроскопом основу глины составляет буровато-желтоватая пелитоморфная масса, то не раскристаллизованная, то обнаруживающая отдельные агрегатно-ориентированные участки с волокнистым и чешуйчатым погасанием. По данным М. А. Ратеева, эта пелитоморфная основная масса представлена главным образом каолинитом и каолинизированными гидрослюдами типа гидромусковита. Чешуйки каолинита имеют нередко более крупные размеры и улавливаются микроскопически. На описанном буроватом пелитоморфном фоне разбросаны включения: зерна кварца размером 0,01—0,04 мм, иногда редкие, но чаще в значительном количестве; мелкие округлые пиритовые зернышки, кубики и скопления их в виде неправильных гроздьев и пленок; красновато-просвечивающие пленки органического вещества, бесформенные, то редкие, то в большом изобилии; наконец, примесь карбонатных зерен, обычно от мелкоалевритовой до пелитовой размерности, то очень незначительная, то большая, так что

порода приобретает облик известковистой глины и даже мергеля. В некоторых образцах безизвестковистых глин встречены линзовидные пятна и солилы, сложенные шамозитом. Макроскопически заметные органические остатки, кроме растительного мусора, очень редки и представлены отпечатками лингул, эстерий, мелких пелеципод; микроскопически в некоторых образцах видно много палочковидных кальцитовых обломков, напоминающих одноосные спикулы губок; изредка встречаются и хорошо видные трехосные спикулы.

Присутствие значительного количества карбонатного материала типично для серых разностей глин (аргиллитов). Зеленые и красные глины практически бескарбонатны. Алевролитистость пашийских глин — их характерный признак. Безалевролитовых глин здесь, кажется, вовсе нет.

В табл. 7 показано содержание в глинах некоторых компонентов.

Таблица 7

Среднее содержание некоторых химических компонентов в глинах (аргиллитах) пашийской свиты, в %

Горизонты и породы	Карбонаты по CO ₂	C _{орг}	Fe	Mn	P	Примечание
I. Ардатовский горизонт						
Обычный тип	1,44	0,38	5,91	0,065	0,08	4 сборн. обр.
С повышенным содержанием карбонатов	20,00	0,36	—	—	—	
С повышенным содержанием карбонатов и органического вещества	19,33	5,68	—	—	—	
II. Нарышевский горизонт						
Обычный тип	1,27	0,41	6,56	0,025	0,09	2 сборн. обр.
С повышенным содержанием органического вещества	0,49	2,30	—	—	—	
С повышенным содержанием карбонатов и органического вещества	18,28	1,65	—	—	—	

Как и в случае алевролитов и песчаников, глины ардатовского и нарышевского горизонтов по показателям химического состава чрезвычайно сходны друг с другом. Они весьма слабо карбонатны, но содержат явно повышенные количества Fe, Mn и P. Содержание органического вещества в обычном их типе такое же, что и в алевролитах: 0,36—0,41% (против 0,34—0,41%). Но у образцов, уклоняющихся от обычного типа, степень обогащенности органическим веществом (в %C) значительно выше, чем у алевролитов: в среднем 2,30—5,68% против 1,20—1,22% у алевролитов. Отсюда общее среднее содержание C_{орг} у глин составляет 0,63% против 0,40% у алевролитов.

Что касается состава карбонатов, то он существенно кальцитовый, как вытекает из табл. 8.

Карбонатные породы — мергели, глинистые известняки, известняки в составе пашийской толщи встречаются во всех буровых разрезах нашего профиля, но распространены еще меньше, чем аргиллиты. Наиболее развиты они в верхах ардатовского горизонта, где переслаиваются

Состав карбонатной части глин пашийской свиты, в %

Местонахождение и № обр.	Сумма карбонатов по CO ₂	FeCO ₃	CaCO ₃	MgCO ₃	Избыток MgO
Боровка 3, обр. 2163	29,85	0,45	29,40	—	1,24
Костычи 4, обр. 1089—1091	19,15	2,42	16,73	—	1,24
Туймазы 138, обр. 3824	9,66	0,79	8,87	—	0,45
» 138, обр. 3876	47,42	2,82	44,60	0,38	1,13
Серноводск 3, обр. 1995	6,87	5,37	1,50	—	0,98
Балтаево 2, обр. 4541	11,83	3,72	8,11	1,00	1,36

с глинами и алевролитами и залегают пластами в 0,5—2—3 м. Точная корреляция карбонатных слоев разных скважин друг с другом невозможна; вполне вероятно, что карбонатные породы залегают серией изолированных, хотя иногда и значительных по площади линз. В нарышевском горизонте карбонатные породы встречаются внизу, в середине и вверху разреза. Исключительное явление представляет верхний (граничный) известняковый пласт нарышевского горизонта, дающий в каротажных диаграммах резко выраженный пик сопротивлений. Он представлен практически повсеместно; по кровле этого пласта проводится граница пашийской и поддоманиковой свит. Если этот пласт действительно строго синхроничный (в чем нет пока полной уверенности), то он отмечает первый момент в раннефранской истории Заволжья, когда однообразно-карбонатные отложения покрыли огромную площадь.

По петрографическим признакам карбонатные породы пашийской толщи не отличаются богатством разновидностей. Наиболее интересны известняки. Макроскопически это плотные серые и темносерые породы, обычно тонкокристаллические или неравномернозернистые, реже афанитового типа, неслоистые, с большей или меньшей примесью глинистого материала. Из органических остатков встречаются крупные и мелкие брахиоподы, иногда единично, иногда кучками. По микроструктуре известняки чаще всего принадлежат типам: органогенно-обломочному, микрозернистому с органическими остатками и афанитовому.

Органогенно-обломочные — наиболее широко распространенные известняки слагаются крупными (до 1 мм) и мелкими обломками, главным образом брахиопод и криноидей, к которым подмешиваются более редкие остатки мшанок, остракод, фораминифер, морских звезд, а также водорослей. Последние представляют тонкие извилистые, часто сложно переплетенные известковые трубочки, дихотомически ветвящиеся и образующие кусты, обрывки которых залегают среди прочего органогенного детритуса. Нередко можно видеть, как колонии водорослей прикрепляются к раковинам брахиопод, обрастая их. Цементом органических обломков является обычно сильно, но неравномерно перекристаллизованный карбонат кальция; отмечается наличие ромбэдров доломита, нередко значительное. Изредка проступает окремнение, то по органическим остаткам, то по цементу. Часто в изобилии встречается пирит, причем он образует здесь не только микроскопические шарики, пленки, гроздьи, разбросанные среди основной карбонатной массы, но и макроскопически видные пятна. Нередко имеется много пленок органического вещества. Обычна примесь немногочисленных алевритовых зерен (кварц), но иногда число их резко возрастает, и получаются все постепенные переходы к сильно известковистым алевролитам. Количество органического детритуса при этом резко падает.

На базе описанных органогенных известняков возникают известняки перекристаллизованные, причем перекристаллизация идет главным образом по органическим остаткам, значительно меньше захватывая цемент.

Микрозернистые известняки характеризуются равномерно перекристаллизованной основной массой ($d=0,02-0,05$ мм), среди которой рассеяно довольно много обломков брахиопод, иногда криноидей, но по большей части птеропод, сечения раковин которых в самых разнообразных направлениях пестрят в шлифе. Кристаллы нередко явно ромбоэдричны, что указывает на доломитизацию породы. Изредка встречаются остракоды и клубочки известковых водорослей. Распределение этих органических остатков весьма неравномерное: их то много, то очень мало. Известняки отличаются большой чистотой от обломочного материала; последний если и присутствует, то в виде мелитовой подмеси.

П е л и т о р ф н ы е (афанитовые) известняки представляют собою светлосерую очень плотную породу с плоско-раковистым изломом и редкими раковинами брахиопод. Иногда эти известняки бывают почти черными. Под микроскопом видна криптозернистая масса с отдельными небольшими, несколько более перекристаллизованными участками и редкими обломками раковин брахиопод и главным образом птеропод. Много мельчайших зернышек пирита. Кварцевый материал отсутствует.

К сожалению, карбонатные пласти в нашем материале представлены отдельными образцами и потому обычно нет возможности выяснить, насколько однородны они в вертикальном разрезе. Но в двух случаях пласти документированы многими образцами, из которых можно убедиться, что известняки весьма неустойчивы по вертикали: органогенные разности на протяжении 2—3 м неоднократно сменяются афанитовыми и микрозернистыми.

В двух образцах встречены известняки весьма своеобразной текстуры. Первый образец представляет темносерый, почти черный, неправильно слоистый известняк с глинистыми примазками по плоскостям наслоения, без фауны. Под микроскопом порода оказывается состоящей из многочисленных карбонатных и глинисто-сапропелевых слоев. Первые достаточно толстые и образованы крупными комочками CaCO_3 , удлиненно-овальных и неправильных очертаний, тесно лежащими друг около друга и сцементированными более тонкозернистым карбонатом; сами комочки при этом перекристаллизованы и представляют собою либо один цельный кристалл, либо немногие крупные кристаллы. Между карбонатными слоями, обтекая их комочки и прихотливо изгибаясь, располагаются глинисто-сапропелевые прослоечки; их основу составляет глинистый материал, среди которого лежит пленками черное и красновато-бурое органическое вещество. Иногда сапропелевые слои смыкаются, выжимая карбонатный. В общем картина близко напоминает «дриитовые» прослои в черноморских отложениях, если допустить их перекристаллизацию и гораздо большую толщину. Однако это сходство, видимо, чисто внешнее и не может по всей совокупности данных указывать на сходство морфологического или физико-химического типа бассейнов.

Другой образец (из Байтугана) макроскопически выглядит темносерым тонкозернистым известняком. Под микроскопом он оказывается состоящим из своеобразных «известковых колбасок», неправильно изогнутых, приблизительно цилиндрических тел, длиной до 0,5 мм, толщиной до 0,05 мм и меньше, тесно лежащих друг около друга и разделенных коричневатой бурой глинистой массой. «Колбаски» представляют мелко перекристаллизованный CaCO_3 , лишенный какой-либо органической текстуры. Органических остатков нет. Повидимому, «колбаски» представляют собою копролитовые тела, а вся порода в целом — копрогенный известняк.

Таковы типы пашийских известняков (чистых и глинистых), представленные в имеющемся у нас материале. Что касается мергелей, то по структуре и текстуре своей они примыкают к микрозернистым известнякам и образуют все постепенные переходы к ним. По мере разбавления карбонатного материала глинистым, количество органических остатков убывает.

Изучая показатели химического состава карбонатных пород, приведенные в табл. 9, нетрудно видеть, что содержание $C_{орг}$, Fe, Mn и P по мере

Т а б л и ц а 9

Среднее содержание некоторых элементов в карбонатных породах, в %

Горизонты и породы	Сумма карбонатов по CO_2	$C_{орг}$	Fe	Mn	P	Примечание
I. Ардатовский горизонт						
А. Мергели						
Обычный тип	44,42	0,36	3,20	0,035	0,125	2 обр.
Обогащенный органическим веществом	50,85	2,84	—	—	—	—
Б. Глинистые известняки						
Обычный тип	86,1	0,21	1,96	0,10	0,03	1 обр.
Обогащенный органическим веществом	74,43	3,92	—	—	—	—
В. Известняки						
Обычный тип	96,3	0,19	1,70	0,07	0,04	2 обр.
II. Нарышевский горизонт						
А. Мергели						
Обычный тип	58,40	0,69	4,75	0,10	0,16	2 обр.
Обогащенный органическим веществом	65,24	5,64	—	—	—	—
Б. Глинистые известняки						
Обычный тип	81,4	0,22	1,94	0,035	0,05	2 обр.
Обогащенный органическим веществом	82,4	1,91	—	—	—	—
В. Известняки						
Обычный тип	95,2	0,15	—	—	—	—

обогащения породы $CaCO_3$ постепенно убывает, что можно было заранее предполагать (разбавляющий эффект карбонатов). Все же нельзя не отметить довольно часто наблюдающегося повышенного накопления органического вещества в мергелях и известняках. Области образования карбонатных пород, особенно мергелей, нередко были, таким образом, областями, благоприятствовавшими накоплению органического материала. Из 61 образца 13 (или свыше 20%) резко обогащены органикой, что в два раза чаще, чем у глин и у алевролитов (7—10%). Отсюда общее среднее содержание $C_{орг}$ в мергелях, например, поднимается до 1,95%, а у глинистых известняков — до 0,69%.

Степень доломитизации пород значительно меняется, как это можно видеть из следующих характеристик немногих проб (табл. 10).

Таблица 10

Характеристика карбонатности некоторых пород, в %

Местонахождение, № обр. и порода	Сумма карбонатов	Доломит	Кальцит	Избыток MgO	Избыток CO ₂
Каргалы, обр. 4376, мергель доломитов	50,72	34,45	16,27	—	0,81
Березовка 8, обр. 896, мергель . .	30,32	3,15	27,17	0,76	—
Боровка 3, обр. 2123, известняк .	93,25	4,33	88,92	—	0,09

2. Об условиях образования пашийской свиты Заволжья

Ознакомившись с петрографическими и фаунистическими особенностями пашийской свиты, обратимся к выяснению условий отложения слагающих ее пород. При истолковании этих условий необходимо исходить из двух основных признаков: а) из места пашийских отложений среди других фаций нижнефранского века, развитых на Русской платформе; б) из фаунистических и минералогических особенностей самих пашийских отложений.

Место пашийских отложений среди прочих нижнефранских осадков видно из фациальной карты (фиг. 2), составленной геологами ГЕОХИ и ВНИГРИ. На карте ясно выделяются четыре существенно разные фациальные зоны.

На крайнем северо-западе протягивается узкая полоса чисто континентальных обломочных пород. К югу и востоку от нее лежит широкая зона песчано-глинистых пород со спорадически рассеянной морской фауной, которая представляет собою, по толкованию авторов карты, область неустойчивых морских условий — то расширения моря, то сокращения его, что в разрезе сказывается перемещающимся напластованием морских и континентальных отложений. Несколько восточнее меридиана Москвы и вплоть до Предуралья располагается полоса алевроито-песчаных и частью глинистых пород с очень редкими прослоями известняков, в которой фауна хотя и не обильна, но встречается чаще, чем в предыдущей зоне, почему эта полоса и трактуется как зона устойчивых морских условий. Наконец, в Предуралье и на западном склоне Урала эти песчано-алевритовые отложения сменяются алевролитом-карбонатными морскими породами.

Таким образом, с пашийскими отложениями мы находимся в периферической, хотя достаточно широкой полосе наплатформенной морской седиментации. Что же представляла собою эта полоса?

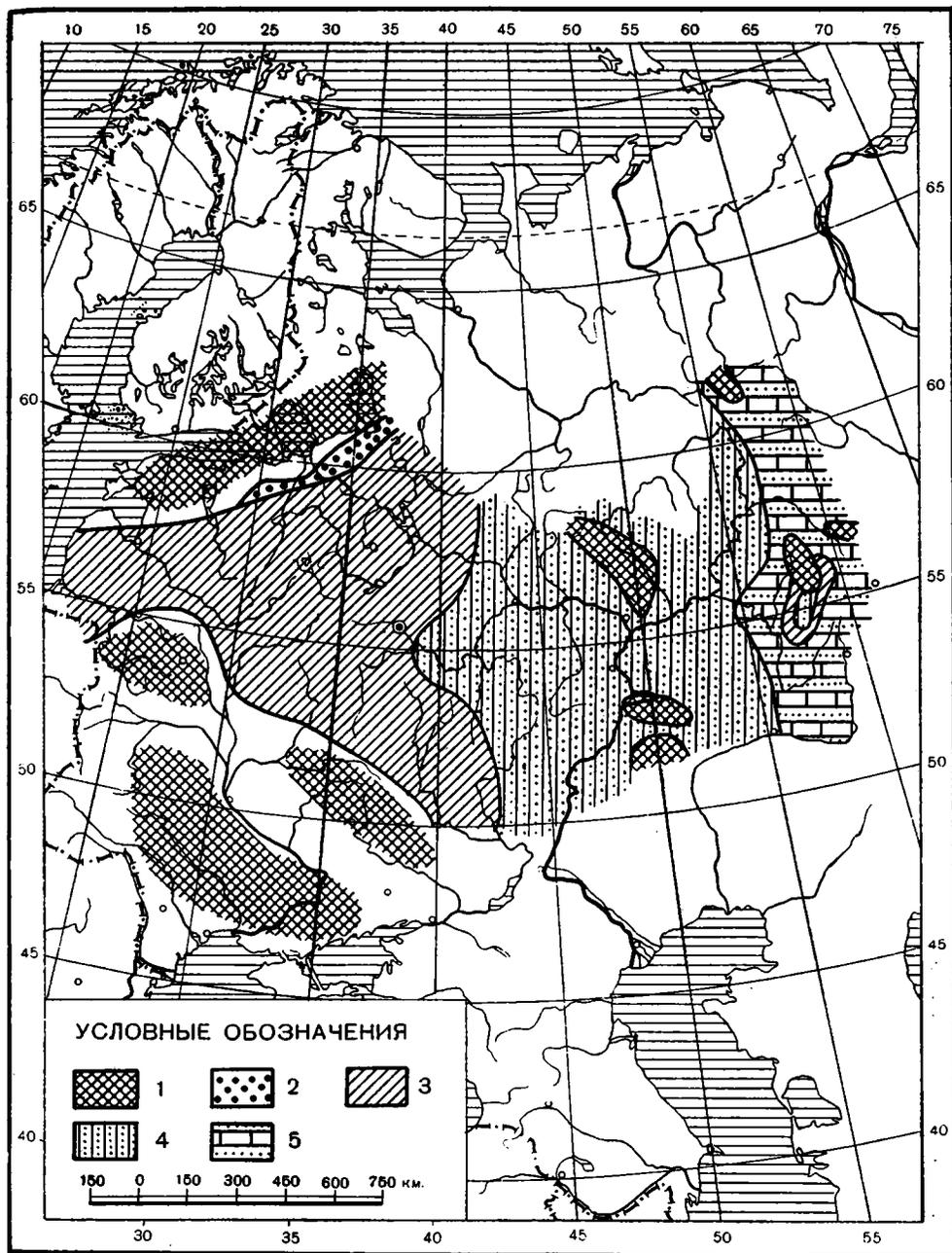
Природу ее раскрывают две характерные черты пашийских отложений: крайняя бедность фаунистическими остатками и почти полная безизвестковистость песчаников и алевролитов. Следы обильной морской жизни имеются лишь в немногочисленных прослоях темносерых органогенных известняков. На площадях карбонатной фации во множестве обитали брахиоподы (*Schizophoria*, *Lingula*), криноидеи, фораминиферы, птероподы, морские звезды, мшанки, а также скопления известью выделяющих водорослей (сифонниковых). По всем этим признакам известняки, подчиненные пашийским отложениям, представляют собою, несомненно, морские, хотя и достаточно мелководные (водоросли!) осадки, отлагавшиеся на глубинах всего в немногие десятки метров (<50 м). Пашийские глины уже весьма бедны фауной; очень редкие створки

лингул, двустворок, остракод — вот все, что удавалось видеть в имевшихся у нас образцах и что встречается в доступных литературных источниках. Алевролиты и песчаники, за исключением сильно известковистых, полностью лишены фауны; только ходы илоядов в алевролитах свидетельствуют, что эти осадки были отнюдь не безжизненны, а местами изобиловали червями. В сильно известковистых алевролитах и песчаниках, являющихся как бы переходом к некоторым органогенным известнякам, встречаются обломки брахиопод, остракод, криноидей. Но так как эти сильно известковистые песчаники и алевролиты встречаются в разрезе пашийской толщи очень редко, то общего габитуса ее как весьма бедной донной жизнью, почти лишенной фаунистических остатков, они не изменяют. Поскольку в других более восточных частях щигровского бассейна, на площади развития карбонатных осадков, фауна была достаточно обильна и разнообразна, скудость ее в пашийских отложениях выступает очень ясно и должна быть подчеркнута.

Что касается карбонатного материала, то в пашийских песчаниках, алевролитах и глинах его вообще мало, минералогически же он представлен, как указывалось выше, главным образом сидеритом, тогда как кальцит присутствует обычно лишь в мергелях и известняках. Поскольку в более восточных районах щигровских слоев карбонаты кальция и магния накапливались в изобилии, почти полная безизвестковистость терригенных пашийских отложений придает им специфичность.

Можно было бы думать, что бедность фауны и слабая известковистость кластических пашийских пород — черты вторичные, возникшие в результате растворения и выноса из пашийских пород остатков карбонатных организмов, подобно тому как это имеет место в других случаях (например, бучакские, частью харьковские слои палеогена Украины). Но это не так. Почти полная безизвестковистость кластических пашийских пород и бедность их органическими остатками сочетаются с богатством их сидеритом и шамозитом. Это — сидерито-шамозитовая фация щигровского бассейна, как правильно отметил недавно Г. И. Теодорович (1949). Сидерит же (да и шамозит) в изобилии развиваются, как известно, в условиях как раз безизвестковистости или очень слабой известковистости осадков, так что и бедность фаций и почти полная безизвестковистость пашийских кластических пород суть в основном их первичные черты и особенности.

Конкретные условия накопления пашийских пород были достаточно разнообразны. Часть пород возникла, несомненно, в условиях мелководного морского бассейна, как, например, органогенные и пелитово-органогенные известняковые и мергельные пласты, глины с остатками фауны, однородные массивные известковистые алевролиты и часть линзо-слоистых алевролитов, а именно наиболее правильно слоистые из них. Однородные массивные белые песчаники частью представляют собою отложения пляжевой полосы, частью осадки более или менее обширных площадей плоских песчаных островов среди бассейна. Частые включения среди них растительного мусора и целых углистых прослоечков свидетельствуют, что эти песчаные отмели нередко были покрыты зарослями наземной (земноводной) растительности. В пользу этого говорит и то обстоятельство, что алевролиты, особенно средне- и тонкозернистые, весьма богаты спорами, частью целыми, частью разорванными; их темные буровато-красные ленты то и дело пестрят в шлифе в составе глинистых прослоечков. Меж островами, а также среди крупных плоских островных песчаных низин обособлялись более или менее изолированные заливообразные или лагунообразные, очень мелкие котловины, вероятно, с гораздо более опресненной водой, чем в остальном щигровском бассейне. В этих заливах, «гафах», накапливались главным образом алевритовые безизвестковые осадки,



Фиг. 2. Литолого-фациальная карта нижнесарматского (пашийско-кыровского) века. (из Атласа палеогеографических карт палеоя Русской платформы ГЕОХИ и ВНИГРИ)

1 — области эрозии; 2 — континентальные отложения; 3 — переслаивание континентальных и морских песчано-глинистых пород; 4 — морские алеврито-песчаные отложения; 5 — морские известково-глинистые отложения.

с очень бедной и угнетенной фауной остракод, лингул, двустворок. В более глубоких из них, со спокойной придонной водой, алевролиты приобретали характер правильных очень тонкослоистых (микрослоистых) осадков. В мелководных, часто волнуемых «гафах» и котловинах алевролитовые осадки становились неправильно-слоистыми, линзо-слоистыми, а в совсем мелких, лужеподобных, водоемах приобретали вид спутанно-слоистых осадков. Обилие червей в этих «гафах» (да и в прибрежной части моря), неоднократно пропускавших осадок через свой кишечник, еще более усложняло и без того сложную текстуру осадков. Оолитовые железные руды накапливались частью в этих мелких заливах, «гафах», или межостровных западинах, частью же в прибрежной части собственно морского бассейна.

Таким образом, палеогеография восточной окраины Русской платформы в эпоху отложения пашийской свиты была сложной.

Среди плоского моря поднимались, вероятно, многочисленные острова, одни из которых представляли собою просто песчаные отмели, с богатой растительностью на них и в их литоральной зоне, другие же были образованы коренными породами, разрушение которых питало обломочным материалом прилежащие части морского дна. На карте (фиг. 2) показан ряд таких островов с коренными породами. Один из них — достаточно крупный — располагался к северу от Казани; другой — на территории Самарской Луки (частично) и к юго-востоку от нее (Покровка); еще южнее лежало крупное Пугачевское поднятие; большой остров располагался в южной части Уфимского плато. По всей видимости, один большой остров или несколько малых островов лежали где-то в области Ульяновска, о чем говорят очень малые мощности пашийской свиты к северо-западу от Самарской Луки. Благодаря колебаниям земной коры площади островов с «гафами» то расширялись, то суживались, что приводило в разрезе то к увеличению числа песчаных прослоев, то к возрастанию алевроитово-пелитовых и известняковых пластов. Последнее особенно выражено было в конце ардатовского времени и отвечало, следовательно, моменту заметной трансгрессии моря. Несмотря на эти колебания береговой линии, общий характер плоского островного моря за все пашийское время оставался неизменным.

Для дальнейшего раскрытия особенностей физико-географической обстановки раннефранской эпохи существенное значение имеет анализ терригенно-минералогического и аутигенного материала, слагающего пашийскую толщу. Выше уже отмечалась ярко выраженная олигомиктовость пашийских песчаников и алевролитов. На 90—95% и свыше они состоят из зерен кварца, к которым подмешаны листочки мусковита. Тяжелая фракция (исключая пирит) состоит из весьма немногих, к тому же устойчивых минералов, — рутила, циркона, граната, анатаза, реже зерен эпидота, зеленой слюды. В пелитовой фракции глинистых и алевролитовых пород главную массу составляют (по М. А. Ратееву) сильно каолинизированные гидрослюды (гидромусковит) и каолинит. Среди аутигенных минералов много сидерита и шамозита, причем, помимо рассеянного нахождения в породах, они образуют также многочисленные горизонты убогих железных руд. Интересно географическое распределение этих рудных накоплений. Они явно тяготеют к области денудации коренных пород: Самарскому поднятию, Уфимскому плато и Тиману, образуя периферические окаймления вокруг этих поднятий. Так, около Самарского поднятия отмечается оолитовая руда в разрезе Березовки; около Уфимского плато: на западе — в ряде скважин Шугурова, Крым-Сарая, Туймазов, Балтаева и др., на востоке — в хр. Кара-Тау (а также катавские бокситы), на северо-востоке — пашийские красные железняки района Кизела; у Тимана — в разрезе Среднего Тимана. Помимо этих рудных

концентраций, необходимо иметь в виду, что и рассеянное («кларковое») железо в пашийской толще существует в основном вне связи с кластическим материалом, в виде самостоятельных аутигенных минералов — пирита, сидерита, лептохлоритов. При олигомиктовости самих обломочных пород это свидетельствует, конечно, о том, что железо и подавалось в пашийский бассейн в основном вне связи с кластическими минералами, частью в виде растворов, частью в виде гидрогетитовых взвесей, вымываемых из коры выветривания континентов.

Нетрудно видеть, что перечисленные минералогические особенности пашийских отложений прекрасно гармонируют друг с другом. Совокупностью своей они доказывают, что по крайней мере восточная половина шигровского бассейна и, в частности, область отложения пашийских пород вместе с прилегающими континентальными участками, островами, питавшими бассейн осадочным материалом, принадлежала зоне влажного и, вероятно, достаточно теплого климата. При медленности эпейрогенических движений платформы в раннефранское время это приводило к достаточно интенсивному выветриванию выступавших на поверхности коренных пород. Отсюда возникали, с одной стороны, олигомиктовость песчано-алевритовой фракции и обилие каолина и каолинизированных гидрослюдов в пелитовой фракции; с другой — вынос железа в растворенном виде и в виде гидрогетитовых взвесей. Наличие многочисленных, хотя и убогих рудных накоплений свидетельствует, что часть железа (растворенного) подавалась в бассейн, вероятно, грунтовыми (подземными) водами, либо путем их высачивания на дне, либо путем дренажа этих вод короткими (незначительными) поверхностными водостоками.

Чтобы закончить фаціальный анализ пашийских отложений, остается коснуться еще одной стороны дела: содержания органического вещества. Поражают малые величины органического углерода, определенные не только в песчаниках и алевролитах, но и в глинах; в среднем они составляют 0,3—0,4—0,6%. В то же время в отдельных прослоях глин и особенно мергелей содержание органического углерода поднимается до 2—5—6%. В каких условиях и за счет чего происходит в этих случаях концентрация органического вещества — остается недостаточно ясным. В качестве гипотезы можно высказать мысль, что эти накопления органического вещества по большей части осуществлялись в тех «гафах» и межостровных впадинах, которые имелись в области развития пашийской фации. Само же органическое вещество происходило, вероятно, за счет водорослевой растительности, временами обильно расцветавшей в «гафах».

3. Об особенностях петрографического состава и условий отложения пород поддоманиковой толщи

В отличие от пашийской свиты, поддоманиковая представляет собой в основном глинисто-мергельную толщу, которой подчинены в качестве второстепенных членов, с одной стороны, песчано-алевритовые породы, с другой — известняки и местами оолитовые железные руды. Отличаясь от пашийской свиты в целом по общему литологическому своему составу, поддоманиковая толща по типу слагающих ее пород еще близко напоминает пашийскую.

Это особенно относится к песчаникам и алевролитам. Главной областью развития их является территория Самарского поднятия, где поддоманиковые слои, по нашей схеме, ложатся прямо на средний девон, отделяясь от него перерывом. Восточнее песчаники исчезают, но алевролиты в качестве подчиненного элемента разреза встречаются во всех скважинах вплоть до Каргалинской. Петрографически как песчаники,

так и алевролиты по цвету, текстурам и минералогическому составу чрезвычайно похожи на пашийские, так что в изолированно взятых образцах от них неотличимы. Это сходство подтверждается и химическими определениями, сделанными для ряда проб (табл. 11).

Таблица 11

Среднее содержание некоторых химических компонентов в песчаниках и алевролитах поддоманиковой толщи, в %

Породы	Сумма карбонатов по CO ₂	C _{орг}	Fe	Mn	P	Примечание
I. Поднятие Самарской Луки						
Песчаники	0,62	0,17	—	—	—	
Алевролиты обычного типа	2,40	0,51	1,19	0,01	0,02	2 сборн. обр.
Алевролиты, обогащенные карбонатами	25,20	0,26	—	—	—	
Алевролиты, обогащенные органическим веществом	0,05	1,51	—	—	—	
II. Район скв. Боровки, Серноводска, Ерыклов, Тукмака						
Алевролиты обычного типа	3,86	0,17	2,31	0,03	0,03	1 сборн. обр.
Алевролиты, обогащенные карбонатами	38,62	0,06	—	—	—	
Алевролиты, обогащенные органическим веществом	Нет	5,0	—	—	—	
III. Восточная часть профиля (Крым-Сарай, Каргалы)						
Алевролиты обычного типа	1,20	0,17	2,62	0,03	0,03	1 сборн. обр.

Из цифр следует, что поддоманиковые алевролиты средних и восточных частей профиля полностью отвечают обычному типу пашийских алевролитов. Но в области Самарского поднятия намечается слабое, хотя и явно выраженное, накопление в алевролитах органического углерода до степеней, даже превышающих содержание его в пашийских глинах. Такое обогащение едва ли случайно и объясняется, вероятно, усиленным поступлением органического детритуса с прилегающей сводовой части поднятия, высившейся в виде более или менее значительного острова.

Глины поддоманикового горизонта также сходны с пашийскими глинами, но отличаются обычно большей яркостью расцветок. Глины нижней части толщи — жирные на ощупь, неслоистые или неяснослоистые, колющиеся на тонкие пластинки. Цвет глин изменяется от яркозеленого или серовато-зеленого до шоколадного, темного. Обычно они не вскипают, без фауны или же со скудными остатками мелких брахиопод, двустворок. Глины в более верхних горизонтах теряют яркую расцветку, становятся более бледными, серыми и одновременно начинают явственно и хорошо вскипать, что указывает на обогащение их CaCO₃. Здесь же появляются остатки птеропод, лингулы, бухиоли и прочие формы доманикового биоценоза. Изучение минералогии глин поддоманикового горизонта, выполненное М. А. Ратеевым, показало, что хотя общий набор минералов тонкой фракции здесь очень схож с набором минералов глин пашийской

толщи, но соотношения между минералами существенно иные. Примесь каолинита в поддоманиковых глинах очень мала; каолинизированные гидрослюды практически исчезают, заменяясь бейделлитизированными с примесью гидромусковита. К сожалению, по техническим соображениям изучались лишь слабокарбонатные глинистые породы низов поддоманикового горизонта, верхи же (наиболее карбонатные) пока не вошли в работу; не исключено, что там имеются дальнейшие изменения состава и характера глинистых минералов.

Одну из характерных черт поддоманиковой толщи составляет обилие пирита. Последний представлен не только в виде обычных микроскопических включений, но и в виде большого числа макровыделений — бесформенных участков, пятен, крупных вкраплений в глинах, мергелях и известняках.

Данные о средних количествах некоторых компонентов сведены в табл. 12.

Таблица 12

Среднее содержание некоторых компонентов в глинах поддоманиковой толщи, в %

Породы	Сумма карбонатов по CO ₂	C _{орг}	Fe	Mn	P	Примечание
I. Самарское поднятие						
Глины обычного типа	2,74	0,42	4,85	0,046	0,06	3 сборн. обр.
Глины, обогащенные органическим веществом	0,35	10,56	—	—	—	
Глины, обогащенные карбонатами	21,23	0,33	—	—	—	
Глины, обогащенные C _{орг} и карбонатами	9,19	2,17	—	—	—	
II. Район Боровка—Тукмак						
Глины низов поддоманиковой толщи	3,63	0,18	5,36	0,051	0,07	7 сборн. обр.
Глины верхней части поддоманиковой толщи	24,76	0,60	—	—	—	
III. Район Крым-Сарай—Каргалы						
Глины обычного типа	1,59	0,47	—	—	—	
Глины, обогащенные органическим веществом	0,16	1,36	—	—	—	

Из табл. 12 видно, что глины нижней части поддоманиковых слоев действительно очень близки по всем показателям к глинам папийских слоев, но по направлению вверх все больше обогащаются карбонатом кальция и приближаются к мергелям. Существенно отметить, что разности с повышенным содержанием органического вещества чаще встречаются, как и соответствующие разности алевролитов, в области Самарского поднятия, что едва ли случайно.

Глинам поддоманиковых слоев в восточной трети нашего профиля и к северу от него, в районе Туймазов, Шугурова, Ромашкина, Сугушлы подчинены своеобразные убогие оолитовые шамозитовые руды, приуроченные частью к средней, частью к верхней части михайловского горизонта. «Оолитовые руды в отложениях михайловского горизонта, — пишет Л. М. Миропольский, — всегда мелкооолитовые. У них оолитовое строение обнаруживается, как правило, только под микроскопом.

По внешнему виду они напоминают аргиллиты и под этим названием обычно описываются. Оолитовые руды этого типа характеризуются либо зеленой окраской («зеленые» оолитовые руды), либо коричневатой («шоколадные» оолитовые руды). Те и другие обладают сланцеватым сложением». «Цементирующая масса (в скв. Туймазы № 396) составляет в руде около 30—35%. Представлена она в преобладающей части каким-то гелевидным веществом, не действующим на поляризованный свет, и частично чешуйчатым алшамозитом. Чешуйки последнего локализируются более густо вблизи оолитов. Они, прилегая к оолитам, как бы их «обертывают» с поверхности. Оолиты алшамозита составляют около 50% (к массе руды). Форма у них обычно округлая, а размер колеблется в пределах 0,05—0,4 мм. Все оолиты характеризуются концентрически-скорлуповатым строением. Терригенный материал в руде играет подчиненную роль. Количество его к массе руды составляет не более 15—20%. Представлен он в преобладающей части зернышками алевритового облика. В составе тяжелой фракции (исключая пирит диагенетического происхождения и гидрогетит гипергенного генезиса) ведущую роль играют: черные рудные — магнетит, ильменит (22,55%), циркон (13,85%), турмалин (3,64%) и подчиненную: титанит (0,52%), рутил (0,39%), эпидот-цоизит (0,26%), роговая обманка (0,26%), пикотит (0,13%), гранат (1,13%), анатаз (0,13%) и в легкой фракции — зерна кварца (94,87%), кремня (2,72%) и полевых шпатов (2,49%). Включения пирита в руде встречаются в виде мелких крипстокристаллических стяжений и притом довольно часто. Фон руды и составляющие его компоненты равномерно обохрены гидроокисями железа. Содержание в руде Al_2O_3 — 20,47%, Fe_2O_3 — 6,17% и FeO — 14,74%; суммарное Fe — 15,13%» (Миропольский и др., 1950). В образцах руды, взятых из других скважин, имеются некоторые отклонения от описанного типа, заключающиеся в изменчивых соотношениях между количествами оолитов и цементирующего шамозита, в изменениях количества и крупности терригенного материала, наконец, в частом присутствии сидерита, включения которого довольно равномерно рассеяны по всему фону шлифа в виде зернышек размерами около 0,01 мм, местами образующих скопления до 0,1 мм.

Карбонатные породы поддоманиковой свиты сосредоточены в верхней ее половине, причем представлены в основном мергелями, которым подчинены известняки глинистые и чистые.

Макроскопически мергели — двух типов. Наиболее распространенным типом являются плотные светлосерые с явно зеленоватым оттенком породы с плоским или плоско-раковистым изломом, обычно с редкими включениями микрофауны. При изучении большого числа образцов видно, что $CaCO_3$ среди мергелей распределен весьма неравномерно, образуя более плотные стяжения неясных очертаний; при наличии большого числа таких стяжений, тесно расположенных, порода приобретает комковатый характер и весьма неправильный угловатый излом. Микроскопически основу породы составляет микрозернистая карбонатно-глинистая масса, в которой включены более крупные перекристаллизованные зерна карбоната кальция разнообразной формы. На отдельных участках зерна сгущаются и часто имеют ромбоэдрические очертания. Узнаваемых органических остатков обычно мало или их нет; но иногда встречается много обломков птеропод и брахиопод. Зерен пирита, обычно очень мелких, немного.

Другой тип мергелей, встреченный главным образом в разрезах Серноводск — Тукмак, представляет темносерую породу, при ударе не пахнущую битумом, обычно без крупных органических остатков, но со множеством птеропод и другой мелкой фауны. Эти мергели также уплотнены неравномерно, давая по временам узловатые разности. Микроскопи-

чески они близки к предыдущей разности, но отличаются гораздо более темной буровато-коричневой основной массой, на фоне которой более ярко выступают крупные зерна карбонатов, часто с неправильно ромбоэдрическими очертаниями. В этих мергелях много пирита.

Известняки поддоманиковой толщи представляют частью перекристаллизованные органогенные криноидно-брахиоподовые, частью перекристаллизованные тонкозернистые породы, у которых на фоне сравнительно тонкозернистой массы во множестве разбросаны крупные, обычно ромбоэдрические зерна доломита. В разрезе Березовки в таких известняках встречается большое количество зерен глауконита, что, очевидно, и является причиной зеленоватой окраски известняков.

Средний состав мергелей и известняков поддоманикового горизонта показан в табл. 13.

Таблица 13

Среднее содержание некоторых компонентов в мергелях и известняках поддоманиковой толщи, в %

Породы	Сумма карбонатов по CO ₂	C _{орг}	Fe	Mn	P	Примечание
I. Поднятие Самарской Луки						
Мергели обычного типа	58,5	0,33	—	—	—	
Глинистые известняки	86,59	0,55	1,20	0,02	0,03	1 обр.
Известняки	96,98	0,11	—	—	—	
II. Район Серноводск—Тукмак						
Мергели обычного типа	49,2	0,59	4,44	0,04	0,06	3 сборн. обр.
Мергели, обогащенные органическим веществом	43,5	2,10	—	—	—	
Глинистые известняки обычного типа	78,22	0,46	2,20	0,055	0,05	2 обр.
Глинистые известняки, обогащенные органическим веществом	72,50	5,07	—	—	—	
Известняки	91,30	0,21	—	—	—	
III. Район Крым-Сарай—Каргалы						
Глинистые известняки	81,02	0,30	2,39	0,14	0,12	4 обр.
Известняки	95,7	0,27	—	—	—	

Среди мергельно-известняковой верхней пачки поддоманиковой свиты, как видим, появляется много образцов со значительно повышенным содержанием органического углерода, к тому же и с биоценозом доманикового типа. Казалось бы, мы имеем здесь дело с первым спорадическим появлением доманиковой фации среди других пород. В отличие от собственно доманика эти черные поддоманиковые мергели, однако, никогда не имеют того характерного и специфического битуминозного запаха, который столь типичен для доманика и позволяет легко распознавать его среди других пород, обогащенных органическим веществом, почему мы и относим наши мергели еще к поддоманиковым слоям.

Для характеристики степени доломитизации в 19 образцах мергелей и известняков верхней части поддоманикового горизонта были проделаны карбонатные анализы (табл. 14).

Степень доломитизации карбонатных пород поддоманиковского горизонта,
в % на абс. сухую навеску

Породы	Сумма кар- бонатов	Доломит	Кальцит	Степень до- ломитизации	Избыток MgO	Избыток CO ₂	Не хватает CO ₂
Глины известковые							
Тукмак 9, обр. 2566	27,10	15,48	11,62	57,1	—	0,15	—
» 9, обр. 2568	20,10	6,82	13,28	33,9	—	1,20	—
Боровка 2, обр. 1828	26,11	7,21	18,90	27,6	0,28	—	—
Зольный 2, обр. 1516	18,83	2,39	16,44	12,7	—	—	—
Мергели							
Тепловка, обр. 682	42,50	9,82	32,68	23	—	0,15	—
» обр. 680	57,24	8,79	48,45	15	0,54	—	—
» обр. 264	59,18	7,50	51,68	12,6	0,18	—	—
» обр. 266	59,26	8,72	50,54	15,0	0,11	—	—
» обр. 685	55,75	—	55,75	0,0	—	—	0,13
Тукмак 9, обр. 2569	32,99	19,51	13,48	59	—	1,07	—
Боровка 2, обр. 1823	49,20	4,53	44,67	9,2	0,60	—	—
» обр. 1838	37,98	2,14	35,84	5,6	—	—	0,02
Глинистые известняки							
Тукмак 9, обр. 2565	71,71	7,20	64,51	10,0	0,39	—	—
» 9, обр. 2570	73,89	7,52	66,37	10,1	—	1,15	—
Боровка 2, обр. 1833	72,61	4,75	67,86	6,6	0,30	—	—
» 2, обр. 1856	82,40	0,66	81,74	0,8	—	0,71	—
Крым-Сарай, обр. 3768	89,08	0,92	88,16	1,0	0,78	—	—
» обр. 3772	80,74	60,18	20,56	74,5	—	—	—
Каргалы, обр. 4335	76,03	4,44	71,59	5,9	0,57	—	—

Степень доломитизации карбонатов, как видим, значительно колеблется (от 0,0 до 74,5%), но в среднем все же незначительна, составляя у глин 32,8%, у мергелей 17,4%, у глинистых известняков всего 8,6%. Иными словами, средняя степень доломитизации падает по мере увеличения чистоты карбонатной породы. Обращает на себя внимание, с одной стороны, большое число случаев, когда в анализе остается избыток MgO (силикатной), с другой — случаев, когда остается избыток CO₂. Если первое обстоятельство еще может быть с известным вероятием объяснено составом глинистых минералов, то второе представляет весьма большую редкость и указывает, возможно, на небольшую примесь FeCO₃, включенного, вероятно, в доломитовую молекулу.

Все сказанное о породах поддоманиковского горизонта естественно укладывается в картину постепенной трансгрессии раннефранского (цигровского) бассейна. Напомню, что на фациальной карте пашийского времени зона пашийских песчано-алевритовых отложений сменяется по направлению на восток зоной глинисто-карбонатных осадков. При трансгрессии моря поэтому мы и видим последовательное перекрывание песчано-алевритовой пашийской свиты вначале глинистыми отложениями, среди которых еще встречаются алевролиты, потом глинами без алевролитовых прослоев и, наконец, мергельными породами — классический при-

мер миграции фаций вслед за перемещающейся береговой линией. Новостью в этой последовательной смене пород по мере разворачивания трансгрессии является лишь возникновение прослоев мергелей и глин, обогащенных органическим веществом, причем формируются эти прослои не в ближайшем соседстве с береговой линией, как это было, вероятно, в пашийское время, а в удалении от нее. Прекрасный пример мутационной слоистости по Н. Г. Вассоевичу, появляющейся на фоне слоистости миграционной!

К концу поддоманикового времени на территории Заволжья отлагаются тонкие сильнокарбонатные илы с большим количеством птеропод; с лингулами, мелкорослыми бухиолями, птерохениями и прочей довольно бедной качественно фауной. Несомненно, что эти осадки отлагались значительно ниже зоны взмучивания; с этой стороны они могут быть уподоблены современному гемипелагическим илам. Однако глубина отложений этих девонских наплатформенных осадков, несомненно, далеко не отвечала глубине современных гемипелагических океанских илов. Мне уже приходилось указывать, что древние плоские наплатформенные моря, удаленные от открытого океана, обладали, повидимому, гораздо менее мощной зоной взмучивания сравнительно с современным открытым океанским шельфом, и потому тонкие илистые отложения «гемипелагического типа» отлагались на малых глубинах (от 100 м и ниже? или даже меньше 100 м?). Таким образом, глинисто-мергельные отложения конца поддоманикового времени, несмотря на всю их тонкозернистость и гемипелагический вид, были отложениями едва ли глубже нижней половины шельфа (и начала континентального склона?). Для большего уточнения этого вопроса весьма существенно изучение с фациальной точки зрения синхроничных щигровских отложений, выстилающих более западные части платформы, в частности площадь Московской синеклизы, являвшейся центральной частью бассейна, по более краевой части которого отлагались поддоманиковые тонкозернистые карбонатные илы.

4. Об особенностях состава доманиковых отложений и условий их образования

От предыдущих свит доманиковая толща отличается большим литологическим однообразием. В ней в пределах нашего профиля полностью выпадает фация песчаников и алевролитов. Фация глин — серых, зеленоватых и красноватых — известна лишь из скважин оврагов Зольного и Яблового; во всех же остальных местах Заволжья развита неизменно одна и та же фация доманика, представленная перемежаемостью богатых органическим веществом битуминозных пахучих известняков, глинистых известняков и мергелей, очень редко глин. К сожалению, у нас не было образцов этой толщи из Саратовского Поволжья (Тепловки), но краткая характеристика их М. Г. Кондратьевой, как черных известняков, издающих при горении запах жженой резины, заставляет предполагать, что и здесь доманик представлен в своей более или менее типичной форме.

Поскольку фация глин оврагов Зольного и Яблового представлена у нас единичными образцами, мы не будем останавливаться на ее подробной характеристике, ограничившись указанием, что образцы эти весьма похожи на поддоманиковые зеленоватые глины.

Породы собственно доманиковой толщи уже были однажды описаны мною на примере Южного Урала (1939). Тогда же было замечено, что «хотя пространственно доманиковая свита Южного Урала и попадает в геосинклиналию область, однако, по сути дела, это есть фация эпиконтинентального наплатформенного типа, и она возникла в геосинклиналию области потому, что эта часть геосинклинали вела себя

в эпоху, непосредственно предшествующую доманиковому веку, и еще долгое время спустя, как платформенная область. . . Отсюда следует, что доманиковая фация Южного Урала могла не ограничиваться лишь западным склоном Урала, но заходить в какой-то степени и в область Восточно-Русской впадины» (Страхов, 1939, стр. 115). Открытие доманика в большом числе скважин на огромной площади востока Русской платформы целиком подтвердило этот прогноз.

Петрографическое изучение доманика в образцах скважин из нашего профиля показывает, что наплатформенный доманик по типу образующих его пород полностью отвечает доманиковой фации Южного Урала.

В наплатформенном доманике различаются: серые известняки, черные известняки, мергели и глины.

Серые известняки, как и на Урале, представляют плотную, явно перекристаллизованную породу, богатую остатками птеропод, а нередко и раковинами брахиопод. Под микроскопом основная масса перекристаллизована обычно довольно неравномерно, то мелко, то очень крупно. В шлифе видна масса разрезов тентакулитов, причем вокруг них развиваются розы из лейст кальцита совершенно того же типа, что были описаны мною для южноуральских образцов. Местами отмечается более или менее значительное окремнение, частью по цементу, частью по органическим остаткам (тип импрегнации). Пленок органического вещества немного, они располагаются пятнами между кристаллами.

Черные известняки — внешне однородные, мелкозернистые, равномерно перекристаллизованные породы, слабо мерцающие на расколе, неслоистые или со слабо выраженной слоистостью, как бы штриховатостью (белые штришки на черном фоне). Под микроскопом видно, что они состоят из зерен кальцита от 0,01 до 0,5—0,6 мм в диаметре неправильных «рваных» очертаний; между которыми располагается сапропелево-глинистая масса, цементирующая карбонат. Много птеропод, заполненных кристаллическим кальцитом. Реже в основной массе буровато-красноватого цвета с примесью микрозернистого кальцита разбросаны многочисленные, прекрасно образованные ромбоэдры доломита, «плавающие» на общем фоне. Органических остатков почти нет. Обе эти микроскопические структуры имеются и в южноуральском доманике.

Мергели макроскопически выглядят как плотная матово-черная порода, однородная, несколько углеподобная, неслоистая или неясно-слоистая из-за белых штришков, обусловленных скоплениями птеропод. Под микроскопом, как и в уральском доманике, бросается в глаза прежде всего коричневато-бурая, иногда красновато-бурая масса, представляющая, насколько можно судить при большом увеличении, тесную смесь пелитового материала, органического вещества и порошкообразного карбоната. Эта сапропеле-пелитово-карбонатная масса имеет неоднородную структуру, образуя сгустки, темные в средних частях, светлеющие к периферии. Кальцит между сгустками располагается частью в виде вытянутых дрюнтоподобных комочков размерами от $0,025 \times 0,015$ до $0,6 \times 0,075$ мм, частью в виде крупных зерен и бесформенных гнезд. Встречается и доломит с ромбоэдрами размерами $0,015 \times 0,05$ мм. Органические остатки представлены, как и раньше, птероподами *Tentaculites* и *Styliola*, раковины которых встречаются то в одиночку, то (чаще) кучками из многих тесно рядом лежащих индивидуумов, спаянных светлым перекристаллизованным кальцитом. Часты также тонкие нитевидные разрезы молодых раковинок брахиопод, а также мелкие обломки раковин тентакулитов. Органическое вещество, помимо примеси к пелиту, лежит иногда яркими красноватыми лентами, сгустками.

Глинистые породы доманика отличаются от мергелей уменьшенным количеством карбонатного материала и особенно птеропод.

Таблица 15

Среднее содержание некоторых элементов в отложениях доманиковой толщи, в %

Породы	Сумма карбонатов по CO ₂	C _{орг}	Fe	Mn	P	Примечание
Глины	13,4	6,09	—	—	—	—
Мергели	55,6	3,14	1,28	0,09	0,021	6 обр.
Глинистые известняки	80,4	1,70	0,79	0,012	0,06	3 обр.
Известняки, обогащенные органическим веществом	92,05	1,31	0,37	0,20	Нет	3 обр.
Известняки обычные	96,97	0,29	—	—	—	—

Из табл. 15 видна резкая общая обогащенность всех пород доманиковой толщи органическим веществом. В то же самое время содержание Fe и Mn в доманиковых породах явно понижено против того, что наблюдалось в аналогичных породах пашийской и поддоманиковой свит.

Соотношения минералов, входящих в карбонатную часть доманиковых пород, можно видеть из следующих анализов, сведенных в табл. 16.

Таблица 16

Степень доломитизации карбонатов в осадках доманиковой толщи, в %

Породы и их местонахождение	Сумма карбонатов	Доломит	Кальцит	Доломитность карбонатов	Избыток MgO	Избыток CO ₂
I. Мергели						
Балтаево 2, обр. 2010	59,85	14,50	45,35	24,2	—	0,34
Серноводск 3, обр. 1920	60,53	4,90	55,63	8,1	0,63	—
» 3, обр. 1946	42,57	1,09	41,48	2,5	0,51	—
» 3, обр. 1963	48,31	9,77	38,54	20,2	0,70	—
II. Глинистые известняки						
Серноводск 3, обр. 2013	72,51	3,37	69,14	4,6	0,63	—
» 3, обр. 1918	85,39	1,64	83,75	1,9	0,72	—
» 3, обр. 1926	78,16	6,36	71,80	8,1	—	—
» 3, обр. 1968	89,90	3,85	86,05	4,3	0,01	—
» 3, обр. 1981	90,42	2,69	87,73	2,9	0,32	—

Сопоставляя эти цифры с тем, что наблюдалось в верхней части поддоманиковой толщи, констатируем, что степень доломитизации доманика та же, что и поддоманика, вернее, слегка ниже, чем у последнего. Можно, следовательно, утверждать, что обогащение пород органическим веществом не оказывает в данном случае ни малейшего положительного влияния на накопление в них доломита.

Чрезвычайно интересно сравнить химический состав доманиковых отложений Заволжья на нашем профиле со стратиграфически эквивалентной им доманиковой фацией Южного Урала. В табл. 16а сведены соответствующие данные.

Сопоставление пород доманиковой фации Заволжья и Южного Урала, в %

Породы	Сумма карбонатов	Доломитность карбонатов	C _{орг}	Примечание
Горючие сланцы				
Южного Урала	< 1	—	24—35	В образцах не представлены
Заволжья	—	—	—	
Глины, обогащенные органическим веществом				
Южного Урала	2—3	Небольш.	5—14	
Заволжья	13,4	?	6,09	
Мергели				
Южного Урала	48,59	ок. 12	2,12	По р. Аше, богатые углеродом разности, С6—22% (горючие сланцы)
Заволжья	55,6	13,8	3,14	
Глинистые темные известняки				
Южного Урала	84,70	5	2,15	По р. Симу, богатые углеродом разности, С3—10%
Заволжья	80,4	4,3	1,70	
Известняки серые				
Южного Урала	92,05	ок. 2,5	0,34	
Заволжья	96,97	?	0,29	

Сходные стратиграфически и петрографически, доманиковые породы Южного Урала и Заволжья представляют и химически чрезвычайно близкие образования как по содержанию в них карбонатов, так и по степени их доломитизации, а также по содержанию органического углерода. Правда, столь богатых органическим веществом горючих сланцев, какие имеются на Южном Урале в районе Ташкыскана, в образцах из Заволжья, имевшихся у меня, нет; но это может происходить просто от недостаточности сборов кернового материала при проходке. Поэтому пока нет оснований говорить, что накопление органического вещества в собственно платформенной части шло слабее, чем на западном Урале; напротив, более чем вероятно, что существенных различий между платформой и Уралом в этом отношении не было. Более существенно то обстоятельство, что разрезу доманикового горизонта на Южном Урале присуще интенсивное окремнение, выразившееся в наличии как большого числа пластообразных кремневых конкреций, так и неправильных кремневых участков среди мергелей, известняков и т. д. В нашем материале по доманику Заволжья импрегнация кремнеземом констатирована, но кремней не было найдено, причем и в описаниях скважин, сделанных местными работниками, они также не упоминаются. Возможно, что в данном случае мы действительно имеем дело с реальными различиями процессов седиментации в доманиковое время.

Обращаясь к условиям отложения пород доманиковой фации, необходимо исходить из следующих основных фактов. Распространение доманиковых отложений имеет место в меридиональной полосе на востоке Русской платформы, которая протягивается от западного склона Урала примерно до долготы Саратова на западе. Меридиональное протяжение доманиковой полосы неопределенно, но очень велико — свыше 1000—1200 км. Так, на севере она захватывает Тиман и уходит, вероятно, в Печорскую низменность, на юге же — простирается в Прикаспийскую впадину, где она еще не прослежена. Ширина полосы на параллели Уфа была не менее 700 км. Некоторое обогащение осадков органическим веществом имело место, повидимому, и в более западных районах, но в качестве эпизодического явления. В собственно же доманиковой фации оно было постоянным и за доманиковое (семилукское) время на площади ее накопились колоссальные массы погребенного органического материала. Можно с полным основанием утверждать, что доманиковый век был веком самого грандиозного накопления органического вещества в морях Русской платформы и одной из самых больших эпох образования наплатформенных морских битуминозных толщ вообще. Несмотря на огромные размеры, доманиковая фация все же в пределах раннефранского морского бассейна Русской платформы занимала лишь ограниченную часть общей площади моря (не свыше $\frac{1}{6}$?) и располагалась эксцентрично, в краевой, восточной, части морского бассейна.

Весьма существенным для фациального анализа фактом является фаунистическая характеристика фации. Хотя по составу доманиковая фауна может быть названа настоящей морской, все же в ней представлены не все существовавшие тогда группы морского населения. Полностью отсутствуют, например, кораллы и водоросли, выделяющие известь; криноидеи и мшанки, хотя и встречаются, но редко, и лишь в фации серых известняков. Причина возникновения этих особенностей заключалась в относительной глубине бассейна и в характере грунта. Общеизвестно, что водоросли и кораллы как в настоящее время, так и в палеозое, были организмами прибрежными, весьма мелководными, требовавшими, кроме того, твердого грунта для обитания. Криноидеи и мшанки могли, повидимому, спускаться до больших глубин, но тоже требовали для своего обитания твердого грунта. Если мы допустим, что все типы доманиковых пород, начиная от известняков и кончая глинами, представляют отложения относительно глубоких частей моря (например, нижней части шельфа или начала континентальной ступени), то все отмеченные особенности фауны доманика делаются понятными сами собою. Больше того, станет понятным тот факт, что в составе популяции на первый план резко выступал планктон (птероподы, частично и гониатиты), тогда как бентос отодвигался на второй план. Как раз такого рода соотношения и типичны для более глубоких и удаленных от берега участков современных водоемов. Миниатюрные размеры раковин ряда макроформ бентоса (*Lingula*, *Buchiola*, *Ontaria* и др.) и распределение их по дну, главным образом единичными экземплярами, — типичные особенности относительно глубоких частей моря. Наконец, тонкость терригенного пелитового материала, входящего в состав доманиковых мергелей и глинистых известняков, свидетельствует, что доманиковая фация в целом лежала заведомо ниже зоны взмучивания бассейна, куда волнения воды совсем не доходили. И все же, несмотря на относительно глубокую мелководность (нижняя часть шельфа, 100—300 м ?), полоса, отвечающая доманиковой фации, отличалась нормальным газовым режимом, нормальным снабжением кислородом и, стало быть, хорошей вертикальной циркуляцией. Это ясно вытекает из наличия и повсеместного распространения в доманике донной фауны.

В свете изложенных обстоятельств вопрос об источнике органического вещества решается, как мне кажется, вполне однозначно. Источником его не мог быть фитобентос, в силу значительных глубин зоны. Не мог быть и принос с берега, с континента, поскольку зона доманиковой фации слишком обширна и удалена от берегов, да к тому же нет и никаких указаний на сколько-нибудь значительный занос сюда органики в виде растительного детрита. Источником органического вещества осадков, несомненно, служило органическое население верхней планктонной пленки самого моря, которая в восточной половине платформенного бассейна в доманиковое время отличалась, очевидно, повышенной раз в 5—10 биомассой (и, соответственно, продуктивностью) против «нормы», существовавшей в других частях бассейна. Наличие в самом осадке бесчисленных раковин птеропод служит «прямой уликой» развития планктона, тем более, что, будучи гетеротрофным, этот птероподовый планктон не мог существовать без еще более пышного фитопланктона.

Но развитие пышного планктона требует усиленного поступления в бассейн питательных солей, что осуществляется либо притоком их с берега, либо усиленной вертикальной циркуляцией воды бассейна и подачей солей из более низких горизонтов в верхние. Первый путь исключается — опять-таки из-за огромности полосы доманиковой зоны и отсутствия для большей части ее достаточно крупных континентальных участков. Остается единственное предположение, что на грани поддоманикового и доманикового времен в восточной половине бассейна временно заметно изменился гидрологический режим; в частности, усилилось вертикальное перемешивание воды и создались восходящие токи ее, приносящие из глубин вверх много азотистых и фосфорных соединений. Пока удерживались эти гидродинамические особенности — существовали и своеобразные богатые органическим веществом и птероподами доманиковые осадки. Изменилась гидродинамика, исчезли условия усиленного питания азотом и фосфором верхних слоев воды за счет нижних, — прекратилось формирование богатых органическим веществом доманиковых отложений.

5. Общая схема распределения органического вещества в нижнефранских породах Второго Баку

В заключение попытаемся представить себе общую картину распределения процентных концентраций и абсолютных масс органического вещества в разных горизонтах и фациях нижнефранских отложений изученного профиля. Необходимые для этого данные собраны в табл. 17 и 18.

Таблица 17

Распределение органического углерода в нижнефранских породах, в %
(число образцов дано в скобках)

Породы	Пашийская свита (508)	Поддоманиковая свита (155)	Доманиковая свита (90)
Песчаники	0,18	0,17	—
Алевролиты	0,40	0,54	—
Глины (аргиллиты)	0,63	0,61	6,09
Мергели	1,95	1,07	3,14
Глинистые известняки	0,69	0,50	1,70
Известняки	0,18	0,22	0,29
	средн. 0,75	средн. 0,74	средн. 2,14

Примечание. Приведенные величины получены как общее среднее из цифр помещенных выше таблиц.

Распределение абсолютных масс органического углерода в разрезах нижефранкских отложений; содержание углерода в тоннах на м² на всю мощность горизонта

Горизонты	Боровка 2,3	Тукмак 2	Крым-Са- рай 3	Туймазы 138	Балтае- во 2	Каргалы 16ис	Суммарно по 6 сква- жинам
а) Доманик, тонкозернистые породы	10,57	5,88	2,46	1,85	1,62	1,40	23,78
б) Поддоманик	2,31	1,74	0,52	0,48	0,52	0,30	5,87
в) Пашийская свита	1,45	1,15	0,96	0,69	0,92	0,67	5,84
Отношение абсолютных масс а : б : в, принимаемая массы пашийского горизонта за единицу	7,3:1,6:1	5,1:1,5:1	2,6:0,5:1	2,6:0,7:1	1,8:0,6:1	2:0,5:1	4:1:1

В табл. 17 бросаются в глаза низкие содержания органического углерода в породах пашийской и поддоманиковой толщ. В свое время Ф. Кларк (1924), подсчитывая среднее содержание органического углерода в осадочных породах вообще, нашел, что в песчаниках оно равно 0,05%, в известняках — 0,104% и в сланцах — 0,94%. Позже П. Траск (1932) на основании весьма большого числа анализов (свыше 10 000) получил средневзвешенное содержание органического углерода в осадочных породах равным 1,08%. Из всех этих сопоставлений явствует, что по среднему содержанию органического вещества породы пашийской и поддоманиковой свит находятся почти точно на уровне кларковых концентраций его в осадочных породах вообще. Правда, в отдельных случаях содержание органического углерода резко повышено (до нескольких процентов), однако на среднем процентном содержании С в пашийской и поддоманиковой свитах это практически не сказывается: процент С в них остается кларковым или даже слегка более низким. Для дальнейшего анализа это обстоятельство представляет существенный интерес.

Что касается доманикового горизонта, то его породы, напротив, показывают явную обогащенность органическим веществом. Мы не знаем прибрежных песчано-алевритовых отложений этого горизонта, но если сравнивать однородные тонкозернистые фации — глины, мергели, известняки, то они, по крайней мере, в три раза сильнее обогащены органическим веществом, чем пашийская толща и поддоманик. Еще резче оказывается разница при расчете абсолютных масс (в тоннах) органического вещества в столбе пород, основание которого равно 1 м², а высота — мощности, соответственно, пашийской, поддоманиковой и доманиковой толщ. Поскольку материал по составу разных разрезов неодинаков полон, пришлось ограничиться всего 6 пунктами: Боровка—Тукмак, Крым-Сарай, Туймазы, Балтаево, Каргалы. Количественные соотношения пород в пашийской и поддоманиковой толщах этих разрезов взяты по табл. 1, объемный вес пород принят 2,60.

Из табл. 18 следует, что доманиковый горизонт действительно является мощным концентратором органического вещества сравнительно

с пашийской толщей: в нем в общем в 4 раза больше органического углерода, чем в последней.

При этом в восточной, маломощной части нашего профиля нижефранских отложений (Крым-Сарай—Каргалы) разница между абсолютными массами органического углерода в доманиковом и пашийском горизонте заметно меньше, чем в западной части (Боровка—Серноводск—Тукмак), где эта разница достигает величины 5:1 — 7,3:1. Это и естественно, ибо пашийский горизонт в восточной маломощной части нашего профиля отличается повышенным содержанием глин и мергелей, которые в нижефранских отложениях, как и вообще, являются концентратами органического вещества.

Нужно добавить к этому, что различие в органическом веществе доманиковой и пашийской толщ касается не только количества органики, но отчасти и ее генезиса.

В пашийское время заметную роль играл принос в бассейны растительного материала с континента и островов, что особенно сказывалось в песчаниках и алевролитах, изобилующих растительным мусором. В глинах, мергелях, известняках этот детрит исчезает и органическая масса их во все большей степени формируется за счет автохтонного биоса — планктона. В доманиковое время поставщиком органического вещества на площади моря, отвечающей доманиковой фации, был планктон.

Ознакомившись с общим петрографическим и фациальным обликом нижефранских пород Второго Баку, обратимся к основной нашей задаче — изучению рассеянных битумов этих пород.

Глава III

РАССЕЯННЫЕ БИТУМЫ В НИЖНЕФРАНСКИХ ОТЛОЖЕНИЯХ ВТОРОГО БАКУ, ИХ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ И ГЕОХИМИЧЕСКАЯ ПРИРОДА,

(К. Ф. Родионова и Н. М. Страхов)

1. Материал и методика исследования

Для исследования было взято 25 проб из описанного выше профиля, причем каждая проба была составлена из 3—10 образцов пород, близких по петрографическому составу. Сделано это затем, чтобы избежать громоздкой работы по экстракции битумов из большого числа проб и в то же время получить картину достаточно усредненную и полно отражающую реальные черты природного органического вещества.

Во взятом материале 16 проб представляли породы пашийской свиты, 4 пробы — мергели поддоманиковой свиты, 4 — мергели и известняки доманикового горизонта и 1 проба — мергель наддоманиковой толщи, в ближайшем соседстве с домаником.

Методика экстрагирования битумов, как известно, у разных исследователей неодинакова.

Наиболее распространенным методом извлечения битумов является экстрагирование измельченной породы хлороформом в аппарате Сокслета.

В. А. Успенский и А. И. Горская (1941) указывают, что «мощные растворители — бензол, хлороформ, сероуглерод — растворяют масла, смолы и асфальтены и оставляют лишь вообще нерастворимые в органических растворителях керогены и карбоиды».

Углехимики считают, что наиболее полно извлекающим битумы растворителем является спирто-бензол (1 : 1). Исследования Е. В. Войтовой (1936), а также К. Ф. Родионовой показали, однако, что вместе с битумом спирто-бензол захватывает до 20% от имеющихся в породе гуминовых кислот. Неудобством этого растворителя является также его способность извлекать часть минеральных соединений.

«Инструкция по обработке материалов опорного бурения» рекомендует проводить экстракцию породы (предварительно обработанной соляной кислотой) хлороформом.

П. И. Санин, В. Г. Пудилло и С. П. Успенский (1950) при исследовании битуминозных пород применяли последовательное экстрагирование петролейным эфиром, бензолом и хлороформом.

В. А. Успенский и А. И. Горская (1941) при исследовании асфальтов последовательно экстрагировали породу петролейным эфиром, ацетоном, серным эфиром, бензолом и хлороформом.

«Метод фракционирования с применением растворителей типа ацетона с явно выраженной избирательной способностью дает возможность (по сравнению с методом Маркуссона) хотя бы примерно расчленить сложную смесь разнородных веществ на более или менее однородные группы».

«Так петролейный эфир, вскипающий до 50°, при холодной экстракции выделяет одни масла; при горячей экстракции в него кроме масел перейдет и более близкая к ним часть нейтральных смол. В петролейный эфир, вскипающий до 65°, перейдут все нейтральные смолы. Ацетон (после петролейного эфира) выделит кислые смолы и асфальтены (почти равное количество); бензольная фракция (после ацетона) будет содержать асфальтены и около 5—10% смол. Хлороформенный экстракт состоит практически из одних асфальтенов».

Авторы указывают при этом, что «ацетон, независимо от порядка применения растворителей, обнаруживает склонность извлекать в первую очередь какие-то вещества циклического характера, но в то же время он всегда извлекает наиболее богатые кислородом вещества» (Успенский и Горская, 1941).

В своих исследованиях мы извлекали битумы теми же растворителями (исключая серный эфир), какие применялись В. А. Успенским и А. И. Горской, но изменили их порядок.

Каждый образец был подвергнут экстракции последовательной обработкой петролейным эфиром, кипящим при 65°, бензолом, ацетоном и хлороформом. В отличие от общепринятой методики, экстрагирование каждым растворителем было не частичным, а исчерпывающим, что проверялось каждый раз люминесценцией под кварцевой лампой; это сильно удлинит экстрагирование, но содействовало более точному выделению битума А из породы. После окончания экстракции битума А, порода обрабатывалась 10% HCl для разрушения солей органических кислот и вновь исчерпывающе экстрагировалась хлороформом и ацетоном, что давало битум С. Из отдельной навески определялись (обработкой NaOH) гуминовые кислоты. Неизвлеченное в этих процедурах органическое вещество относилось в категорию остаточного (углистого). Так выделялись 4 основные группы органических веществ: свободный битум (А), связанный битум (С), гуминовое вещество (ГУМ) и остаточное вещество.

Дальнейшее исследование групп сводилось к следующему.

Битум А разделялся на масла, смолы и асфальтены и для каждого класса был определен их элементарный состав (С, Н, N). В маслах, кроме того, произведено определение неомыляемой части, а затем после ее ацетилирования выделены углеводороды (метод, предложенный ВНИГРИ). Для смол определены (в ацетоновом экстракте) числа омыления,

кислотности и эфирности, что дало представление об относительном содержании в них групп COOH и $-\text{CO}\cdot\text{OC}-$. Для битума С отдельно в ацетоновом и хлороформенном экстрактах был определен элементарный состав. Гуминовые кислоты, из-за их ничтожного количества, дальнейшему исследованию не подвергались. Для остаточного органического вещества в некоторых случаях был сделан элементарный анализ. Так как в ряде образцов, особенно для масел пашийских алевролитов, количество материала было мало, несколько образцов объединялись в одну пробу. Все сожжения и определения С и Н были произведены в микропечи.

Перечисленные исследования, конечно, отнюдь не являются исчерпывающими, но, как увидим ниже, в целом они все же дают ясное представление о качественных различиях битумов и органического вещества в разных породах и в разных горизонтах нижнефранских отложений.

2. Рассеянные битумы в пашийской свите и связь их с петрографическими типами пород

При изучении битумов пашийской свиты мы оставим в стороне пока нефть, подчиненную этой свите, и ограничимся теми, заведомо первичными, битумами, какие диффузно рассеяны в пашийских породах.

В табл. 19 приведены результаты группового анализа органического вещества пашийских пород.

Таблица 19

Средний групповой состав органического вещества пашийской свиты, в %

Породы	Битум А	Битум С	Гуминовые кислоты	Остаточная органическая масса	Битум А в петролейно-эфирной + бензольной вытяжках
Алевролиты	10,76	5,27	0,61	83,36	3,0
Аргиллиты	6,39	4,40	0,37	88,24	3,06
Мергели	13,02	6,58	Следы	80,39	7,40
Известняк	48	27	Нет	25	25

Как видим, содержание битумов А и С колеблется в незначительных пределах, в сумме же они составляют от 10,79 до 75,00% от органического вещества; остальное слагают гуминовые кислоты и нерастворимая ни в органических растворителях, ни в щелочи высокополимеризованная органическая масса.

Поскольку пашийская свита по общему содержанию органического углерода представляет типичную толщу с рассеянным органическим веществом, весьма интересно выяснить, насколько ее битумы, и прежде всего битум А, отвечают массам рассеянного битума А в осадочных породах вообще.

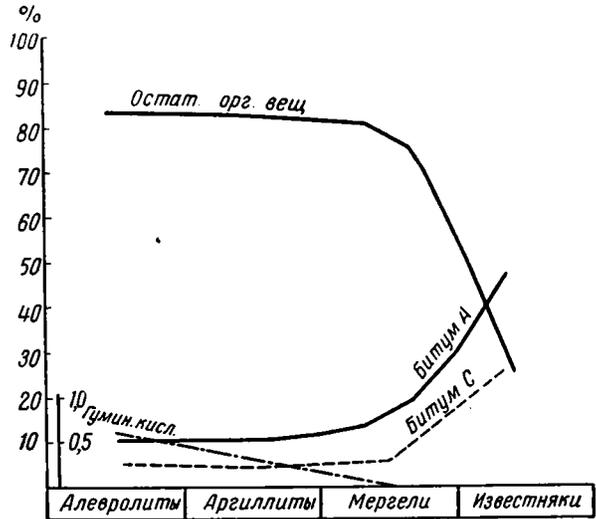
По данным В. А. Успенского с сотр. (1949), содержание рассеянного битума в породах следующее (табл. 20).

Сопоставляя цифры этой и предыдущей таблиц, нетрудно убедиться, что пашийские породы отличаются явно повышенными концентрациями битума А, содержание которого в них колеблется от 6 до 48% против 3—6% в других породах. Причина отличий лежит, однако, не столько в самих породах, сколько в разной методике экстрагирования: у В. А. Успенского оно производилось обычно комбинацией бензола и хлороформа, или даже порознь одним каким-либо из этих растворителей; у нас же, кроме того, участвовал еще ацетон, который извлекал от 37 до 92%

Содержание рассеянного битума в породах, в %

Породы	Органическое вещество	Битум	Битум, в % на органическое вещество
Известняки и доломиты .	0,55	0,03	6,1
Глины и глинистые сланцы	3,34	0,10	3,0
Мергели и глинистые известняки	2,93	0,09	2,7
Песчаники и алевролиты .	1,71	0,07	4,1
Почва	5,82	0,28	4,8
Среднее (взвеш.) .	1,67	0,06	3,7

общего содержания битумов. Стоит ограничиться экстрагированием петролейным эфиром и бензолом, т. е. поставить извлечение в условия, при ближайших к условиям, принятым В. А. Успенским, как содержание битума А резко падает, и мы получаем цифры 3—7,4%, уже отвечающие величинам рассеянного битума по В. А. Успенскому. Отсюда вытекает, между прочим, что величины рассеянного битума, даваемые этим исследователем, занижены против действительного содержания битума А в породах и отвечают лишь наиболее легко растворимой его части. Понимаемая в таком суженном виде, битуминизация пашийских пород должна, очевидно, быть признана в общем отвечающей рассеянной («кларковой») битуминизации осадочных пород вообще.



Фиг. 3. Групповой состав органического вещества пашийских пород.

Обращаясь к более детальному анализу цифр табл. 19, нетрудно установить, что существует ясная связь группового состава органического вещества с петрографическим типом породы (фиг. 3). Так, гуминовые вещества, имеющиеся в алевролитах пашийской толщи в количестве 0,61% от органического вещества, в аргиллитах снижаются до 0,37%, а в мергелях и известняках до следов и нуля. Содержание битумов А и С от алевролитов к известнякам, напротив, явственно и значительно растет, для первого от 10,76 до 48%, для второго от 5,27 до 27%. Остаточное органическое вещество соответственно убывает в том же направлении от 83,36 до 25%. Отмеченные чисто количественные соотношения и придают в первую очередь индивидуальность органическому веществу в разных фациях пашийского горизонта.

Посмотрим, как это сказывается в отдельных фракциях его и прежде всего в битуме А.

В табл. 21 показан элементарный состав битума А в целом, рассчитанный на основании элементарного анализа каждой группы и знания группового его состава.

Таблица 21

Элементарный состав битума А пашийских пород, в %
(полное извлечение битума)

Породы	С	Н	N	S	O	C/H	$\frac{C}{N+O+S}$	$\frac{H}{N+O+S}$
Алевролиты	69,71	7,47	21,69			9,32	3,27	0,35
Аргиллиты	80,55	8,51	10,94			9,46	7,4	0,80
Мергели	80,83	8,75	10,42			9,21	7,7	0,84

При первом же взгляде на эти цифры видно, что битум А в аргиллитах и мергелях явно обогащен углеродом и водородом и резко обеднен $O + N + S$ сравнительно с битумом в алевролитах, т. е. несет несомненные черты большей восстановленности. Это сказывается и в групповом составе битумов тех же пород (табл. 22)

Таблица 22

Групповой состав битума А пашийских пород, в %
(полное извлечение битума)

Породы	Масла	Смоли	Асфальтены
Алевролиты	8,86	34,78	56,35
Аргиллиты	19,11	41,72	39,17
Мергели	23,43	45,51	31,00

Величина масляной фракции в битуме у алевролитов значительно меньше по сравнению с содержанием их в битуме аргиллитов и особенно мергелей; напротив, количество асфальтенов в битуме алевролитов резко увеличено против глинисто-мергельных пород.

Исключительный интерес с рассматриваемой нами точки зрения представляет сравнение элементарного состава одноименных фракций битума А в разных петрографических типах пород (табл. 23).

Таблица 23

Состав масел битума А пород пашийской свиты, в %

Породы	С	Н	N	O+S
Алевролиты	86,40	11,93	Следы	1,69
Аргиллиты	87,63	11,45	Нет	0,92
Мергели	88,99	10,83	0,19	Нет

В масляной фракции алевролитов обнаруживается вполне ощутимое количество O+S, указывающее на присутствие заметной массы кислородных и сернистых соединений. В масляной фракции аргиллитов содержание O+S уже явственно уменьшено, а в маслах мергелей O+S совсем нет. Все это наглядные признаки большей восстановленности масел по мере уменьшения размеров зерна осадков, заключающих органическую массу.

В весьма яркой форме то же явление наблюдается в бензольных ацетоновых смолах (табл. 24).

Таблица 24

Состав смол бензольной и ацетоновой вытяжек, в %

Породы	Бензольная вытяжка				Ацетоновая вытяжка			
	С	Н	N	O+S	С	Н	N	O+S
Алевролиты	76,87	8,46	0,82	14,05	63,41	7,03	2,49	25,37
Аргиллиты	—	—	—	—	76,10	8,04	3,80	12,06
Мергели	82,40	8,78	1,28	7,54	75,96	8,59	3,55	11,90

Увеличение содержания водорода и еще более быстрая убыль O+S по мере перехода от смол алевролитов к смолам аргиллитов и мергелей выражены достаточно ярко.

Так как ацетон, по существующим данным, извлекает наиболее кислую, т. е. богатую кислородом часть смол, представлялось существенным произвести сравнительное изучение ацетоновых смол по величинам их кислотности, эфирности и числа омыления.

В табл. 25 приведены соответствующие частные и средние величины.

Таблица 25

Числа нейтрализации и омыления смол ацетонового экстракта пашийских пород

Место ввятия образцов	Породы	Число кислотности	Число эфирности	Число омыления
Сызрань	Алевролит	60,9	297,5	357,9
Боровка 3	»	118,2	228,2	346,2
Березовка 8	»	131,6	—	—
Березовка 8	»	168,9	—	—
	Среднее .	119,9	262,8	352,0
Балтаево 2	Аргиллит	77,2	150,1	212,8
Боровка 3	Известняк	62,7	—	—

По всем показателям неизменно получается ясное падение величин от алевролитов к мергелям и аргиллитам. Поскольку убыль чисел кислотности, эфирности и омыления указывает на уменьшение кислородсодержащих радикалов (COOH, —CO·OC—), следует признать, что на примере ацетоновых смол весьма наглядно иллюстрируется уже не раз подчеркнутая бóльшая восстановленность битумов тонкозернистых и карбонатных пород, сравнительно с безизвестковистыми алевролитами.

То же самое показывает в общем и элементарный состав асфальтенов бензольного и хлороформенного экстрактов (табл. 26).

Состав асфальтенов бензольного и хлороформенного экстрактов, в %

Породы	Бензольный экстракт				Хлороформенный экстракт			
	С	Н	N	O+S	С	Н	N	O+S
Алевролиты	77,74	8,23	14,03		73,51	7,46	19,03	
Аргиллиты	81,31	7,65	1,36	9,68	75,28	8,39	3,51	12,82
Мергели	75,04	7,95	3,04	13,97 (?)	79,41	8,46	2,71	9,42

Итак, какую бы фракцию битума ни взять, — масла, смолы, асфальтены, — мы наблюдаем, что составляющие ее соединения в аргиллитах и мергелях оказываются явно сильнее восстановленными, чем в алевролитах. Это обстоятельство, вместе с аналогичными по смыслу количественными соотношениями между группами, и приводит к тому, что битум А в целом в аргиллитах и мергелях является более восстановленным сравнительно с битумом А в алевролитах.

До сих пор мы имели дело с полно извлеченным битумом. Для целей дальнейшего анализа чрезвычайно важно выяснить, насколько ясно выявляется связь битума А с типом пород, если оперировать лишь частично экстрагированным битумом, например суммой петролейно-эфирного и бензольного экстрактов. Соответствующие цифры собраны в табл. 27 и 28.

Таблица 27

Элементарный состав битума А при частичной его экстракции, в %

Породы	Бензольный + петролейный экстракты				Бензольный + петролейно-эфирный + хлороформенный экстракты			
	С	Н	N+O+S	С/Н	С	Н	N+O+S	С/Н
Алевролиты	78,05	8,85	13,09	8,80	77,68	8,67	13,65	9,0
Аргиллиты	—	—	—	—	83,88	10,24	5,88	8,2
Мергели	83,15	8,64	8,21	9,6	82,53	8,59	8,88	9,6

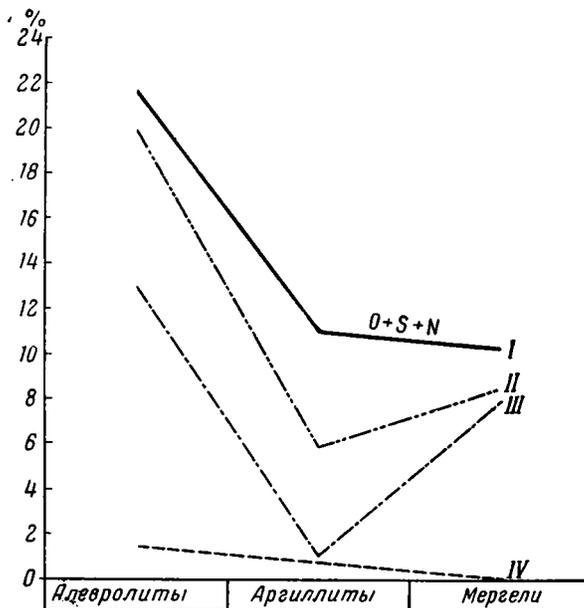
Таблица 28

Групповой состав битума А при частичной его экстракции, в %

Породы	Бензольный + петролейно-эфирный экстракты			Сумма петролейно-эфирного, бензольного + хлороформенного экстрактов		
	Масла	Смолы	Асфальтены	Масла	Смолы	Асфальтены
Алевролиты	31,0	54,10	15,0	27,90	55,0	17,10
Аргиллиты	38,41	47,50	15,0	35,18	40,88	24,15
Мергели	37,70	52,41	10,0	34,00	44,80	21,34

Из сопоставления этих цифр с данными табл. 21 и 22 видно, что при частичном извлечении битумов, захватывающем лишь наиболее легко растворимую их часть, в общем элементарном составе битума, как и следовало ожидать, повышается процент водорода и значительно сни-

жается процент $N+O+S$, т. е. наиболее легко растворимые битумы одновременно оказываются и наиболее восстановленными. Вместе с тем различие в составе битумов, частично извлекаемых из разных пород, т. е. их связь с петрографическим типом пород, остается, хотя проявляется в несколько сглаженной форме. Так, например, в элементарном составе большая восстановленность битума в глинисто-мергельных породах сказывается в снижении неуглеводородных элементов $N+O+S$, а не в повышении содержания водорода. В групповом составе битумов различия в количестве масел также менее ярки, чем в полно извлеченном битуме. Эти обстоятельства весьма существенны для дальнейшего. Они показывают, что, при недостаточной полноте экстракции битумов, чем более растворимая часть битумов снята, тем слабее улавливается связь битумов с петрографическим типом пород и одновременно тем более восстановлен сам извлеченный битум. Сопоставление элементарного состава битума А в табл. 27 (бензольная вытяжка) с элементарным составом масел, извлекаемых петролейным эфиром на холоду (табл. 23), является лишним тому подтверждением (фиг. 4).



Фиг. 4. Содержание $O+N+S$ в битуме А при его полной (I) и частичной экстракции (II, III, IV).

I — полное извлечение битума; II — петролейно-эфирная+бензольная+хлороформенная вытяжки; III — петролейно-эфирная+бензольная вытяжка; IV — петролейно-эфирная вытяжка.

Учитывая поведение битума А, интересно было выяснить, как обстоит дело с битумом С и остаточным органическим веществом пашийских пород.

Таблица 29

Элементарный состав битума С пашийских пород (ацетоновый экстракт), в %

Породы	С	Н	N	O+S
Алевролиты	59,91	6,97	1,02	32,1
Аргиллиты	59,31	7,05	0,5	33,13
Мергели	60,26	6,69	0,93	32,12
Известняки	61,25	8,17	30,58	

Как видно из табл. 29, связь с типом пород у битума С значительно слабее, чем у битума А. Изменения в сторону большей восстановленности у битума С отмечаются только при сочетании большой тонкозернистости с большой карбонатностью породы.

Что касается остаточного органического вещества, то анализы его — по техническим причинам — выполнены лишь для образца мергеля, причем получены следующие цифры: С—59,21%; Н—8,01%, $N+O+S=32,78\%$.

Как видим, по элементарному составу остаточное вещество довольно близко к составу битума С из мергеля же и даже несколько сильнее его восстановлено. Но химическая его структура, а также и степень полимеризации должны быть, очевидно, отличны от структуры и полимеризации битума С, поскольку остаточное вещество вовсе нерастворимо в органических растворителях.

Резюмируя кратко вышеизложенное, можно считать установленными следующие четыре кардинальных факта. 1) В пределах одного и того же нижнефранского бассейна существует ясная связь между петрографическим типом осадка (породы) и качественными признаками включенных в них битумов, особенно битума А; с изменением литологического «фона» изменяется и состав захороненных в породе битумов. 2) Существование этой связи состоит в том, что по мере уменьшения размера обломочных частиц породы и возрастания в ней массы карбонатов кальция (и магния) увеличивается степень восстановленности битумов. Это сказывается как в элементарном составе одноименных фракций битума А (возрастание Н и убыль $O+S$ в маслах, смолах, асфальтенах от алевролитов к аргиллитам и мергелям), так и в количественных соотношениях между различными фракциями (убыль асфальтенов от алевролитов к аргиллитам и мергелям и рост масел). 3) Битумы А и С, входящие в состав органического вещества нижнефранских пород, неодинаково чувствительны к изменениям петрографического типа осадка. Более отчетливо реагирует на тип осадка битум А, гораздо слабее — битум С. 4) При оперировании лишь частично извлеченным битумом А, т. е. его более растворимыми фракциями, связь качественного состава битума с петрографическим типом осадка также улавливается, но несколько менее отчетливо, чем при анализе полно экстрагированного битума.

Нетрудно понять, что для познания закономерностей битумообразования в осадочных породах установленная связь качественного состава битума с петрографическим типом осадка имеет весьма существенное значение.

Естественно желание проверить, подтверждается ли наличие такой связи также и на других объектах, и насколько; ясно ли она проявляется вообще.

Обращаясь за проверкой к литературным данным, можно отметить, что связь битума и породы того же типа, который охарактеризован выше, была обнаружена недавно (в 1951 г.) В. Г. Пуцилло на пашийских же и живетских породах Северного Урала (табл. 30).

Из рассмотрения цифр видно, что битум пашийских песчаников явно менее восстановлен, чем битум песчаных сланцев, так как содержит (в бензольной вытяжке) меньше водорода (10,86% против 12,51%) и несколько больше $O+S+N$ (3,67% против 2,94%). Различия в содержании водорода в хлороформенной вытяжке еще значительнее: 7,98% водорода против 11,51% (!). Это полностью отвечает закономерности, найденной выше.

В живетском ярусе известняки отличаются от сланцев прежде всего резко повышенной битуминозностью, причем в данном случае можно даже видеть, как с падением нерастворимого остатка (т. е. глинистой примеси) битуминозность органической массы возрастает от долей процента у сланцев до многих процентов у известняков. Вместе с тем сам битум в известняках оказывается несколько более восстановленным, чем в сланцах, ибо при одинаковом содержании водорода обладает явно по-

ниженной суммой $O+S+N$. Эти соотношения также полностью отвечают тому, что мы наблюдали в папийской толще Второго Баку.

Не менее демонстративны материалы по органическому веществу визейских пород Кизеловского же района, опубликованные О. А. Радченко и О. Я. Федоровой (1949).

Из цифр табл. 31 можно убедиться прежде всего в том, что по содержанию органического вещества изученные породы, как и девонские, стоят на обычном среднем (кларковом) уровне. В угленосной толще битуминозность песчаников (в % на органическую массу) оказывается наименьшей (4,5%), битуминозность сланцев более высокой (6,4%), а битуминозность известняков лишь слегка более высокой (6,7%) сравнительно со сланцами. При этом битум песчаников явно обеднен водородом сравнительно со сланцевым (7,44% против 9,11%) и обогащен серой + кислородом, т. е. несет все несомненные признаки меньшей восстановленности, тогда как битумы сланцев и известняков стоят в этом отношении на одном уровне. Соответственно изменяется и групповой состав битума А: количество масел растет, а содержание смол + асфальтенов падает от песчаника к сланцам и известнякам.

В группе морских визейских пород по мере обеднения их кластическим материалом (от сланцев к мергелям и известнякам) содержание битума А (и битума С) неуклонно растет от 5 до 15—20%, т. е. карбонатные породы становятся резко битуминозными. Одновременно битум становится явно более восстановленным, как о том можно судить по увеличению содержания водорода с 7,62% у сланцев до 8,64% у мергелей и до 10,58% у известняков при одновременном снижении суммарной величины $O+N+S$.

Повышение относительной битуминозности пород с возрастанием их карбонатности было недавно убедительно показано В. А. Успенским, А. С. Чернышевой и Ю. А. Мандрыкиной (1949), обработавшими статистически большой материал (279 образцов)¹.

Из табл. 32 явствует, что чем выше в породе количество карбонатного материала, тем выше в ней содержание битума в процентах на органическое вещество.

Интересно, что даже в осадках современных водоемов, в которых органическое вещество проходит самые первые шаги диагенетических превращений, битумы А уже реагируют на петрографический тип осадка. Это ясно вытекает из исследований А. И. Горской (1950) органического вещества осадков ряда бассейнов Таманского полуострова. В табл. 33 собраны лишь данные по осадкам с обычным (кларковым) содержанием органического углерода, т. е. по фациям, аналогичным рассмотренным выше породам.

Цифры, касающиеся битумной части органического вещества, столь ясны, что разъяснений не требуют.

Объединяя все вышеизложенное, получаем следующую общую схему распределения битумов в осадочных породах (фиг. 5).

1. В ряду, начинающемся песчаниками и кончающемся известняками, содержание органического вещества (в %) вначале (от песков к глинам — аргиллитам) растет с уменьшением среднего диаметра зерен обломочного материала, а затем (от аргиллитов к известнякам) падает по мере возрастания степени карбонатности пород.

2. Содержание битума в процентах от органического вещества (или от $C_{орг.}$) обычно наименьшее у песчаников и алевролитов, выше — у глинистых пелитов и достигает максимума у известняков, по мере убывания

¹ Анализировались палеозойские породы Приуралья, нижнепалеозойские породы Восточной Сибири и третичные отложения Северного Кавказа.

Связь состава битума с типом
(по В. Г. Пу)

Породы и глубина взятия образца	На органическое вещество			
	Сумма органич. вещества на породоу	Бензольный экстракт	Хлороформенный экстракт	Остаточное вещество
а) Пашийские породы				
39,4—42,29 м, песчанистый сланец	—	—	—	—
49,02—64,57 м, песчаник	—	—	—	—
б) Живетские породы				
71,06—83,56 м, глинистый известняк	0,92	0,65	0,43	98,92
83,94—114,15 м, известняк	0,71	5,6	1,4	93,0
150,28—154,30 м, известняк	0,38	7,3	0,5	92,20
154,3—155,1 м, сланец	—	0,07	0,01	99,92
155,1—156,23 м, мергель	1,93	0,47	0,21	99,32

Органическое вещество в нижнекарбо
(по данным О. А. Радчен)

Породы	Нерастворимый остаток	Содержание органич. вещества	Групповой состав органич. вещества			
			битум А	битум С	гуминовая кислота	остаточное органич. вещество
Визейские слои, угленосная толща						
Песчаники (9 обр.) + 1 алевролит ¹	93,1	1,08	4,5	2,00	0	93,5
Сланцы	81,8	1,80	6,4	2,2	0	91,4
Карбонатные породы ²	13,7	0,73	6,7	4,6	0	89,7
Визейская толща						
Карбонатные породы	5,46	0,11	14,8	8,0	1,2	76,0
„ „	1,36	0,19	20,6	6,8	0,23	72,3
Мергели	45,09	1,91	6,0	2,2	1,2	90,6
Сланцы	75,15	2,57	5,0	1,2	1,7	92,1

¹ В подсчет не вошли два образца с резко повышенным содержанием битума при пропитывании породы вторичным битумом (нефтяным?).

² Две пробы карбонатных пород с резко повышенным содержанием битумов не

пород Северного Урала, в %
цилло)

Бензольный экстракт					Хлороформенный экстракт				
С	Н	S	O+N	С/Н	С	Н	S	O+N	С/Н
84,55	12,51	0,55	2,39	6,7	78,95	11,51	7,55	1,99	6,8
85,47	10,86	2,38	1,29	7,8	82,36	7,98	9,66		10,3
84,56	12,40	0,72	2,32	6,8	83,12	12,41	1,80	3,17	6,7
82,25	11,92	1,70	4,13	6,9	80,85	10,85	1,70	6,60	7,5
84,62	11,38	4,00		7,4	—	—	—	—	—
80,06	13,0	6,94		6,2	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Таблица 31

новых породах Кизеловского района, в %
ко и О. Я. Федоровой)

Групповой состав битума А			Элементарный состав битума А					
масла	смолы	асфаль- тены	С	Н	S	N+O	С/Н	$\frac{Н}{N+O+S}$
35,0	30,0	34,5	81,08	7,44	4,89	7,09	10,90	0,65
45,0	26,6	25,6	83,16	9,11	2,41	5,82	9,13	1,2
45,8	27,5	24,1	83,04	8,86	2,62	5,48	9,37	1,09
30,0	50,5	19,5	82,00	10,58	—	7,42	7,75	1,42
33,1	52,1	14,6	82,32	10,52	2,27	4,89	7,82	1,44
33,8	37,9	28,3	83,78	8,64	1,67	5,91	9,70	1,1
20,2	40,7	19,13	83,63	7,62	1,58	7,17	10,96	0,87

(26,4% и 62%), явно уклоняющиеся от общего типа; возможно, что здесь имеет место вошли в среднюю величину.

Зависимость между нерастворимым остатком карбонатных пород и битуминозностью органического вещества. Общее количество органического вещества (средние значения, в %)

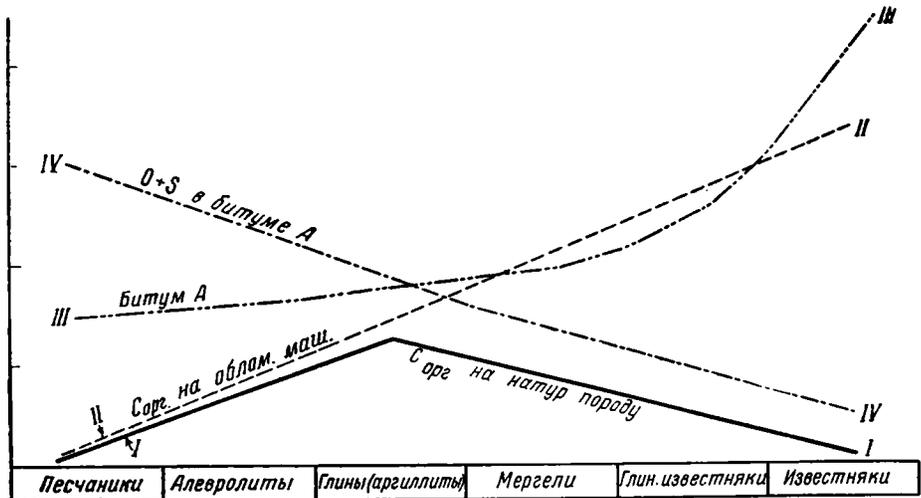
Характеристика пород	Градации органического углерода						
	< 0,1	0,1—0,2	0,2—0,4	0,4—0,6	0,6—0,8	0,8—1,0	> 1,0
Нерастворимый в HCl остаток	4,33	10,18	15,51	24,56	57,94	66,09	72,80
Общее количество органического вещества	0,063	0,146	0,284	0,493	0,699	0,927	2,359
Содержание битума А	0,015	0,021	0,034	0,034	0,046	0,051	0,052
То же, в % от органического вещества	23,8	14,4	12,1	6,8	6,6	5,5	2,2
Число образцов	63	77	45	23	16	18	37

Таблица 33

Групповой состав органического вещества современных осадков, в %
(по А. И. Горской, 1950)

Осадки	Сорг	От органического вещества				От органического вещества		
		Битумы	Гумусовые кислоты	Легко гидролизуемые вещества	Остаточная масса	Битумы	Масла	Углеводороды
Пески	0,77	1,5	1,75	93,6	4,0	1,5	(0,24)	(0,043)
Алевриты	1,15	2,1	7,9	77,8	12,2	2,1	0,31	0,096
Илы	1,8	2,8	3,3	85,6	8,8	2,8	0,48	0,141

Примечание. Цифры в скобках вычислены по косвенным данным.



Фиг. 5. Связь битуминозности органического вещества с типами пород.

в них массы нерастворимого остатка и возрастания содержания карбонатного компонента.

3. Степень восстановленности битума А наименьшая также у песчаников и алевролитов, больше — у пелитов, у известняков же достигает обычно максимальной величины, хотя иногда находится и на том же уровне, что у пелитовых пород.

Эта схема наиболее обоснована в правой, пелитово-карбонатной ветви, наименее — в левой, песчано-алевролитовой; в частных случаях — в специфической обстановке — возможны, конечно, более или менее значительные отклонения от нее.

Естественно встает вопрос: чем объясняются охарактеризованные закономерные изменения битумообразования при изменении петрографического типа породы, вмещающей органическое вещество?

В. А. Успенский, А. С. Чернышева и Ю. А. Мандрыкина (1949), истолковывая приведенную выше табл. 32, пишут: «Устанавливаемое здесь обогащение битумом органического вещества карбонатных пород связано с понижением общего количества органического вещества в этих породах и, повидимому, должно рассматриваться, в первую очередь, как отражение более интенсивного, в случае карбонатных пород, проявления процессов разрушения исходного материала, а не как отражение условий, благоприятствующих накоплению битуминозного вещества» (1949, стр. 98).

Нам представляется такое толкование неправильным и вот по каким соображениям. Неверно прежде всего, что убывание органической массы в известняках есть следствие ее более интенсивного разрушения в этих осадках. На деле, как показывает анализ современного морского осадкообразования (Страхов и др., 1954), малые количества органического вещества в известковых фациях суть следствие прежде всего уменьшенного его приноса сюда, ибо известковые осадки отвечают, обычно, более пелагическим частям бассейна с резко уменьшенной продуктивностью планктонной пленки в верхних слоях водной массы.

Вместе с тем, простое разрушение органического материала в осадках и накопление битумов в остаточной массе сами по себе еще не могут создать повышенной восстановленности битума А, что на деле имеет место; чтобы породить эту повышенную восстановленность, нужно вмешательство еще и иных, качественно новых процессов.

Наконец, в алевролитах и песчаниках органическая масса также меньше, чем в пелитовых породах, но это не сопровождается повышением битуминозности; кроме того, сами битумы А имеют более кислый характер сравнительно с битумами известняков. Все это заставляет думать, что связи битумообразования с типом пород не могут быть поняты без признания главными факторами состава исходной органики, а также воздействия на органическое вещество физико-химических условий, существовавших в осадке в стадии диагенеза.

Известно, что по мере удаления от берега в область известковых фаций вместе с уменьшением подачи обломочных частиц убывает и поступление органического материала с суши, а в составе захороняющегося в осадках органического вещества все большее значение приобретает планктон. В массе же последнего, как известно, гораздо большую роль, чем в веществе наземной растительности, играют жиры — один из важнейших битумообразователей. Пелагические карбонатные осадки, таким образом, уже изначально обогащены исходным «сырым материалом» для активного образования в них битума, как только в осадке создадутся условия восстановительной среды. Понятно, что эта особенность исходной органической массы являлась важным обстоятельством, способствующим обогащению пелагических осадков битумами.

Но еще более важную роль играли, повидимому, условия разложения органического вещества в илах, в стадию диагенеза.

В настоящее время, благодаря работе гидрохимиков и физико-химиков, связь физико-химической обстановки с петрографическим типом современных отложений, в частности связь E_h и pH с типом осадков, начинает постепенно разъясняться. Исключительный интерес представляют с этой точки зрения данные В. Г. Савича (1950) об E_h в грунтах Таманского залива и ряда примыкающих к нему лагун и солоноватых озер (табл. 34).

Таблица 34

Окислительно-восстановительный потенциал и pH осадков в илах и песках водоемов Таманского полуострова (средние значения по В. Г. Савичу)

Осадки	Содержание органического вещества, в %					Содержание органического вещества, в %				
	0,0—0,5	0,5—1,0	1,0—2,0	2,0—4,5	5,5—9,5	0,0—0,5	0,5—1,0	1,0—2,0	2,0—4,5	5,5—9,5
	Величина E_h , в mv					Величина pH				
Пески	+113	+21	+6	-83	—	7,93	7,74	7,72	7,89	—
Число образцов .	32	18	18	12	—	32	18	18	12	—
Илы (частью алевроитовые и песчаные) . . .	—	-89	-62	-152	-190	—	8,0	7,95	7,8	7,76
Число образцов .	—	16	42	60	17	—	16	42	60	17

Из табл. 34 видно, что окислительно-восстановительный потенциал осадка зависит от двух факторов: содержания органического вещества в осадках и гранулометрического их типа. При одном и том же содержании органического вещества E_h уменьшается с уменьшением среднего диаметра частиц, слагающих осадок: в глинах он намного ниже, чем в песках. В осадках же одного и того же гранулометрического класса E_h изменялся обратно изменению содержания органического вещества: с возрастанием $C_{орг}$ — падает, с уменьшением $C_{орг}$ — растет. Эти соотношения естественны. Пески более доступны вентиляции и лучшему снабжению кислородом (за счет придонной воды), чем тонкозернистые осадки, поэтому их E_h выше, чем у глин. Органическое же вещество, будучи (через посредство разрушающих его бактерий) основным потребителем кислорода в диагенезе, поглощает его тем скорее и тем больше, чем в большем количестве находится оно в осадке. Отсюда — понижение E_h с возрастанием $C_{орг}$, если даже гранулометрический тип осадка остается прежним.

Так как в природных условиях концентрации $C_{орг}$, как правило, увеличиваются с уменьшением среднего диаметра частиц осадка, то в бассейнах в общей схеме мы и наблюдаем смену высокого положительного E_h низким и отрицательным по мере того, как от прибрежной песчаной полосы перемещаемся в более глубоководную с тонкозернистыми осадками — илами. Эта закономерность хорошо видна в табл. 35.

Аналогичные изменения обнаружены и в пресноводных озерах, где E_h поверхностного и непосредственно ниже расположенного слоя осадков непрерывно падает по мере перехода от прибрежных к более глубоководным отложениям.

Окислительно-восстановительный потенциал и рН в осадках Таманского залива и Ахтанизовского лимана (по данным В. Г. Савича)

Водоёмы и осадки	S_{org} , %	E_h , мв	рН
I. Таманский залив			
Пески серые	0,16	+365	8,28
Алевриты серые, иногда песчаные	0,92	— 87	7,67
Илы глинистые центральной части бассейна, иногда песчаные и алевритовые	2,17	—111	7,8
Алеврит глинистый желто-серый	0,32	+ 54	7,15
II. Ахтанизовский лиман			
Пески	0,43	+139	7,56
Алевриты серые	0,98	— 54	7,52
Илы глинистые, частью алевритовые, серые и темносерые	1,20	—113	7,66
Алевриты желто-серые	0,06	+241	7,52
Илы глинистые желто-бурые	1,18	+ 92	7,31

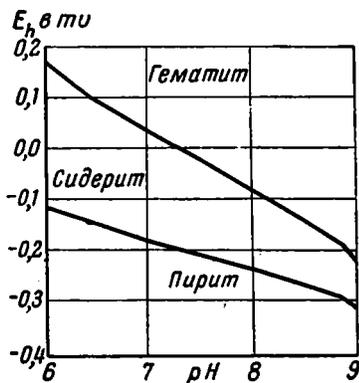
Так как закономерности распределения органического вещества между петрографическими типами древних осадков были принципиально те же, что наблюдаются и в современных отложениях, то отсюда следует, что и режим E_h , его изменения от песков к алевритам и т. д. в древних осадках также принципиально повторяли охарактеризованную только что схему. Интенсивность восстановительных процессов в осадках древних бассейнов, как и сейчас, росла от прибрежных районов к пелагическим, и это именно обстоятельство и повело к тому, что битуминозность этих более пелагических и более тонкозернистых отложений оказалась выше битуминозности алевритовых осадков, а сам битум в аргиллитах и особенно в мергелях и известняках оказался более восстановленным сравнительно с битумом в прибрежных осадках.

То же заключение можно получить еще и другим независимым путем, анализируя минеральные новообразования в нижнефранских породах.

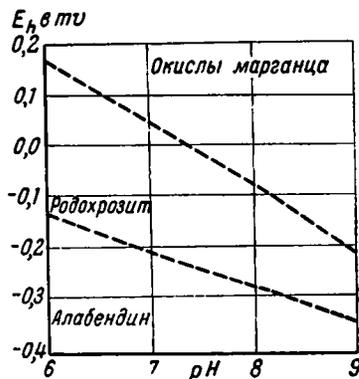
В. Крумбейн и Р. Гаррелс (Krumbein a. Garrels, 1952) опубликовали диаграмму, дающую поля существования гематита, сидерита и пирита в параметрах E_h и рН. Эта диаграмма воспроизведена на фиг. 6. Из нее видно, что образование гематита в интервалах рН от 6 до 9 происходит в условиях ясно окислительной среды (высокие E_h). Сидерит при низких рН (=6—7) может отлагаться в очень слабо окислительной среде, но при обычных в море рН > 7,0 лишь в среде бескислородной, с отрицательными и достаточно низкими E_h . Пирит же при всех рН возникает только в поле резко восстановительных условий с очень низкими E_h . Названные авторы не изобразили на этой диаграмме поля существования лептохлоритов. Но, судя по парагенезису минералов, существующему в природе, поле лептохлоритов должно располагаться в самой нижней части гематитового и в верхней части сидеритового полей. Аналогичную картину дает диаграмма для марганцовых минералов (фиг. 7).

Из этих данных следует в качестве неизбежного следствия, что наличие в породе только лептохлоритов и сидерита при отсутствии или очень малой примеси пирита свидетельствует о слабо восстановительной обстановке в диагенезе илов, тогда как сильное развитие сульфидов

железа (пирит) и марганца говорит об обстановке сильно восстановительной (правда, без возможностей уверенного градуирования «силы восстановления» по количеству пирита). Равным образом безизвестковистость илов свидетельствует о рН среды, близком к 7 или немного уклоняющемся от него, главным образом в кислую сторону; известковые илы всегда обладают более или менее ясной щелочной средой ($pH > 7$).



Фиг. 6. Диаграмма условий образования железных минералов (по Крумбейну и Гаррелсу).



Фиг. 7. Диаграмма условий образования марганцевистых минералов (по Крумбейну и Гаррелсу).

Рассмотрим теперь, как распределяются в пашийских породах названные минералы — индикаторы. Данные о них суммированы в табл. 36.

Таблица 36

Распределение сидерита, лептохлорита, пирита и $CaCO_3$ в нижнефранских породах (пашийский горизонт)

Породы	Лептохлорит	Сидерит	Пирит	$CaCO_3$
Песчаники	+	1,28 до 3%	Оч. мало	Нет—оч. мало
Алевриты	+ до больш. колич.	1,30 до 30%	» »	Нет—мало
Глины	+ до больш. колич.	+	++	1—3%
Мергели	Нет	Нет	Много	44—58%

Из парагенезиса минеральных новообразований следует, что в пашийское время физико-химические условия диагенеза в алевритовой фации характеризовались средой слабо восстановительной, особенно в начальные стадии диагенеза; по рН она была также близка к нейтральной или очень слабо щелочной. В направлении к песчаной фации сила восстановительных условий была, видимо, даже еще меньшей. Но в тонкозернистых осадках (глинах) восстановительные условия были гораздо более интенсивны (смена сидерита пиритом), а в мергелях и известняках интенсивно восстановительная среда сочеталась со щелочной. Эти выводы из парагенезиса аутигенных минералов, полностью совпадающие с наведением от E_h современных осадков, дают достаточное объяснение тому, что битумы тонкозернистых пашийских пород, особенно битум А, несут черты большей восстановленности сравнительно с битумами алевритов.

Понятно, что такое толкование относится не только к нижнефранским породам, но и к общей схеме распределения битума А в петрографическом спектре осадочных пород.

Итак, бóльшая битуминозность тонкозернистых пелагических фаций сравнительно с прибрежными грубозернистыми и бóльшая восстановленность их битума (А) объясняются совокупным действием, с одной стороны, более благоприятного для процессов битумообразования состава исходной органической массы, с другой — более резко восстановительных условий в осадках в стадию диагенеза (низкий E_h , а также бóльшая емкость редуцента).

В. А. Успенским в итоге изучения рассеянных битумов в осадочных породах были получены на значительном материале некоторые показатели, которые можно принять за характеристику рассеянной (кларковой) битуминизации осадочных пород. Эти величины частью прямо заимствованы из статьи Успенского, частью дополнительно вычислены по его данным (табл. 37).

Таблица 37

Характеристика рассеянной битуминозности пород

Содержание органического углерода	ок. 1%
» битума А в органическом веществе	3%
» масел в органическом веществе	1%
» «углеводородов» в органическом веществе	0,7%
Выключая кислородные и другие компоненты «углеводородов» ¹	ок. 0,5%

¹ Из анализа «углеводородов» В. А. Успенского исключены кислородные соединения, составляющие примерно $\frac{1}{3}$ их (по коэффициенту связи O+S с углеводородными радикалами в нефтях, даваемому А. Ф. Добрянским).

Для пашийских пород соответствующие показатели приведены в табл. 38.

Таблица 38

Характеристика битуминозности пашийских пород

	Алевролиты	Аргиллиты	Мергели
	в процентах		
Содержание органического углерода	0,40	0,63	1,95
Содержание битума в органическом веществе (бензольная вытяжка)	3,0	3,06	7,40
Содержание масел в органическом веществе (бензольная вытяжка)	0,95	1,18	2,79
Содержание «углеводородов» в органическом веществе (без поправки на кислородные и другие примеси)	0,60	0,54	1,28

Из сопоставления величин видно, что по всем показателям пашийская толща относится к типичным толщам с рассеянным битумом; в ней и органическая масса в целом, и отдельные ее битумные компоненты находятся почти точно на кларковом уровне, лишь немного его превышая (в мергелях).

Для дальнейшего анализа это обстоятельство представляет существенный интерес.

3. Первичные битумы поддоманиковых и доманиковых пород и их особенности сравнительно с пашийскими битумами

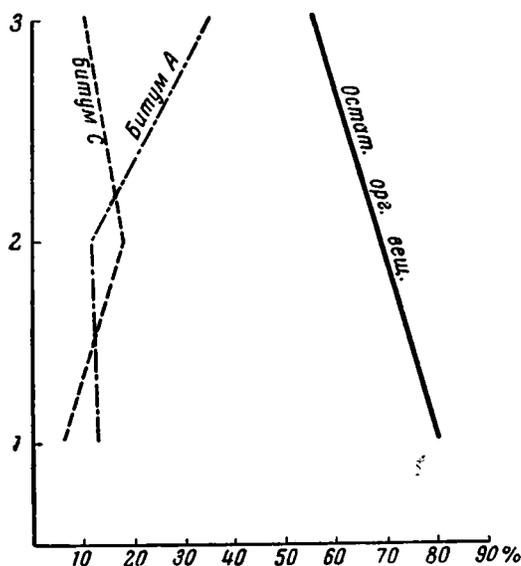
Выяснив вопрос о закономерностях битумообразования в разных фациях одного и того же (пашийского) бассейна, обратимся к анализу специфических изменений этого процесса в последующее — поддоманиковое и доманиковое время.

Поскольку петрографические типы пород этих двух горизонтов в доступном нам материале представлены гораздо беднее, — по существу лишь аргиллитами и мергелями, — для решения поставленного вопроса следует оставить пашийские алевролиты и проводить сравнение лишь с пашийскими аргиллитами и мергелями.

Таблица 39
Средний групповой состав органического вещества, в %
(полное извлечение битумов)

Породы	Битум А	Битум С	Гуминовые кислоты	Остаточное органическое вещество	Битум А в петролейно-бензольной вытяжке
Мергели доманика	35	10,05	Следы	54,50	24,5
Мергели поддоманика . .	12,39	18,15 (1)	»	69,46	4,59
Аргиллиты пашийские . .	6,39	4,40	0,37	88,84	3,06
Мергели пашийские . . .	13,02	6,58	Следы	80,40	4,79

В табл. 39 приведены средние показатели группового состава органического вещества поддоманиковых и доманиковых пород в сравнении с пашийскими.



Фиг. 8. Групповой состав органического вещества в мергельной фации пашийского (1), поддоманикового (2) и доманикового (3) горизонтов.

Из таблицы видно, что органическая масса в поддоманиковых и доманиковых отложениях в целом ясно неодинакова и вместе с тем отлична от органической массы пашийских мергелей и аргиллитов (фиг. 8). Для поддоманика характерно обилие битума С (18,15%) при невысоком содержании битума А, в точности отвечающем содержанию битума А в пашийских мергелях. Доманиковые же породы резко выделяются своим чрезвычайно высоким содержанием битума А, которое почти втрое превышает количество битума А в поддоманике и в пашийских породах. Вместе с тем масса битума С по сравнению с поддомаником падает почти вдвое, хотя и держится на заметно более высоком уровне, чем в петрографически сходных пашийских породах. Величины остаточного орга-

нического вещества пассивно отражают указанные изменения битума: в поддоманике остаточной массы заметно меньше, чем в пашийских породах, а в доманике заметно меньше, чем в поддоманике. В целом, в вертикальном разрезе нижнефранских пород доманиковые отложения резко выделяются своей очень высокой битуминозностью: при полном извлечении битума А суммарная битуминозность доманика достигает 45,05%, т. е. почти половина породы составляет битум вообще и свыше 1/3 (35%) битум А! Даже при частичном извлечении битума А в петролейно-бензольной вытяжке его масса в органическом веществе составляет 24,5%. Это исключительно высокая битуминозность для первично-битуминозных пород, не достигнутая, насколько нам известно, ни в одной из палеозойских пород Русской платформы, за исключением одного образца пашийского мергеля.

Посмотрим теперь, что представляют собою битумы поддоманиковых и доманиковых пород; анализ, как и раньше, начнем с полностью извлекаемого битума А.

В табл. 40 представлен его элементарный состав.

Таблица 40

Элементарный состав битума А (полное извлечение), в %

Породы	С	Н	N+O+S	С/Н	C	
					$\frac{C}{N+O+S}$	$\frac{H}{N+O+S}$
Доманиковые мергели	80,54	9,82	9,64	8,23	8,4	1,02
Поддоманиковые мергели	67,67	8,28	24,05	8,19	2,8	0,34
Пашийские аргиллиты	80,55	8,51	10,94	9,46	7,4	0,78
» мергели	80,88	8,75	10,42	9,21	7,7	0,84

Из цифр явствует, что битум А поддоманиковых мергелей чрезвычайно ярко отличается как от битума А доманика, так и от аналогичного битума пашийских мергелей. Он резко обеднен углеродом, частью и водородом и очень резко обогащен O+N+S, сообразно с чем отношения $\frac{C}{N+O+S}$ и $\frac{H}{N+O+S}$ у него чрезвычайно низки. Все это свидетельствует о высокой окисленности — очень кислом характере — поддоманикового битума. Интересно, что по элементарному составу битум А поддоманика довольно близок к битуму пашийских алевролитов, как это можно видеть из следующего сопоставления (в %):

	С	Н	O+S+N	С/Н	$\frac{C}{N+O+S}$	$\frac{H}{N+O+S}$
Поддоманиковые мергели . . .	67,67	8,28	24,05	8,19	2,8	0,34
Пашийские алевролиты . . .	69,87	7,59	22,54	9,32	3,2	0,35

Мы имеем здесь, таким образом, исключительно интересный случай, когда битум А, возникший в среде тонкозернистого сильно карбонатного осадка, в значительной мере повторяет по составу битум безизвестковистых алевролитов.

В элементарном составе битума А доманика и пашийских глин и мергелей сходства гораздо больше, но все же это, конечно, не одно и то же. При совершенно близком содержании углерода количество водорода в доманиковом битуме явственно повышено, а сумма O+N+S пропорционально понижена, что свидетельствует о заметно большей восстановленности доманикового битума А сравнительно с пашийским. Получается, что, прослеживая в вертикальном разрезе нижнефранских отложений

свойства битума А в одноклассовых тонкозернистых и обогащенных карбонатом породах, мы вообще не получаем плавного изменения его свойств в одном каком-либо направлении. Напротив, между нижним пашийским и верхним доманиковым горизонтами, более сходными между собой, располагается мощный горизонт поддоманиковый с резко отличным, более кислым по составу, битумом А.

Своеобразный элементарный состав битума А поддоманика характерно отражается и в групповом его составе, как это можно видеть из следующего сопоставления (табл. 41).

Таблица 41

Групповой состав битума А (полное извлечение), в %

Породы	Масла (а)	Смолы (б)	Асфальтены (в)	Отношение а : б : в
Доманиковые мергели	28,00	29,16	42,84	1:1:1,5
Поддоманиковые мергели	11,90	24,78	63,32	0,5:1:2,6
Пашийские аргиллиты	19,11	41,72	39,12	0,5:1:0,9
» мергели	23,43	45,57	31,00	0,5:1:0,7

В этих рядах цифр поддоманиковый битум А отличается от других пониженным количеством масел и частью смол и резко повышенным содержанием асфальтенов, признаком, как увидим ниже, имеющим, повидимому, характерный генетический смысл.

Что же касается доманикового и пашийского битумов А, то отличия их друг от друга также значительны, но иного характера: при близком содержании асфальтенов доманиковый битум отличается заметно повышенным количеством масел и соответственно — пониженным количеством смол.

При отмеченных крупных отличиях элементарного и группового состава битума А разных горизонтов нижнефранских отложений чрезвычайный интерес представляет сравнение химического состава одноименных групп битума, что и дается в приводимых ниже табл. 42, 43, 44, 45.

Таблица 42

Элементарный состав масел нижнефранских пород, в %

Породы	С	Н	N	O+S	C/N
Доманиковые мергели	86,73	12,06	0	1,21	7,2
Поддоманиковые мергели	87,51	11,96	0	0,53	7,3
Пашийские аргиллиты	87,63	11,43	0	0,94	7,7
» мергели	88,99	10,83	0	0,18	8,2

Из табл. 42—45 явствует, что спирто-бензолные и ацетоновые смолы поддоманика, а также его хлороформные асфальтены очень ярко отличаются от аналогичных смол и асфальтенов выше- и нижележащих свит гораздо большей окисленностью, что выражается в резком обогащении их O+N+S и в меньшем содержании водорода. Напротив, масла поддоманикового битума неотличимы от масел доманика и лишь слабо отличаются от масел пашийских аргиллитов и мергелей. Иными словами, установленная выше резко большая окисленность битума А поддоманика целиком обусловлена составом смолистой, а не масляной фракции

Элементарный состав смол (бензольных и ацетоновых), в %

Породы	Бензольные смолы				Ацетоновые смолы			
	С	Н	N	O+S	С	Н	N	O+S
Доманиковые мергели	82,5	9,42	1,55	6,53	78,81	10,03	0,75	10,41
Поддоманиковые мергели	—	—	—	—	62,59	7,44	3,17	26,80
Пашийские аргиллиты	86,61	9,69 (?)*	0,78	2,92 (?)	76,10	8,04	3,80	12,01
» мергели	82,40	8,78	1,28	7,54	75,96	8,59	3,55	11,90

* Знак вопроса указывает на сомнительность цифры и возможность аналитической ошибки.

Таблица 44

Элементарный состав асфальтенов (бензольных и хлороформенных), в %

Породы	Бензольные асфальтены				Хлороформенные асфальтены			
	С	Н	N	O+S	С	Н	N	O+S
Доманиковые мергели	77,55	7,40	2,36	12,69	80,09	7,88	1,79	10,24
Поддоманиковые мергели	—	—	—	—	77,19	7,98	14,83	
Пашийские аргиллиты	81,31	7,65	1,36	9,68	75,23	8,31	3,51	12,95
» мергели	75,04	7,95	3,04	13,97	79,41	8,46	2,71	9,42

Таблица 45

Элементарный состав спиртобензольных смол, в %

Породы	С	Н	N	O+S
Доманиковые мергели	80,64	9,34	10,02	
Поддоманиковые »	69,92	9,34	20,74	

битума. Масла же по своему элементарному составу оказываются в данном случае на редкость устойчивой фракцией и лишь крайне слабо изменяются сравнительно с маслами подстилающих и налегающих горизонтов.

Сопоставляя одноименные фракции пашийского и доманикового битума, мы также отмечаем следы большей восстановленности главным образом в смолах и в асфальтенах доманика и меньше в маслах. Последние и здесь отличаются большим однообразием.

Для более широкой сравнительной характеристики битума А доманика и пашийских пород масла и ацетоновые смолы были подвергнуты дополнительному исследованию. Масла были омылены, отделен неомыляемый остаток, а затем после его ацетилирования выделены углеводороды. Кроме того, в маслах и смолах определены числа нейтрализации и омыления. Результаты сопоставлены в табл. 46 и 47.

Результаты анализа масляной фракции битумов А

Образцы	Число		Неомыляемый остаток, в % на масла	«Углеводороды», в %				Элементарный состав «углеводородов», в %			
	нейтрализации	омыления		на неомыляемый остаток	на масла	на сумму битума	на породу	С	Н	N+S+O	С/Н
Серноводская 3, доманик	0,46	29,22	96,17	74,44	74,50	23,19	0,320	87,93	12,08	0,0	7,28
Боровка 2, доманик	0,78	30,14	95,46	45,74	43,67	15,83	0,227	87,71	11,37	0,92	7,09
Тукмак 9, доманик	0,22	11,04	94,79	68,30	60,01	21,75	0,436	87,57	11,14	1,29	7,73
Балтаево 2	0,65	13,05	89,94	51,72	47,27	15,77	0,371	86,12	11,89	0,99	7,24
Среднее	0,53	20,86	94,09	60,3	56,36	19,13	0,339	87,33	11,62	1,05	7,36
Пашийская свита Алевролиты (сложный образец)	0,05	32,37	96,15	48,80	46,92	4,66	0,004	87,05	12,95	0,0	6,72

Таблица 47

Числа нейтрализации и омыления смол ацетонового экстракта

Месторождение	Литологический состав	Число нейтрализации	Эфирное число	Число омыления
Боровка 2	Доманик, мергель	38,45	82,6	121,05
Серноводская 3	» »	36,5	78,0	114,4
Тукмак 9	» »	35,3	118,1	158,6
Балтаево 2	» »	36,1	67,5	93,2
Среднее		36,59	86,5	121,81
Балтаево 2	Аргиллит	77,2	150,1	212,8
Боровка 3	Известняк	67,2	—	—

В масляной фракции обоих сравниваемых битумов заключается ничтожно малое количество свободных кислот и сравнительно немного омыляемых соединений, причем в пашийском битуме в среднем слегка больше, чем в доманиковом. Углеводороды, выделенные из пашийских пород, оказались чистыми от посторонних примесей, «углеводороды» же из доманика несколько загрязненными, как можно видеть по присутствию в них O+N+S (в среднем 0,80%). Вероятно, за счет этих примесей сумма углеводородов в доманике несколько выше, чем в пашийских маслах, — 56% против 46%; если же отбросить эти примеси, то и массы и средний элементарный состав углеводородов в обоих случаях окажутся, вероятно, чрезвычайно близкими (около 50% на сумму масел). Иными словами, различия элементарного состава доманикового и пашийского битумов,

показанные в табл. 40, обуславливаются не углеводородной частью масел, которая чрезвычайно близка, а кислородными и азотистыми примесями в них.

Как и следовало ожидать, более богатые O + S ацетоновые смолы пашийских пород оказались с гораздо более высокими показателями кислотности и омыления.

Рассмотрев качественную характеристику битума при полном извлечении его из пород четырьмя растворителями, посмотрим, насколько сохраняются установленные выше признаки их качественного различия, если оперировать лишь частично извлеченным битумом в петролейно-эфирной и бензольной вытяжках (табл. 48 и 49).

Таблица 48

Элементарный состав частично извлеченного битума А из мергельных пород нижнефранских отложений, в %

Породы	Петролейно-эфирная+бензольная вытяжки				Петролейно-эфирная+бензольная+хлороформенная вытяжки			
	С	Н	O+N+S	С/Н	С	Н	S+O+N	С/Н
Доманиковые мергели	84,20	10,02	5,78	8,40	83,93	9,94	6,13	8,45
Поддоманиковые мергели . .	81,65	9,97	8,38	8,25	80,65	9,56	9,79	8,49
Пашийские аргиллиты	85,61	13,02	1,37(?)	6,4	83,88	10,24	5,88	8,2
» мергели	83,15	8,64	8,21	9,6	82,53	8,59	8,88	9,6

Таблица 49

Групповой состав частично извлеченного битума А из мергельных пород нижнефранских отложений, в %

Породы	Петролейно-эфирная+бензольная вытяжки			Петролейно-эфирная+бензольная+хлороформенная вытяжки		
	масла	смолы	асфальтены	масла	смолы	асфальтены
Доманиковые мергели	39,44	33,38	27,26	35,82	28,93	33,33
Поддоманиковые мергели . .	36,70	43,81	16,91	32,23	38,46	29,00
Пашийские аргиллиты	38,41	47,50	15,00	34,00	44,80	21,34
» мергели	37,70	52,41	10,00	37,26	44,58	18,16

Изучение обеих таблиц показывает, что хотя и в частично извлеченном битуме мергельные породы трех сравниваемых горизонтов различаются между собой, все же различия их становятся гораздо более слабыми, бледными, чем различия, вскрываемые анализами полно извлеченного битума. Иными словами, привлечение к делу экстракций ацетопом является чрезвычайно важным средством в исследовании битуминозных компонентов осадочных пород, помогающих полнее и всестороннее устанавливать их различия и соотношения.

Для полноты характеристики были выполнены также элементарные анализы битума С сравниваемых пород и их остаточного органического вещества (табл. 50).

Состав битума С нижнефранских пород, в %

Породы	Хлороформенный экстракт				Ацетоновый экстракт			
	С	Н	N	O+S	С	Н	N	O+S
Доманиковые мергели	77,49	8,09	1,32	13,10	62,99	7,25	1,98	27,78
Поддоманиковые »	—	—	—	—	58,96	7,31	0,5	33,23
Пашийские аргиллиты	—	—	—	—	59,31	7,05	0,51	33,13
» мергели	65,69	7,39	1,66	25,26	60,26	6,69	—	33,05

Как видим, элементарные составы ацетоновых вытяжек битума С поддоманиковых и пашийских пород достаточно сходны и оба вместе отличаются от доманикового битума С, характеризующегося сравнительно с ними большей восстановленностью. Эта последняя черта особенно ярко проявляется в хлороформенной вытяжке из битума С.

Большая восстановленность доманиковой остаточной массы сравнительно с пашийской в ясной форме проступает и в элементарном составе остаточного органического вещества (табл. 51).

Таблица 51

Элементарный состав остаточного (энтбитуминированного) органического вещества

Породы	С	Н	O+N+S
Доманиковый мергель, из скв. Тукмак 9	70,53	6,80	22,67
То же, из скв. Боровка 3	67,23	7,74	25,03
Пашийский мергель	59,21	8,01	32,78

Суммируя изложенное, мы можем констатировать, что битумы глинисто-мергельной фации разных горизонтов нижнефранских отложений Второго Баку характеризуются существенно неодинаковыми качественными признаками. Эти различия следующие. 1) Доманиковые мергели отличаются от мергелей всех нижележащих горизонтов резко повышенной битуминозностью, особенно высоким содержанием битума А, а также явно большей восстановленностью всего битума А и других групп органического вещества. 2) Поддоманиковые мергели, напротив, резко выделяются среди выше- и нижележащих аналогичных пород несравненно большей окисленностью своих битумных компонентов, что сказывается в аномально высокой величине битума С и в обогащенности битума А неуглеводородными элементами при пониженном содержании водорода. Благодаря такому сочетанию характерных признаков, изменения характера битуминозности одной и той же фации в разрезе нижнефранских пород приобретают своеобразный вид. Вначале, при переходе от пашийских пород к поддоманику, органическое вещество в целом и битумы в особенности становятся значительно более окисленными, богатыми O+S и бедными Н; при переходе же от мергельной фации поддоманика к мергелям доманика органическое вещество в целом и битумы в особенности приобретают черты большей восстановленности не только по сравнению с поддомаником, но и сравнительно с глинисто-мергельной фацией пашийского горизонта. Особенно увеличивается при этом содержание битума А, что

делает доманик наиболее битуминозной фацией среди первично-битуминозных отложений верхнего палеозоя Русской платформы.

Чрезвычайно существенную черту нижнефранского разреза Второго Баку составляет то обстоятельство, что при описанных резких колебаниях качественной характеристики битумов А в аргиллито-мергельной фации масляная фракция, напротив, изменяется очень слабо, оставаясь близкой и по элементарному составу, и по количеству углеводородов, и по числам кислотности и омыления в мергелях всех горизонтов.

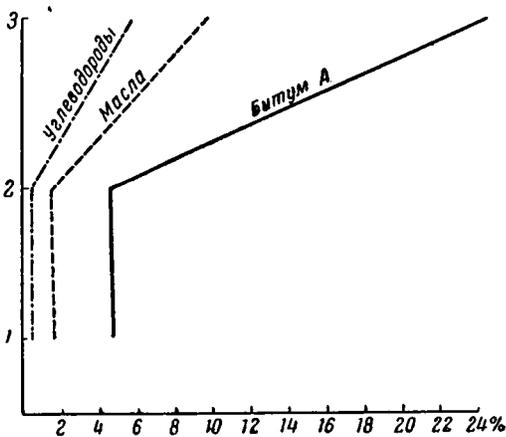
Все эти признаки битумов аргиллитово-мергельной фации можно резюмировать следующими показателями (табл. 52).

Таблица 52

Характеристика битуминозности аргиллитово-мергельной фации

Породы	В петролейно-бензольной вытяжке, в % на органическое вещество			В полно извлеченном битуме, в %	
	Битум А	Масла	«Углеводороды»	Битум С	O+N+S битума А
Доманиковые мергели	24,5	9,64	5,48	10,5	9,63
Поддоманиковые »	4,59	1,68	0,83	18,5	24,06
Пашийские аргиллиты	2,88	1,10	0,51	4,40	10,14
» мергели	4,79	1,81	0,83	6,58	10,43
Среднее содержание в осадочных породах вообще	3	1	0,7	—	—

Из сопоставления этих показателей с теми, какие характеризуют рассеянные битумы в осадочных породах вообще, нетрудно видеть, что поддоманиковая свита, подобно пашийской, стоит, в сущности, еще на обычном среднем (кларковом) уровне или только слегка над ним возвышается, доманиковые же мергели отличаются резко выраженным развитием битуминизации. Содержание битума А (в бензольной и петролейно-эфирной вытяжках) восьмикратно превышает средний (кларковый) уровень, содержание же масел и углеводородов в 9—10 раз выше этого уровня. На этих цифрах лишний раз и с большой наглядностью можно убедиться в том, что доманиковые породы являются настоящими яркими представителями первично-битуминозных карбонатных фаций (фиг. 9).



Фиг. 9. Сравнительная битуминозность пашийских (1), поддоманиковых (2) и доманиковых (3) мергелей (в % на их органическое вещество).

Естественно встает вопрос: чем же объясняются описанные изменения качественного состава битумов в мергельных нижнефранских породах во времени?

Поскольку петрографический тип осадка оставался постоянным, равно как и набор его минеральных новообразований (пирит, CaCO_3), апеллировать к неодинаковости физико-химических условий в осадке

в данном случае едва ли возможно. Сероводородное заражение в известково-глинистом нижнефранском осадке (но не в воде бассейна и над осадками), начавшееся еще в пашийское время, по всем данным, характеризовало осадки и во все последующие века. Можно отметить как парадокс, что как раз поддоманиковые породы с кислым битумом отличаются сейчас среди других нижнефранских пород особым обилием пирита, так что говорить об изменении физико-химических условий в осадке в сторону повышения окислительного потенциала в это время не приходится.

Ключ к правильному решению вопроса дает аналогия с ситуацией, наблюдавшейся в нижнекарбонное время в Кизеловском районе, для которого О. А. Радченко и О. Я. Федоровой было изучено органическое вещество морских карбонатных пород турне, угленосного века и визе. В турне и визе принос органического материала с берега (с суши) был по всем данным ничтожен, в угленосное же время очень велик. На составе битумов А известняков это сказалось следующим образом (табл. 53).

Таблица 53

Состав битума А в известняках Кизеловского района, в %
(по О. А. Радченко и О. Я. Федоровой)

Ярусы	Содержание органич. вещества	Битум А	Групповой состав битума А			Элементарный состав битума А			
			Масла	Смолы	Асфальтены	C	H	S	N+O
Турне	0,57	3,8	42,0	36,6	21,4	83,59	10,41	2,01	3,99
Угленосная толща . .	0,73	6,7	75,3	27,5	27,2	83,04	8,86	2,62	5,48
Визе	0,11	14,8	30,0	50,5	19,5	82,0	10,58	7,42	
»	0,19	20,6	33,1	52,1	14,8	82,32	10,52	2,27	4,89

Как видим, известняки угленосной толщи резко выделяются среди других, во-первых, своеобразным групповым составом — пониженным содержанием смол, что составляет вообще характерную черту всех пород угленосной толщи, включая и угли, во-вторых, менее восстановленным битумом А, с явно меньшим количеством в нем водорода и большим — кислорода и серы, что также характерно для пород угленосной толщи, включая и угли.

Обращаясь к битуму А поддоманиковых мергелей, мы находим в составе его как раз обе только что отмеченные особенности: пониженное содержание смол в групповом составе битума и меньшую восстановленность битума по сравнению с битумом аналогичных пашийских и доманиковых мергелей. В поддоманиковых породах меньшая восстановленность битума выражена даже гораздо ярче, чем в карбонатных породах угленосного века. Но это объясняется, несомненно, иной методикой экстрагирования битума, большим «вычерпыванием» его из породы — в нашем случае, сравнительно с методикой экстрагирования кизеловских пород.

Основываясь на аналогии, следует принять, что в поддоманиковое время резкие изменения в сторону окисления битума А, а также возрастание содержания кислого битума С, были вызваны усиленным поступлением растительного материала с суши. Материал этот выносился, видимо, в виде тонкодисперсных и коллоидных масс, что и обусловило его далекий занос в море и отложение в области мергельных фаций. Дей-

тельность планктона, как поставщика органического материала на дно, имела в это время значительно меньшее значение сравнительно с тем, что наблюдалось для той же мергельной фации в пашийский век. Иная ситуация характеризовала доманиковое время. Принос гумусового материала с суши опять сократился, жизнедеятельность же планктона, как поставщика органического материала в осадок, не только восстановилась до прежней (пашийской) силы, но даже резко возросла против нее. Планктон стал цвести в верхней пленке воды и сделался практически единственным поставщиком органического материала в области накопления мергельных осадков, о чем уже говорилось в главе II при характеристике условий образования доманиковой фации. Большие массы жировых веществ, поступающие в осадок и разлагающиеся в резко восстановительной среде диагенеза илов, и обусловили, с одной стороны, сильно повышенную общую бутуминозность доманиковых пород, с другой — более восстановленный характер самого битума А.

Таким образом, за резкими колебаниями во времени качественного состава битума А в однотипных мергельных осадках разных горизонтов нижнефранского разреза Второго Баку стоит разный характер исходной органической массы, поступавшей в осадок.

Сопоставляя это заключение с тем, какое было получено ранее относительно причин неодинаковости битумов в разных петрографических осадках одного и того же (пашийского) бассейна, констатируем, что действующие причины в этих случаях различны.

Различия битумов А в разных фациях одного и того же бассейна — песках, алевролитах, глинистых илах, карбонатных илах — основными решающими причинами имели, с одной стороны, разницу физико-химических условий среды диагенеза осадков, с другой — неодинаковость исходного материала — соотношения планктона и гумусовой органики, приносимой с суши.

Изменения же качественных признаков битумов А в одноименных фациях разновременных бассейнов, особенно в фациях более пелагического типа, обуславливаются в конечном счете изменениями в составе и характере захороняемой в осадках органической массы, в частности соотношением аллохтонного гумусового и автохтонного планктонного материала и абсолютным количеством последнего (?).

Истолковывая различия битума А, заключенного в разных горизонтах пашийского разреза, необходимо коснуться также и причин того, почему при общих резких изменениях битума А изменения в составе масляной фракции выражены очень слабо, и она кажется почти не меняющейся? Нам представляется, что это обстоятельство объясняется самим характером масел. В них сконцентрированы углеводороды и наиболее подвижные и нейтральные кислородные соединения типа ангидридов кислот, эфиров, спиртов. Набор индивидуальных соединений этих классов органических веществ, несомненно, заметно различен в маслах доманика, поддоманика и пашийских пород. Но на элементарном составе это сказывается слабо. Элементарный анализ в данном случае недостаточно тонкое орудие для раскрытия отличий состава масляной фракции в разных стратиграфических горизонтах. Для констатации этих отличий следовало бы перейти к другим, более тонким методам исследования, аналогичным методам изучения нефти. Однако крайняя скудость материала для такого исследования и невозможность накопить его в больших массах ставят пока предел дальнейшему углубленному познанию состава масляной фракции. Перешагнуть этот предел является важной задачей дальнейших исследований.

4. Битумы в девонских отложениях западного склона Урала и Подмосковной синеклизы и их особенности сравнительно с битумами нижнефранских отложений Второго Баку

За последние годы накопилось значительное количество данных по битумам разнообразных средне- и верхнедевонских пород Урала и Русской платформы, причем наряду со свежими образцами из скважин изучались также образцы из естественных обнажений, находящиеся на разных ступенях выветривания. Все это позволяет произвести разностороннее сравнение нашего материала с литературным и расширить таким путем

Органическое вещество в доманиковых (по данным В. А. Успенского)

Местонахождение и породы	Нерастворим. остаток	Органич. вещество	Групповой состав органич. вещества				Групповой состав битума А			Элементарный		
			Битум А	Битум С	Гуминовая кислота	Остаточное вещество	Масла	Смолы	Асфальтены	С	Н	Э
1. Южный Урал												
Нижнефранские отложения												
Правый приток р. Аши, серый листоватый сланец, сильно выветрелый	96,82	32,12	11,37	1,11	27,65	59,87	2,82	15,75	77,69	—	—	—
Митюшин ключ, темносерый слоистый горючий сланец	85,35	33,78	7,85	0,80	9,20	82,15	6,51	17,98	70,96	—	—	—
Симский железнодорожный мост, черный плотнослоистый известняк	13,93	9,05	19,38	1,66	0,48	78,48	14,26	27,19	54,87	—	—	—
Обн. 25, обр. 6, слой 12, темный буровато-серый плитчатый известняк	2,40	1,12	1,70	2,32	73,65	22,33	21,65	68,74	7,65	—	—	—
2. Кизеловский район												
Верхнефранские отложения												
Скв. В, глуб. 0—122 м, сланец битуминозный окремненный	74,66	7,44	2,8	0,4	96,8		28,7	41,0	29,3	84,69	9,61	0,80
Скв. С, глуб. 147,5 м, сланец битуминозный	95,09	2,37	11,0	3,1	85,9		—	—	—	85,48	8,87	1,15
3. Фаменский ярус												
Горючий сланец	78,90	23,75	2,9	1,0	5,5	90,6	28,1	39,4	29,5	79,48	8,85	1,85
Темносерый битуминозный сланец	55,95	4,74	5,63	2,62	5,06	86,69	11,16	31,81	56,03	—	—	—

знание битумов девонских отложений Европейской части СССР и их изменений в разных условиях.

К сожалению, методика экстрагирования битума в этих работах отличалась от нашей: ацетон для экстракции не использовался, а извлечение ограничивалось лишь применением порознь бензола или хлороформа, или их комбинацией.

Так как, однако, в предыдущем были отмечены изменения качественной характеристики битумов при разных способах их извлечения, а также даны для сравнения анализы петролейной + бензольной и бензольной + хлороформенной вытяжек, то указанная неодинаковость методики

Таблица 54

отложениях западного склона Урала, в %
с сотр. и О. А. Радченко с сотр.)

состав битума			Прочие показатели битума А				Элементарный состав остаточного органического вещества					Источники
N	O	C/H	Число нислотности	Число омылений	Содержание углеводородов на масла	Содержание углеводородов на битум	C	H	S	N	O	
—	—	—	—	—	58,86	1,66	68,13	5,84	2,33	5,53	18,17	Успенский, Чернышева и др., 1949
—	—	—	—	—	49,93	3,25	70,45	6,58	2,63	4,10	16,24	
—	—	—	—	—	63,29	9,03	75,80	6,72	2,04	3,47	11,97	
—	—	—	—	—	—	—	64,27	2,79	2,39	4,62	25,93	
4,90		8,81	14,6	28,1	—	—	—	—	—	—	—	Радченко и Федорова, 1949
0,99	3,51	9,64	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
1,10	8,72	8,98	38,7	77,8	—	—	—	—	—	—	—	
—	—	—	—	—	—	—	77,10	5,97	2,58	2,89	11,46	

получения битумов не должна создавать больших помех при сравнении. Правда, в нашем случае хлороформенная вытяжка шла после ацетоновой и, стало быть, сумма бензольной + хлороформенной вытяжек у нас не совсем отвечает сумме бензольной + хлороформенной экстракций других авторов; однако эти отличия едва ли велики и едва ли повлекут за собою сколько-нибудь существенные ошибки при сопоставлениях, поскольку элементарный состав ацетонового экстракта до хлороформа и после хлороформа практически одинаков (ацетон извлекает из породы в основном кислые кислородные соединения).

Чтобы оперировать сравнимыми величинами, характеристика битумов в дальнейшем всегда приводится к одному и тому же виду, заключающему следующие показатели: содержание битума А на органическую массу пород, содержание масел и «углеводородов» на ту же массу. Такой прием сравнения битумов, насколько известно, используется впервые.

Остановимся вначале на объектах, заведомо принадлежащих к доманиковой фации и к тому же стратиграфическому горизонту ее, что и доманик второбакинский. Такими являются четыре образца из девона Южного Урала, анализированные В. А. Успенским, А. С. Чернышевой и Ю. А. Мандрыкиной (1949) (табл. 54).

Среди них привлекает внимание проба у Симского железнодорожного моста, отличающаяся от других, судя по составу остаточной массы, наименьшей выветренностью. При пересчете на органическое вещество получаем (табл. 55): битума А — 19,38%, масел — 2,76%, «углеводоро-

Таблица 55

Степень битуминизации доманиковых пород Урала в сравнении со второбакинским домаником, в %

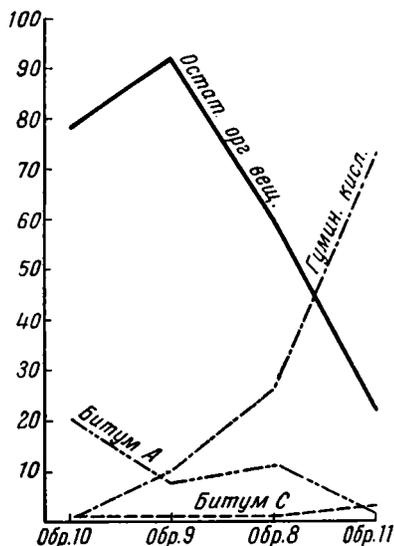
Местонахождение и породы	Органич. вещество	На органическую массу			Элементарный состав битума А			
		Битум А	Масла	Углеводороды (условно)	С	Н	N	O+S
Доманик второбакинский . .	4,10	24,5	9,7	5,43	84,20	10,02	5,78	
Доманик южноуральский . .	9,05	19,38	2,76	1,40	—	—	—	—
Доманик кизеловский	4,95	6,9	1,98	1,0	85,59	9,24	0,97	4,20
Фаменские битуминозные породы	14,24	4,22	0,84	0,42	79,48	8,85	1,10	10,57
Осадочные породы с рассеянным битумом вообще . . .	1,0	3,0	1	0,7	—	—	—	—

дов» в них — 1,40%¹. При сопоставлении с соответствующими цифрами второбакинского доманика видно, что общее содержание битумов у них довольно близкое, содержание же масел и «углеводородов» у южноуральского доманика в 3½ — 4 раза меньше, чем у второбакинского. Чтобы уяснить причины этих отличий, обратимся к другим, более выветрелым образцам того же Южного Урала и посмотрим, какие изменения происходят в их битумах при прогрессирующем выветривании.

Как показывает фиг. 10, по мере выветривания содержание битума А с 19% падает всего до 2%, резко сокращается масса остаточного органического вещества (до 22%), но зато весьма сильно за их счет растет содержание гуминовых кислот (с 0,48 до 73,65%).

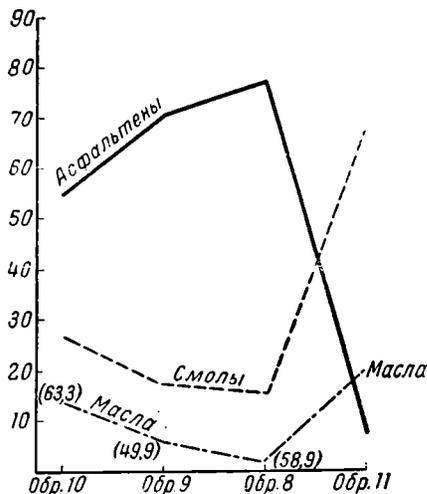
¹ В этом случае и в остальных содержание «углеводородов» принималось (условно) равным 50% содержания масляной фракции.

Групповой состав битума А по мере его выветривания также характерно меняется (фиг. 11). При средних степенях выветривания количество



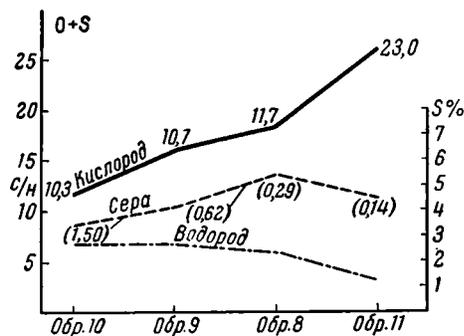
Фиг. 10. Групповой состав органического вещества южноуральского доманика (по данным В. А. Успенского с сотр.).

По абсциссе расположены все более выветрелые образцы.



Фиг. 11. Групповой состав битума А южноуральского доманика (по данным В. А. Успенского с сотр.).

асфальтенов возрастает за счет масел и смол, но при высоком выветривании асфальтены разрушаются, превращаясь в гуминовые кислоты, и в остаточном битуме накапливаются, с одной стороны, наиболее окислороженные смолы, с другой — наиболее устойчивые (углеводородные?) фракции масел. Все это типичные черты выветривания битумов, неоднократно констатированные В. А. Успенским и О. А. Радченко на разных объектах. Изменения элементарного состава энтбитуминированной части органического вещества доманика также показательны (фиг. 12). Содержание кислорода непрерывно растет, содержание же водорода падает, очевидно, за счет его отщепления при окислении. Процент органических сернистых соединений при малых и средних степенях окисленности растет (S изменяется от 3,47 до 5,53%), но в максимально выветрелом образце резко падает (до 4,62%). Отметим, что на всех ступенях выветривания органического вещества доманика в породе еще удерживается пирит, хотя количество пиритной серы все же резко убывает — с 1,50% у слабо выветрелого доманика до 0,14% у сильно выветрелого, т. е. почти



Фиг. 12. Элементарный состав остаточной органической массы южноуральского доманика (по данным В. А. Успенского с сотр.).

Цифры над верхней кривой дают величины С/Н, цифры в скобках у средней кривой — величины пиритной серы.

в 11 раз. Органическое вещество, как менее стойкое, очевидно, разрушается гораздо быстрее, чем пирит.

Так как интересующий нас симской образец южноуральского доманика заведомо в некоторой степени выветрел, а при выветривании количество битума А, масел и углеводов убывает, то вполне естественно приписать понижение величины в нем всех этих компонентов именно выветриванию. В таком случае приходится допускать, что по характеру первоначального, невыветрелого битума южноуральский доманик, вероятно, не отличался сколько-нибудь значительно от второбакинского. Одна и та же фация, строго синхроничная в двух разрезах, и по характеру битуминозности оказывается очень сходной.

Иначе обстоит дело с другим битуминозным горизонтом — верхнефранским, развитым на территории Кизеловского района и изученным (по двум образцам) О. А. Радченко и О. Я. Федоровой. Петрографически это породы, близкие к доманику.

Как видно из табл. 54 и 55, содержание битума А, масел и углеводов при пересчете их на органическое вещество составляет в среднем 6,9—1,98—1,0%; это в $3\frac{1}{2}$ — $5\frac{1}{2}$ раз меньше, чем во второбакинском доманике, и вместе с тем лишь незначительно (в 1,5—2 раза) выше показателей обычной рассеянной битуминозности осадочных пород. В данном случае, однако, нет возможности объяснять эту пониженную битуминозность верхнефранских пород их выветрелостью, ибо образцы были взяты со значительной глубины из скважин; да и в элементарном составе битума нет признаков выветривания. Интересную черту битумов верхнефранских пород Кизеловского района составляет то обстоятельство, что при значительно меньшем общем количестве битумов в органическом веществе элементарный состав битумов очень близок к элементарному составу второбакинского доманикового битума. Иначе говоря, степень восстановленности битума, при резко разных количествах его, остается практически одинаковой.

Очень интересны данные о двух образцах битуминозных сланцев фаменского яруса, сообщенные В. А. Успенским (с сотр.) и О. А. Радченко в уже цитированных работах. Оба образца выветрелы, как это можно видеть из сравнительно большого количества гуминовых кислот ($>5\%$) и из элементарного состава остаточной органической массы, но выветривание едва ли было большим и более сильным, чем у симского образца доманика. Однако характеристика битумов фаменских сланцев резко иная. На органическое вещество количество битума А у них всего 4,22%, масел — 0,84%, «углеводородов» — 0,42%. Это значительно ниже всего того, что мы видели выше, и почти точно отвечает уровню рассеянной битуминозности осадочных пород¹. Если даже учесть, что образцы выветрелы, все же приходится допускать, что исходная (первичная) их битуминизация была низкой, примерно такую же, что у верхнефранских пород, только что разобранных. Элементарный состав фаменских выветрелых битумов несколько отличается от состава верхнефранских битумов, но очень не намного, так что в исходном состоянии фаменские битумы обладали примерно той же восстановленностью, что верхнефранские и второбакинские доманиковые битумы.

Наряду с верхнедевонскими породами О. А. Радченко и О. Я. Федоровой были изучены также и несколько проб живецких пород. Характеристика их приведена в табл. 56, 57, 58, полученных выборкой данных, приведенных у этих авторов.

Из этих цифр следует, что битуминозность живецких отложений, по расчету битума А, масел и «углеводородов» на органическое вещество,

¹ При аналогичном пересчете на органическое вещество.

Состав битума в живецких породах Кизеловского района, в %
(по О. А. Радченко)

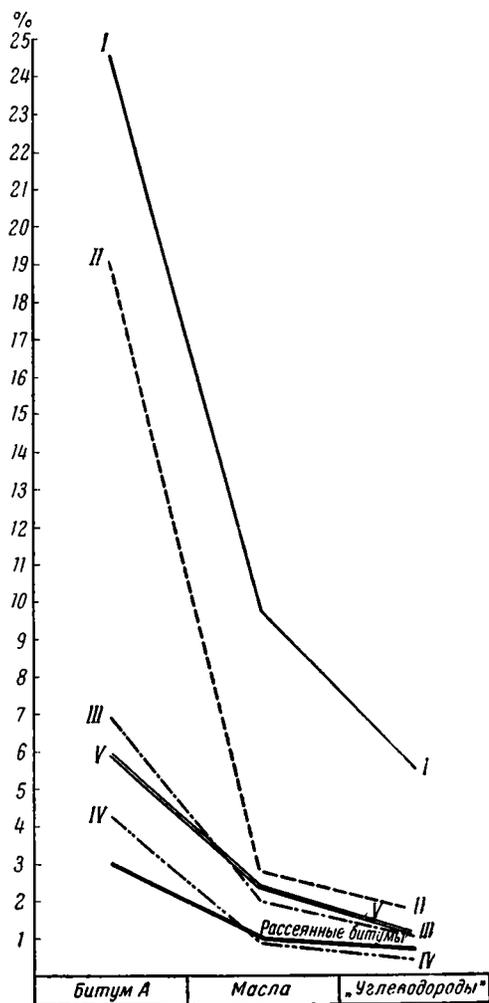
Породы	Нерастворимый остаток	Содежание органич. вещества	Групповой состав органич. вещества				Групповой состав битума А			Элементарный состав битума А					С/Н	$\frac{H}{N+O+S}$	
			Битум А	Битум С	Гуминов. вая нисл.	Остаток органич. вещества	Масла	Смолы	Асфальтены	С	Н	S	N	O			
Живецкие породы																	
Горючий сланец	70,00	18,95	6,0	0,5	0,0	93,5	39,0	37,0	23,0	83,53	8,74	1,10	1,15	5,8	8,07	9,56	1,0
Известняки	2,31	0,50	6,8	—	—	93,2	32,4	32,2	35,4	84,87	10,5	1,47	3,25				

Состав органического вещества живецких пород, в %

Породы и их местонахождение	Нерастворимый остаток	Органич. вещество	Групповой состав органич. вещества				Групповой состав битума А			Элементарный состав битума А					Число нисл.	Число омыл.	С/Н	$\frac{H}{N+O+S}$
			Битум А	Битум С	Гуминов. вая нисл.	Остаток органич. вещества	Масла	Смолы	Асфальтены	С	Н	S	N	O				
Горючий сланец, р. Усьва близ Сероводородных ключей (колл. Софроничского, № 2)	70,00	18,93	6,0	0,5	0,0	93,5	39,0	37,0	23,0	83,57	8,74	1,10	1,51	5,08	7,5	21,4	9,56	1,10
Известняки (скв. А, глуб. 88—89 м, 115—116 м, 154 м)	2,31	0,50	6,8	—	—	93,2	30,8	44,4	24,8	83,06	10,46	1,68	4,80		—	—	7,94	1,6
Известняки (скв. А, глуб. 86,4—89,8 м)			31,7	—	—	68,3	34,0	20,0	46,0	86,48	10,55	1,27	1,70		—	—	8,20	3,5

почти вдвое превышает рассеянную битуминозность осадочных пород и находится почти точно на том же уровне, что битуминозность кизеловского верхнефранского доманика.

Беря картину битуминизации средне- и верхнедевонских пород западного склона Урала в целом, получаем следующие характерные соотношения (табл. 59 и фиг. 13).



Фиг. 13. Степень битуминозности органического вещества девонских пород Европейской части СССР (в % на органическое вещество).

I — доманик второбанкинский; II — доманик южноуральский; III — доманик кизеловский; IV — фаменские породы; V — живетский горячий сланец + известняки.

ничтожно мало. Органическая масса их формировалась практически за счет одного планктона, богатого жирами. Этот вывод, полученный из данных химии, полностью согласуется с аналогичным заключением относительно доманиковой органики, полученным в итоге петрографических наблюдений и фацеального анализа.

Как видим, нижнефранский доманиковый горизонт западного склона Урала, строго синхроничный второбанкинскому, ясно отличается своей резко повышенной битуминозностью, особенно если вспомним, что цифры битума А, масел и углеводородов для него в нашей таблице занижены, вследствие выветривания образцов, взятых из естественных обнажений.

Две пробы девонских пород — живетский и фаменский горячие сланцы — были подвергнуты О. А. Радченко и О. Я. Федоровой перегонке в реторте Фишера, а деготь фракционирован с результатами, сведенными в табл. 60.

В этой таблице обращает на себя внимание близкое сходство по всем показателям дегтя живетского и фаменских горячих сланцев, что должно говорить, очевидно, в пользу однообразия исходной для них органики. Вместе с тем отмечаются очень низкие цифры фенолов: 1,2—3,9%. Напомним, что в дегтях из гумусовых бурых углей масса фенолов составляет 25—50% дегтя, тогда как в дегтях чисто сапропелевых образований фенолы отсутствуют; кислые компоненты сапропелевого дегтя состоят из одних жирных кислот и их производных.

Судя по данным табл. 60, содержание гумусовых компонентов в исходной органике фаменских и живетских пород было

Степень битуминизации девонских пород Урала, в %

Породы	Органич. вещества	От органич. вещества			Элементарный состав битума А				
		Битум А	Масла	Углево- дороды (условно)	С	Н	S	N	О
Живетские породы									
Горючий сланец	18,95	6,0	2,34	1,15	83,53	8,74	1,10	1,15	5,8
Известняки	0,50	6,8	2,17	1,09	84,77	10,5	1,47	3,25	
Рассеянные битумы	1	3	1	0,7					

Таблица 59

Характеристика битуминозности девонских пород Урала

Породы и их местонахождение	На органическое вещество, в %		
	Битум А	Масла	Углеводороды
Фаменские горючие сланцы	4,22	0,84	0,42
Верхнефранский доманик Кизеловского района	6,9	(выветр.) 1,98	1,0
Доманик нижнефранский южноуральский	19,38	2,76	1,40
Живетские породы (известняки) Кизеловского района	6,8	(выветр.) 2,17	1,09

Исключительный интерес представляет сравнение битуминозности нижнефранских отложений Второго Баку с битуминозностью синхроничных пород более западных районов Русской платформы. К сожалению, в нашем распоряжении имеется весьма ограниченный материал всего по единственному району — Калужскому поднятию, в котором было проанализировано пять образцов семилукского горизонта. Результаты приведены в табл. 61.

Из цифр видно, что первый образец глинисто-углистого известняка, обогащенный органическим веществом, отличается низкой битуминозностью, много ниже рассеянной битуминозности, тогда как остальные четыре образца глинистых известняков, очень бедных органической массой, наоборот, показывают битуминозность, в 2,5—3,5 раза превышающую рассеянную. По степени битуминизации органической массы эти породы стоят на том же уровне, что мергельные и глинисто-известковые фации западноуральского разреза. Обращает на себя внимание групповой состав битумов, в которых много масел (среднее 28,84%) и смол и очень мало асфальтенов. Этот групповой состав лишь очень мало отличается от группового состава рассеянных битумов, даваемого В. А. Успенским: масла — 32,94%, смолы — 56,15%, асфальтены — 10,08%. Хотя элементарные анализы и отсутствуют, групповой состав семилукских битумов Калужского поднятия свидетельствует о значительной их восстановленности.

Суммируя все вышеизложенное, можно считать установленными следующие факты.

Таблица 60

Результаты полукоксования в реторте Фишера, в % на органическую массу

Породы	Вода	Деготь	Полу- кокс	Газ+ потери	Анализ дегтя								
					Вещество, раств. в битуме	Основа- ния	Нераств. остаток	Карбон. кисл.	Фенолы	Нераств. остаток	Масла	Смолы силик.	Асфаль- тены
Живетский горючий сланец .	15,2	32,0	37,4	15,2	1,8	2,6	1,2	0,5	1,2	0,4	49,2	36,0	3,2
Фаменский горючий сланец .	37,2	28,0	11,5	23,3	1,7	2,3	1,7	0,6	3,9	0,3	36,2	39,7	2,8

Таблица 61

Битуминозность семилукских отложений Калужского поднятия, в %

Породы	Содержа- ние органич. вещества	Битум А на породу	Хлороформенный экстракт на битум			На органическое вещество		
			Масла	Смолы	Асфаль- тены	Битум А	Масла	Углево- дороды
Глинистый (углистый) известняк, глуб. 427—433 м	4,79	0,031	39,71	65,69	0,0	0,65	0,26	0,13
Глинистый известняк, глуб. 475—480 м	0,46	0,034	62,58	35,71	0,0	7,4	4,63	2,3
То же, глуб. 480—490 м	0,21	0,018	20,30	71,05	8,03	8,6	1,75	0,87
То же, темносерый, глуб. 490—498 м	0,19	0,022	24,49	72,17	2,35	11,5	2,88	1,4
То же, черный, глуб. 490—498 м	0,71	0,069	8,01	82,04	10,01	9,7	0,78	0,34
Среднее	0,4	0,036	28,84	65,24	5,10	9,3	2,49	1,25
Рассеянные битумы (по В. А. Успенскому)	1	0,01	32,94	56,15	10,08	3,0	1,0	0,7

1. Среди девонских пород Урала и Русской платформы наряду с такими, которые характеризуются битуминозностью обычного рассеянного типа (дашийские породы), имеется несколько горизонтов — живетский, нижнефранский, верхнефранский, фаменский, которые отличаются явно повышенной битуминозностью, превосходящей обычную в 2—10 раз.

2. Наиболее высокой битуминозностью среди этих горизонтов отличается нижнефранский доманик, средняя битуминозность которого десятикратно превосходит рассеянную. Одновременно он отличается максимальной мощностью (20—140 м) и максимальной площадью распространения. Последняя имеет в ширину около 700 км, в длину заведомо свыше 1200 км. Таким образом, в нижнефранском доманиковом горизонте мы имеем дело с наибольшим на Русской платформе скоплением органического вещества высокой битуминозности и одним из наибольших в мире вообще.

3. Повышение битуминозности пород (в % битума А, масел и углеводородов на органическое вещество) не связано с общим возрастанием последнего в породах: например, горючие сланцы фаменского и живетского ярусов с высоким содержанием $C_{орг}$ отличаются низкой битуминозностью, равной битуминозности глинистых известняков с низким $C_{орг}$.

4. Насколько можно судить по имеющемуся очень ограниченному материалу, изменение степени битуминозности однородных петрографически пород, в % битума А, масел и углеводородов на органическое вещество, лишь в слабой степени сказывается на общей восстановленности битума А, т. е. на его элементарном составе. Очень близкую степень восстановленности (т. е. близкий элементарный состав) показывают породы с существенно различной общей битуминозностью, как, например, второбакинский доманик и верхнефранский доманик Кизеловского района (табл. 55).

Все эти закономерности существенно дополняют данные о распределении битумов между разными типами осадочных пород, изложенные в предыдущем, и в целом дают широкую картину регионального битумообразования в породах геологического прошлого.

5. О геохимическом типе нижнефранских битумов и об их отношении к генерации девонской нефти

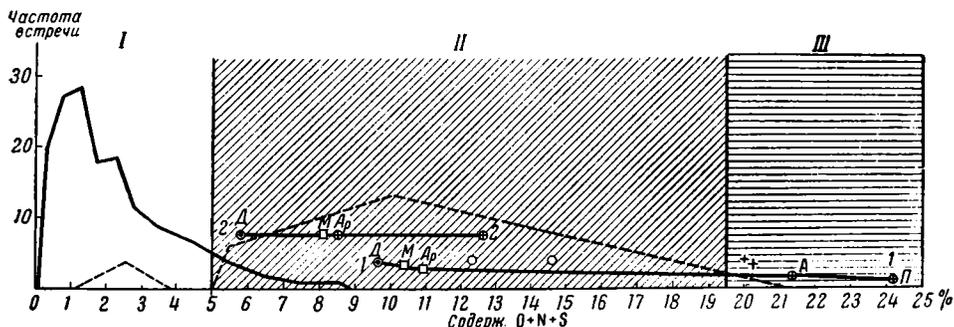
Поскольку в разрезе нижнефранских пород Второго Баку наряду с первичными имеются и вторичные битумы в виде нефтей, естественно поставить вопрос о генетических взаимоотношениях между ними.

Для решения его необходимо предварительно выяснить, к какому геохимическому типу относятся первичные битумы нижнефранских пород — нефтяному или же угольно-сапропелевому?

Этот вопрос требует подробного и всестороннего сравнения свойств нижнефранских битумов, с одной стороны, с нефтью и битумами нефтяного ряда вообще, с другой — с битумами углей и сапропелевых образований. К сожалению, приходится констатировать, что если для первой половины задачи — сравнения с нефтью и битумами нефтяного ряда — имеется богатый и хорошо проработанный материал, то для второй половины — сравнения с битумами угольно-сапропелевыми — данных пока очень мало и они недостаточно определены. То, что заведомо не подходит под признаки нефтяного ряда, приходится в известной мере условно зачислять в угольно-сапропелевую группу. Но даже и с такими оговорками само сравнение представляет большой интерес.

Сравнение начнем, как и раньше, с элементарного анализа сопоставляемых битумов.

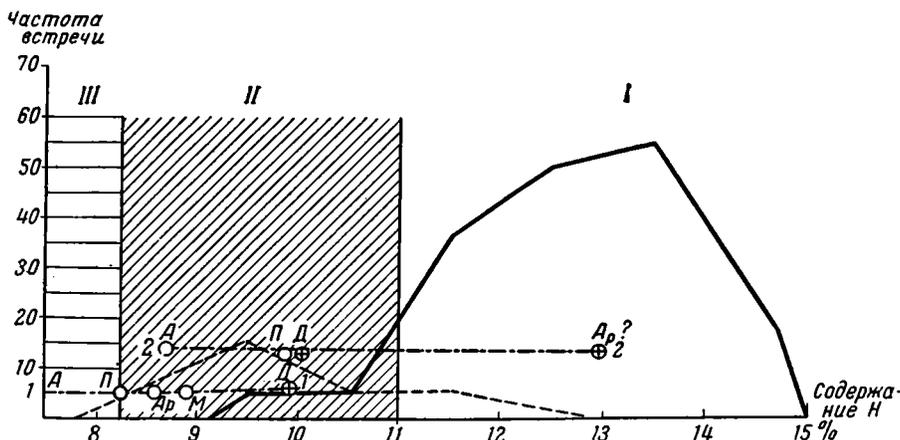
Как известно, нефть содержит в среднем 85% углерода, 13—14% водорода и 1—2% азота, серы и кислорода. Но в частных случаях от этих средних величин могут наблюдаться значительные отклонения. В настоящее время, благодаря большому числу элементарных анализов



Фиг. 14. Распределение O+N+S в нефтях и асфальтах.

I — поле нефтей; II — поле асфальтов; III — поле битумов углей и илов.
 — кривая нефтей; - - - кривая асфальтов; 1-1 — анализы полно извлеченного битума;
 2-2 — анализы частично извлеченного битума.
 о — бурые угли и богхеды; + торф и илы; А — алевролиты пашийские; П — мергели подломаниковские; Д — мергели доманиковские; М — мергели пашийские; Ар — аргиллиты пашийские.

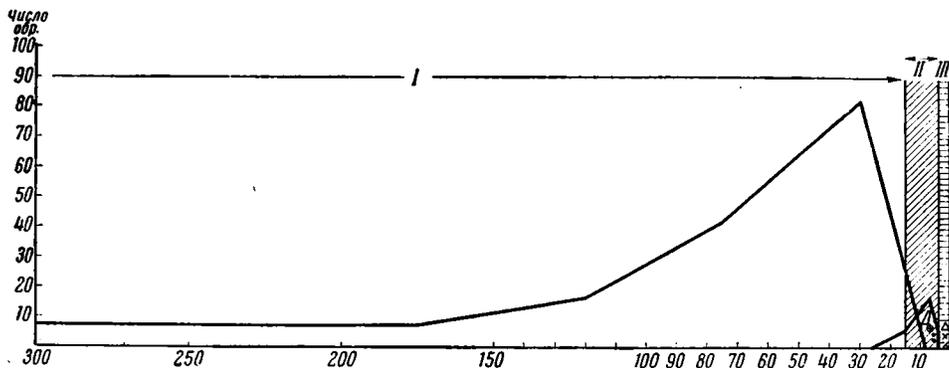
нефтей, сведенных недавно А. Ф. Добрянским (1948), можно составить себе представление о частоте встречаемости отдельных значений тех или



Фиг. 15. Распределение водорода в нефтях и асфальтах.

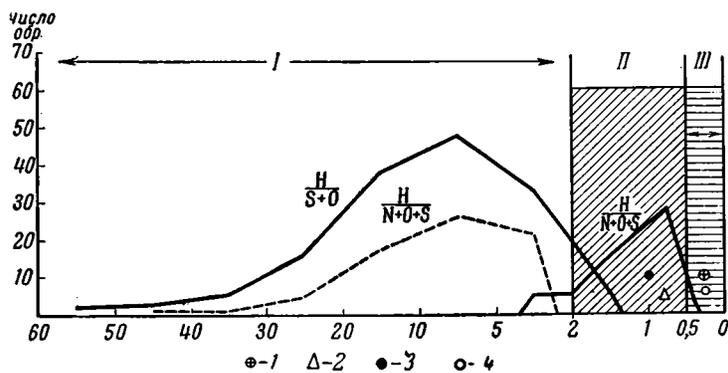
Условн. обознач. см. фиг. 14.

иных компонентов нефти и, в частности, о распределении величин водорода и группы O+S+N, как наиболее существенных частей нефти. На фиг. 14 и 15 даны кривые распределения названных компонентов, а на фиг. 16, 17, 18 — кривые распределения для коэффициентов $\frac{C}{O+N+S}$, $\frac{H}{O+S}$ и $\frac{H}{O+S+N}$, а также C/H. Все диаграммы построены относительно: по оси абсцисс отложены классы, на которые разбиты значения каждого изучаемого признака, а по оси ординат — частота встреч каждого класса. Из рассмотрения кривых следует, что в группе N+O+S больше всего



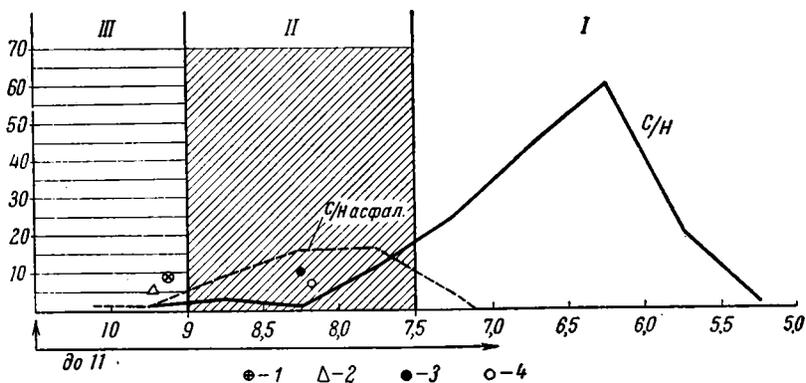
Фиг. 16. Кривые распределения коэффициентов $\frac{C}{N+O+S}$ в нефтях и асфальтах.

II — битумы доманниковые; Δ — битумы поддоманниковые; : — битумы пашийских аргиллитов и мергелей; \times — битумы пашийских алевролитов.



Фиг. 17. Кривые распределения коэффициентов $\frac{H}{S+O}$ и $\frac{H}{N+O+S}$ у нефтей и асфальтов.

1 — битум А алевролитов пашийской свиты; 2 — битумы пашийских аргиллитов и мергелей; 3 — битум А доманника; 4 — битум поддоманика.



Фиг. 18. Кривые распределения коэффициентов C/N у асфальтов и нефтей.
Услови. обознач. см. фиг. 17.

распространены значения 0,5—1,0 и 1,0—1,5% с резким падением в обе стороны. Водородный максимум частот лежит между 13—14%; у коэффициента $\frac{C}{N+O+S}$ — между 20—50%; у коэффициентов $\frac{H}{N+S+O}$ (и $\frac{H}{O+S}$) — между 5 и 10%; у коэффициента C/H — между 6 и 6,5%. Характерно при этом, что все кривые распределения частот у нефти резко асимметричны: падение от максимума в сторону наименьших величин каждого компонента очень резкое, в сторону наибольших величин тех же компонентов — гораздо более плавное. Вместе с тем общий диапазон колебаний величин каждого компонента очень неодинаков, у водорода очень мал, у $O+S+N$ гораздо больше и т. д.

В целях сравнения на те же 5 диаграмм нанесены показатели, касающиеся асфальтов, по материалам, собранным А. Ф. Добрянским. К сожалению, общее число использованных анализов в данном случае значительно уступает числу анализов по нефти (35 против 169). Тем не менее, и для асфальтов получаются обычно хорошо выраженные кривые, то очень короткие, с малым диапазоном колебания величин, то очень широкие — раздвинутые, указывающие на большую изменчивость этих величин. Для нас, однако, наиболее существенны не эти особенности кривых асфальтов, а то, что их максимумы во всех случаях весьма четко отделены от максимумов на кривых для нефтей. На крыльях, в областях редко встречающихся значений, кривые распределения у нефтей и асфальтов частично перекрывают друг друга, что и естественно; но это перекрытие не мешает довольно четкому разграничению поля нефтяного (на всех диаграммах обозначенного цифрой I) от поля асфальтового (на всех диаграммах показанного цифрой II и заштрихованного косыми штрихами). Как легко убедится читатель, границы между этими полями можно сдвигать лишь весьма незначительно. Сложнее обстоит дело с другой (противоположной) границей асфальтового поля, отделяющей его от поля битумов угольно-сапропелевого типа (III и горизонтальные штрихи). Ввиду очень малого числа анализов битумов этого последнего типа, указанная граница, конечно, более условна. Однако более близкое рассмотрение графиков показывает, что и в данном случае передвижка границы может быть небольшой.

Итак, на наших диаграммах частот распределения компонентов элементарного состава вырисовываются три поля: нефтяных битумов, асфальтовых битумов и угольно-сапропелевых битумов.

Для выяснения геохимического типа первичных битумов нижнефранских пород Второго Баку, на все диаграммы нанесены условными знаками соответствующие показатели для этих битумов, причем на первых двух диаграммах (по $O+N+S$ и по водороду) показатели взяты как на полно извлеченный битум (линия 1—1), так и на частично извлеченный битум (линия 2—2). Рассмотрение того, как расположились показатели нижнефранских битумов, вскрывает четыре чрезвычайно важных факта. 1. За единственным (и, вероятно, случайным) исключением, ни на одной из диаграмм показатели нижнефранских битумов не легли в нефтяное поле; стало быть, первичные битумы нижнефранских пород не являются нефтью. 2. Если оперировать полно извлеченным битумом, то показатели доманикового битума и битума пашийских мергелей попадают в поле асфальтов, тогда как показатели битума пашийских алевролитов и поддоманиковых мергелей находятся в поле угольно-сапропелевого битума. Единственной диаграммой из пяти, смазывающей такое распределение, является диаграмма C/H . Нужно иметь в виду, однако, что как раз на этой диаграмме разделение полей асфальтового и угольно-сапропелевого битума наиболее трудно и условно, ибо поля эти в данном случае — при имеющемся фактическом материале — практически

Элементарный состав нефтяных битумов и битума А доминиковой свиты, в %

Характер битума	Содержание масел, в % (предельные значения)	Число анализов	Элементарный состав нефтяных битумов					C/H	H N+O+S	Элементарный состав доминикового битума А (4 обр.)					C/H	H N+S+O
			С	Н	Н	С	О			С	Н	Н	С	О		
Малосернистые битумы ($S < 2,5\%$)	76,45—96,11	10	85,96	12,61	0,15	0,16	1,12	6,71	10,2	—	—	—	—	—	—	—
	44,42—76,45	10	84,61	11,93	0,42	0,49	2,55	7,09	3,4	—	—	—	—	—	—	
	29,16—43,80	10	82,78	11,26	0,47	0,45	5,04	7,35	2,0	—	—	—	—	—	—	
	19,72—28,27	10	82,25	10,89	0,63	0,76	5,47	7,54	1,6	84,20*	10,02*	5,78*			8,40*	—
	4,06—19,43	10	80,53	10,15	1,15	0,35	7,82	7,84	1,1	80,79	9,82	9,39			8,23	1,0
Высокосернистые битумы ($S > 2,5\%$)	50,14—72,03	20	82,81	11,12	0,35	4,00	1,72	7,45	1,8	—	—	—	—	—	—	
	37,53—50,00	10	83,21	10,56	0,48	4,19	1,56	7,88	1,7	—	—	—	—	—	—	
	32,64—37,40	10	81,46	10,02	0,57	4,82	3,13	8,13	1,2	84,20*	10,02*	—	5,78*	—	8,40*	
	19,30—31,70	10	82,96	9,51	0,67	3,33	3,57	8,72	1,2	80,79	9,82	—	9,39	—	8,32	
	6,00—17,30	10	79,31	8,53	0,71	5,16	6,29	9,30	0,70	—	—	—	—	—	—	

* В частично извлеченном битуме (петролейно-бензольная вытяжка).

перекрывают друг друга. 3. В поле асфальтов полно извлеченный битум доманика всегда дальше сдвинут в сторону нефтяного поля сравнительно с битумом пашийских мергелей и аргиллитов. Это и естественно, если вспомнить, что битум доманиковый несколько более восстановлен, чем битум пашийских глинисто-карбонатных пород. 4. Если оперировать битумом, лишь частично извлеченным (в петролейно-эфирной + бензольной вытяжках), то битумы всех исследованных пород попадают (по O+N+S и по H) в асфальтовое поле, т. е. приобретают черты битумов нефтяного ряда.

Эти заключения, полученные путем графических сопоставлений, легко подтвердить и непосредственным сличением цифр.

В табл. 62 воспроизведены средние показатели состава нефтяных битумов во всем интервале их от нефтей до асфальтов включительно, и для сравнения вписан состав битума А. Основной материал этой таблицы собран В. А. Успенским с сотр. (1951) и базируется на анализах 110 образцов битумов, происходящих из разных мест. В табл. 63 сопоставлены данные о битумах сапропелево-угольного типа, заимствованные у О. А. Радченко (1951), и к ним вписан состав битума А пашийской и поддоманиковой свит.

Поскольку у нас нет отдельных определений O и S, образцы доманика вставлены в ряд как малосернистых, так и высокосернистых битумов. При этом в обоих рядах доманиковый битум без труда находит весьма близких аналогов, так что асфальтовый характер этого битума доказывается совершенно безупречно.

Таблица 63

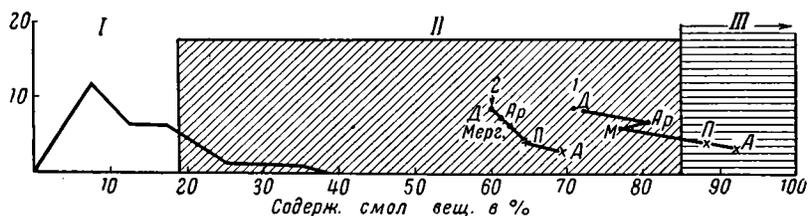
Состав угольно-сапропелевых битумов и битума А пашийских и поддоманиковых пород в %

Битумы	Выход битума А	Элементарный состав битума А			C/H	H N+O+S	C N+O+S
		C	H	O+N+S			
Из торфа	13	70,36	9,64	20,00	7,3	0,48	3,52
Из бурых углей	3,2	77,25	8,29	14,46	9,3	0,57	5,3
Из алевролитов пашийской свиты .	3,00	69,87	7,53	22,60	9,3	0,35	3,2
Из мергелей поддоманиковой свиты	12,39	67,67	8,28	24,05	8,11	0,34	2,8
Из илов	2,4	69,23	10,09	20,68	6,9	0,5	3,3
Из богхедов	6,2	77,69	9,63	12,68	8,1	0,8	6,1

Из табл. 63 видно, что битум пашийский столь же удобно входит в группу угольно-сапропелевую, причем по типу тяготеет именно к современным илам и торфам, органическое вещество которых содержит большую долю остатков высшей растительности. Если вспомнить обилие в пашийских алевролитах растительного мусора, — обрывки выспих растений, — то окажется, что такое сходство не случайно; химическая природа пашийского битума А находится в соответствии с морфологическим типом органического вещества, заключенного в растительных остатках. В питании поддоманиковых осадков органическим материалом снос последнего с суши, как указывалось выше, также, видимо, играл очень большую роль.

К аналогичным результатам приводит и сравнение группового состава нижнефранских битумов с нефтяными, асфальтовыми и угольно-сапропелевыми битумами. На фиг. 19 дана кривая распределения смолистости нефтей, построенная так же, как и все предыдущие диаграммы. Наиболее

часто встречается смолистость между 5 и 10% от веса нефти, но в крайних единичных случаях она достигает величины 38%. К сожалению, для асфальтов такой диаграммы распределения построить не удалось, но по данным В. А. Успенского и О. А. Радченко намечено поле, в которое попадает смолистость киров, мальт и асфальтов вообще. Оно начинается величиной около 18% и кончается у значений смолистости около 85%, обладая очень большой амплитудой. Остальное — до 100% — условно выделено как поле смолистости сапропелево-угольных битумов, что отвечает, например, данным А. И. Горской по битумам современных осадков (1950). На полученную таким образом диаграмму смолистости нанесены данные по нижнефранским битумам, опять-таки отдельно для полно и частично извлеченного битума. В первом случае (кривая 1—1) битум доманика, пашийских аргиллитов и мергелей попадает полностью в поле асфальтов, битум же поддоманиковых мергелей и пашийских алевролитов — в поле угольно-сапропелевых битумов. Во втором случае (частичное извлечение, кривая 2—2) все битумы попадают в асфальтовое поле.



Фиг. 19. Смолистость нефтей и асфальтов. Градуировка ординаты относится только к кривой нефтей.

Д — доманик; П — поддоманик; М — мергели пашийские; Ар — аргиллиты пашийские; А — алевролиты пашийские.

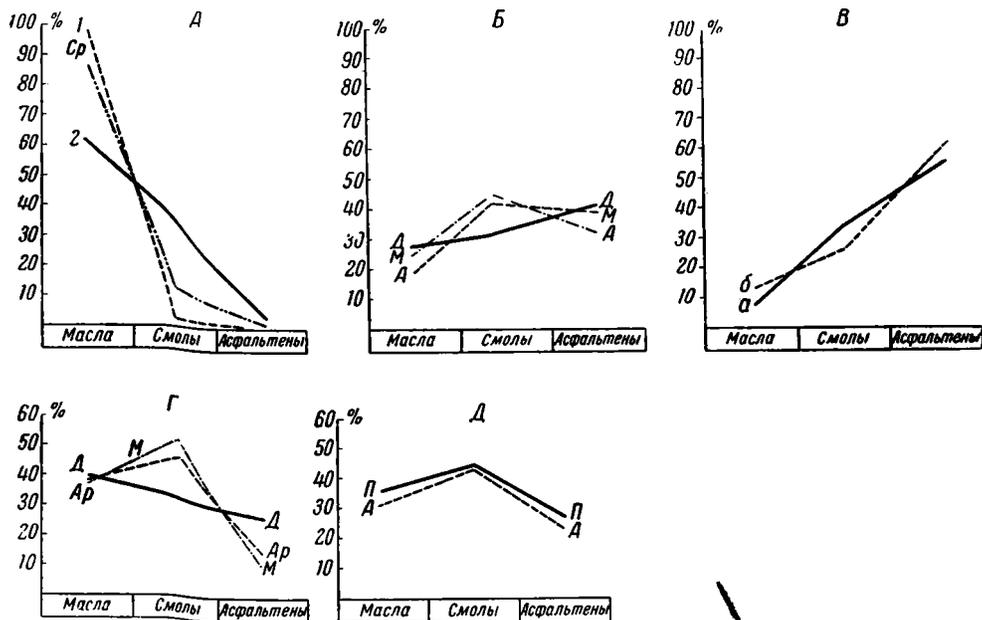
Интересно, что в обеих кривых порядок расстановки битумов полностью сохраняется и что доманик дальше всех других продвинулся в нефтяном направлении. Соотношение кривых 1—1 и 2—2 таково, как будто вторая из них, оставаясь примерно параллельной первой, заметно сдвинулась влево, в сторону нефтяного поля.

На диаграммах (фиг. 20) сопоставлены групповые составы нефти и нижнефранских первичных битумов А при полном и частичном извлечении. Как видим, групповая характеристика нефти, с одной стороны, поддоманиковых мергелей и пашийских алевролитов, с другой — прямо противоположны. Нефть отличается избытком масляной фракции при ничтожном содержании асфальтенов, битумы же пашийских алевролитов и поддоманика — при полном их извлечении — обладают очень небольшой масляной фракцией и огромным количеством асфальтенов. Битумы А доманика и пашийских мергелей и аргиллитов в этом случае занимают как бы промежуточное положение между нефтями и алевролитово-поддоманиковыми битумами. Левый конец кривых (масляная фракция) у них приподнят, правый (асфальтены) — опущен; вся картина такова, как будто кривые алевролитов и поддоманика, начав движение по часовой стрелке около своих средних точек, несколько повернувшись, застыли в некотором промежуточном положении, уйдя от начальной ситуации и еще не дойдя до положения кривых на графике нефти. При оперировании частично извлеченным битумом разница в групповом составе всех нижнефранских битумов сглаживается, о чем уже говорилось в своем месте, и все они приобретают характер битума асфальтов.

Для полноты картины в табл. 64 приведены также анализы киров-мальт и асфальтов (по В. А. Успенскому с сотр.), с которыми сопоставлены ана-

лизы доманикового битума А при полном и частичном его извлечении. Данные по битумам А пашийских мергелей и аргиллитов опущены, поскольку они сходны с данными по домануку.

Итак, битумы А нижнефранских отложений, полностью извлекаемые из пород, неодинаковы по своему геохимическому типу. Все они по сумме признаков не являются нефтью. Но битумы доманиковых и пашийских мергелей и аргиллитов все же относятся, несомненно, к нефтяному ряду, занимая в нем место среди асфальтовых битумов. Битумы же пашийских алевролитов и поддоманика должны быть отнесены к угольно-сапропеле-



Фиг. 20. Групповой состав нефтей и битумов нижнефранских пород.

А — нефти (советские), по Добрянскому; Б — битум А доманика (полное извлечение); В — битум А пашийской и поддоманиковой свит (полное извлечение); Г и Д — битумы А в петролейно-эфирной + бензольной вытяжках.

1 — месторождение Искине; 2 — месторождение Уч-Кызыл.
а — алевролиты пашийские; б — глины и мергели поддоманиковые; Д — Д — мергели доманиковые; М — М — мергели пашийские; Ар — Ар — аргиллиты пашийские; П — П — мергели поддоманиковые; А — А — алевролиты пашийские.

вому типу. В настоящее время асфальты рассматриваются как гетерогенное образование: часть их представляет собою чисто вторичные тела, возникшие за счет окисления нефтей, часть же — первичное вещество, битум нефтяного типа, по тем или иным причинам недоразвившийся в настоящую нефть. Понятно, что когда мы относим доманиковый битум (и его аналоги в пашийских мергелях и аргиллитах) к асфальтовому типу нефтяного ряда, мы имеем в виду аналогию именно с первичными асфальтами.

Несколько иначе обстоит дело с частично извлекаемыми битумами.

Сопоставляя их друг с другом (табл. 27, 28), мы отмечали уже выше, что по мере уменьшения числа растворителей и выключения наиболее сильно действующих из них в битумах происходят весьма характерные изменения: 1) общее количество битума резко убывает, особенно в случае применения петролейного эфира; 2) битумы из пород разного петрографического типа становятся все более сходными друг с другом; 3) общая восстановленность битумов растет. Особенно сходной во всех типах пород

Групповой состав нефтяных битумов и битума А доманиковой свиты, в %

Характер битума	Содержание масел, в % (предельные значения)	Число анализов	Групповой состав нефтяных битумов			Содержание смолистых компонентов	Групповой состав доманикового битума А			
			Масла	Смолы	Асфальтены		Масла	Смолы	Асфальтены	Содержание смолистых компонентов
Малосернистые нефти ($S < 2,5\%$)	76,45—96,11	10	86,66	17,95	0,82	18,77	—	—	—	—
	44,42—76,95	10	61,22	30,24	6,74	36,98	—	—	—	—
	26,19—43,80	10	34,71	40,62	22,30	62,92	39,44*	33,38*	27,26*	60,64*
	19,72—28,27	10	23,94	30,94	44,26	75,10	27,69	30,69	41,62	72,31
	4,06—19,43	10	10,83	25,92	59,19	85,11	—	—	—	—
Высокосернистые нефти ($S > 2,5\%$)	50,14—72,03	20	60,62	27,40	10,68	38,08	—	—	—	—
	37,53—50,00	10	43,23	40,58	16,68	57,26	—	—	—	—
	32,36—37,40	10	35,49	34,84	26,15	61,02	39,44*	33,38*	27,26*	60,64*
	19,30—31,75	10	26,54	47,88	27,88	74,25	27,69	30,69	41,62	72,31
	6,00—17,30	10	10,03	22,51	64,56	87,07	—	—	—	—

* Частично извлеченный битум (в петролейно-бензольной вытяжке).

и вместе с тем особенно восстановленной оказывается масляная фракция битума А, которую на 46—56% составляют углеводороды.

На наших геохимических диаграммах (фиг. 16—18) частично извлекаемый из пород битум, в отличие от полно извлекаемого, лежит уже целиком в асфальтовом поле (кривая 2—2). Характерно при этом, что расстановка битумов разных пород на кривой 2—2 нередко полностью воспроизводит расстановку их на кривой 1—1 и, в частности, битум доманиковых мергелей всегда ближе других подходит к собственно нефтяному полю. Иначе говоря, по мере выключения наиболее активных растворителей, извлекаемые битумы на нашей геохимической диаграмме перемещаются влево, сохраняя в общем взаимную расстановку друг относительно друга; при этом все без исключения частично экстрагируемые битумы приобретают черты битумов нефтяного ряда, а именно битумов асфальтовых; происходит как бы унификация геохимического типа битумов, выявляющаяся тем сильнее, чем менее активный растворитель применяется для их экстракции.

Еще более интересная ситуация получается с масляной фракцией. Она не только становится совершенно сходной (однообразной) по элементарному и групповому составу (46—54% углеводородов, 0—2% неуглеводородных элементов), но и помещается на наших диаграммах уже в собственно нефтяном поле. Иначе говоря, масляная фракция, рассеянная в нижнефранских породах, это уже не просто битум нефтяного ряда, а своеобразное собственно нефтяное вещество, одна из модификаций нефти, рассеянная в породах.

В целом получается весьма интересная ситуация. Геохимический тип битумов А, полно извлекаемых из нижнефранских пород, варьирует: у доманиковых и пашийских мергелей и аргиллитов он нефтяного ряда — асфальтовый, у пашийских алевролитов и поддоманика он угольно-сапропелевого типа. Но в основной массе этих геохимически разнотипных битумов растворено в небольших количествах однообразное во всех случаях собственно «нефтяное вещество» — масла, наполовину образованные углеводородами и представляющие по существу одну из модификаций нефти, рассеянной в породе, или нечто к ней весьма близкое. Чем ярче выявлена принадлежность битума А как целого к нефтяному — асфальтовому — ряду, тем большую массу составляет растворенная в нем масляная («нефтяная») фракция; у доманика она больше, чем у пашийских мергелей, у последних больше, чем у алевролитов и поддоманика. Возможно, что общий геохимический характер битума А как целого сказывается и на качественной характеристике масляной фракции, то приближая ее к нефти, то удаляя от последней, но при существующей методике исследования открыть такого рода взаимосвязь массы и геохимического типа битума А пока не представляется возможным. Можно полагать, однако, что видоизменения масляной фракции, растворенной в геохимически разных битумах А, касаются скорее деталей состава масел, чем принципиальных черт их, поскольку 50—60% масел образованы углеводородами.

Спрашивается, как же объясняются описанные соотношения масляной фракции с геохимическими типами битумов нижнефранских отложений?

Два обстоятельства подлежат здесь истолкованию: широкая распространенность масляной фракции во всех геохимических типах битумов и явное накопление ее в битумах асфальтового (нефтяного) ряда.

Повсеместность масляной фракции определяется, как нам кажется, тем, что уже в исходных растительных организмах в большей или меньшей степени представлены углеводороды, а также жиры, легко превращаемые в компоненты масляной фракции. Ядро последней образуют, следовательно, компоненты, присутствующие уже в клетках захороненной в осадке

биомассы и унаследованные от нее, конечно, с неизбежным их изменением в дальнейшей истории пород. Возможность такого унаследования в общей форме указывал в свое время В. И. Вернадский, в недавнее же время эта идея была широко развита и обоснована В. А. Успенским. Наши материалы, как нам кажется, подтверждают эти построения.

Но масляная фракция, конечно, лишь частично унаследована от живых организмов, т. е. перешла от них в осадок; другая часть ее сформировалась в самом осадке за счет радикальной переработки органических групп, входящих в протоплазму. При этом естественно, что в условиях более восстановительной среды, когда битум А в целом приобретал геохимический облик асфальтового битума (нефтяной ряд), масел генерировалось больше (доманик); в условиях же менее восстановительной обстановки, когда битум А в целом получал облик угольно-сапропелевого битума, масел формировалось мало (поддоманик, пашийские алевролиты).

Так, сочетание исходной органической массы осадков и процессов, протекающих в самом осадке, в условиях разной физико-химической среды, определяет как повсеместное распространение масляной фракции и ее однотипность, так и количественные колебания ее в разных породах, а также связь ее с геохимическим типом битума А как целого.

6. К вопросу о генезисе девонской нефти Русской платформы

При обсуждении проблемы происхождения девонской нефти Русской платформы необходимо исходить из следующих основных положений, установленных в предыдущем. 1) Между нефтями вообще, в том числе девонской нефтью Русской платформы, и первичными битумами нижнефранских пород существует ясный разрыв в свойствах: промежуточные образования, которые позволили бы связать нефть и первичные битумы в непрерывную цепь, — отсутствуют. Этот разрыв в свойствах естественен и неизбежен и указывает на то, что наиболее подвижные битумы, слагающие нефть, достаточно полно отделились в ходе эпигенеза от основной массы битумов девонских пород, а также подверглись после отделения дальнейшим преобразованиям несколько иного типа, сравнительно с оставшейся в породах битумной массой. 2) При сопоставлении нефтей с первичными битумами нижнефранских пород наибольшее сходство в элементарном и групповом составе обнаруживается у нефти и масляной фракции битумов. На это указывают богатство масел углеводородами, бедность неуглеводородными компонентами, наконец, полужидкая консистенция масел. Поэтому в дальнейшем при отыскании пород-генераторов нефти следует особое внимание обращать на изучение и сравнительный анализ именно масляной фракции. 3) Несмотря на четкие различия в общем геохимическом характере битума в целом, извлекаемого из девонских пород серий растворителей, масляная фракция в них, напротив, оказывается весьма сходной и практически неотличимой ни по элементарному анализу, ни по групповому составу (% углеводородов и % кислородно-азотно-сернистых соединений). Как уже указывалось выше, применение более тонких методов исследования, аналогичных методам изучения нефти, вероятно, позволит в дальнейшем более основательно подойти к вопросу о сходствах и различиях состава масел из разных девонских пород. Но при имеющихся данных об их элементарном составе и свойствах масел трудно рассчитывать на то, что эти различия будут коренными; скорее они окажутся отличиями в количественных отношениях внутри близких групп индивидуализированных органических соединений (углеводородов, ангидридов, кислот, эфиров и др.).

Из сказанного следует, что при современном состоянии знаний о девонских битумах (и органическом веществе вообще) генераторами девон-

ской нефти принципиально могли быть все типы изученных раннефранских пород, начиная с алевролитов и кончая карбонатными породами. Специфических нефтеобразующих фаций, качественно отличных от других, не образующих нефти, в нижнефранское (и даже шире — в девонское) время не существовало. Все типы раннефранских отложений могли принимать то или иное участие в формировании нефтяных залежей и различались в этом отношении не качественно, а лишь количественно, — долей участия в генерации нефти.

Обращаясь к этой количественной стороне проблемы, нужно сказать, что возможности участия в формировании нефтяных месторождений разных типов нижнефранских пород и разных стратиграфических горизонтов определяются, с одной стороны, запасами битумов (в том числе и нефтяных) в породах и в горизонтах, с другой — возможностями миграции их в коллекторы.

В табл. 65 сведены данные об абсолютных массах (в кг) битумов А, масел и углеводородов в каждой тонне доманиковых, поддоманиковых и пашийских мергелей и алевролитов, а в табл. 66 — такого же рода данные для доманикового, поддоманикового и пашийского горизонтов в целом.

Таблица 65

Количество битума А, масляной фракции и углеводородов в доманиковой, поддоманиковой и пашийской толщах (при полном извлечении битума)

Породы	Сорг в % на породу	Битума А	Масел	Углеводородов	Битума А	Масел	Углеводородов
Доманиковые мергели	2,14	35	9,80	5,48	7,49	2,10	1,18
Поддоманиковые мергели	0,75	12,39	1,42	0,74	0,93	0,10	0,046
Пашийские мергели	1,95	13,02	3,07	1,41	2,53	0,60	0,276
Пашийские аргиллиты	0,63	6,39	1,32	0,60	0,40	0,083	0,038
Пашийские алевролиты	0,40	10,76	0,95	0,43	0,43	0,038	0,017

Совершенно очевидно, что среди пашийских пород потенциальные возможности отдачи нефтяных битумов резко возрастают при переходе от алевролитов к аргиллитам и особенно к мергелям. Глинисто-мергельные (вообще карбонатные) фации в пашийском горизонте были наиболее мощными потенциальными нефтеобразователями, считая на тонну породы. С другой стороны, потенциальные возможности битумо- (нефте-) отдачи у разных стратиграфических горизонтов также резко неодинаковы.

Из табл. 66 с полной ясностью видно, насколько большие массы первичных битумов нефтяного типа сконцентрированы в доманиковом горизонте сравнительно с пашийским. Доманиковый горизонт — это как бы огромный резервуар битумов нефтяного типа, который мог, конечно, выделять колоссальные количества подвижных легких фракций в коллекторы, если они находились рядом с ним, так сказать, под боком.

Однако действительная роль того или иного стратиграфического горизонта в нефтеобразовании определяется, как указывалось, не только реальными запасами исходных битумов, но также — и может быть в первую очередь — возможностями отдачи их в коллекторы. С этой точки зрения условия для битумов доманика и для битумов мергелей и глин пашийской свиты резко неодинаковы. Доманиковый горизонт отделен от песчаных коллекторов мощной (25—140 м) толщей мергелей

Т а б л и ц а 66

Среднее количество (в кг) битума А, масел и углеводов во всем разрезе доманикового, поддоманикового и пашийского горизонтов

Горизонты	Западная половина (Боровна, Туман)				Восточная половина (Крым-Сарай — Каргалы)			
	Сорг	Битум А	Масла	Угле- водо- роды	Сорг	Битум А	Мас- ла	Угле- водо- роды
Доманиковый горизонт	8220	2880	806	451	2080	728	204	114
Поддоманиковый горизонт	2020	250	27,7	15,5	450	56	6,17	2,8
Пашийский горизонт	1300	130	19,5	9,0	810	81	12	5,5
Отношение Сорг, битума А, масел и углеводов доманика к тем же показателям в пашийском горизонте	6,3	22	41	50	2,6	9	17	21

и глин поддоманикового горизонта, которая, несомненно, должна была сильно затруднить прохождение легких погонов через нее в направлении сверху вниз. Пашийские же мергели и аргиллиты, обладая гораздо меньшими общими запасами битумов, но располагая коллекторами в ближайшем соседстве, могли в итоге отдать этим коллекторам значительно большую массу легких погонов, чем доманиковые породы. К сожалению, подойти к надежному определению масс нефтяных битумов, отданных в коллекторы домаником и пашийской толщей, пока не представляется возможным за отсутствием как объективных признаков в составе девонской нефти, так и подходящих методов расчета. Все же отнюдь не исключено, что ввиду трудностей миграции битумов через мощную толщу глинистого поддоманика главным генератором девонской нефти была именно пашийская толща. Резкое различие поддоманикового битума А от доманикового, с одной стороны, и от битума глинисто-мергельных прослоев пашийской свиты, с другой — указывает, возможно, на то, что поддоманиковая толща была действительно битумонепроницаемым экраном.

Если все эти соображения верны, хотя бы в своей основе, то они указывают на настоятельную необходимость различать в настоящее время два типа толщ — битумообразующие и нефтеобразующие.

Битумообразующие толщи — это свиты тонкозернистых пород, глиен, мергелей и известняков, в некоторой степени обогащенные органическим веществом планктонного генезиса; они характеризуются резко восстановительной сероводородной средой в илах (но не в придонной воде) и потому генерируют в ходе диагенеза значительные массы битумов нефтяного типа, но неспособны, в силу подстилания и перекрытия тонкозернистыми битумонепроницаемыми породами, отдать нефтяную фракцию битумов в коллекторы. В ряде случаев неспособность к отдаче битумов у этих толщ обуславливается их ранней литификацией, что особенно характерно для чисто карбонатных толщ. Битумообразующие толщи поэтому всегда интенсивно пахнут битумом, содержат нефть в кавернах и трещинах пород (и кровли), но в целом не являются нефтеносными, ибо нефть диффузно рассеяна в самой генерирующей ее толще и, так сказать, «не отдана», не отделена ею в коллекторы.

Нефтеобразующие толщи — это свиты, образованные часто переслаивающимися тонкозернистыми глинисто-мергельными породами, слегка обогащенными органическим веществом, с песчаными и алевроитовыми пачками, способными быть коллекторами. Тонкозернистые глинисто-

мергельные породы являются главными генераторами нефти, а песчаные коллекторы — вместителями нефтяных битумов, отдаваемых карбонатными фациями. Иначе говоря, нефтеобразующие толщи — это частный случай толщ битумообразующих, именно случай, когда они расслоены коллекторами. Именно этот последний признак и позволяет битумообразованию, как уже давно указывал И. М. Губкин, перерасти в нефтеобразование, превращает битумообразующие свиты в нефтеобразующие. Другим важным отличием нефтеобразующих толщ от битумообразующих является их поздняя литификация, что позволяет им при больших погружениях в зоне катагенеза дополнительно сильно уплотняться, отжимать воду и битумы. Поскольку чисто карбонатные породы литифицируются рано, они обычно не входят в нефтеобразующие.

В нижнефранских отложениях мы имеем дело, повидимому, с толщами обоего типа, причем типичной битумообразующей толщей с интенсивно развитой генерацией битумов нефтяного типа, но с рассеянным нахождением их, является доманик; нефтеобразующей же толщей, в которой нефтяной битум не только возникал, но и отделялся в коллекторы, является пашийская свита. Нельзя не отметить при этом, что нефтеобразующей в данном случае оказывается толща, менее богатая исходным органическим веществом сравнительно с битумообразующей.

Подводя итог геохимическому исследованию нижнефранских битумов, подчеркнем, что хотя оно и дало новый сравнительный материал для познания общих закономерностей битумообразования в осадочных породах, однако проблема генезиса девонской нефти Русской платформы все же остается доступной пока лишь гипотетическому решению. Для превращения гипотезы, изложенной выше, в достоверную генетическую схему современные средства геохимического изучения битумов оказываются недостаточными. Требуется коренное усовершенствование существующей методики анализа битумов. Для генетических исследований первичных (рассеянных) битумов в осадочных породах требуется анализ масляной фракции битумов, сходный с тем, какой употребляется при геохимическом изучении нефтей. Выделение индивидуальных органических соединений, их групп, количественный учет групп создадут такие возможности генетических сопоставлений, о которых мы сейчас смеем лишь мечтать. Но применение такой более тонкой химической методики к анализу масел упирается в возможности их массового извлечения из породы. Пора поэтому оставить примитивную, но единственно пока возможную в лабораториях, методику работы с малыми штучками пород; нужно начать обработку крупных масс, в частности с тем, чтобы поставить изучение масляной фракции в условия, хотя бы в первом приближении, сравнимые с изучением нефтей. Работа эта трудоемкая и дорогостоящая, но иного надежного пути генетического исследования рассеянных битумов в осадочных породах и их отношения к нефти пока, повидимому, нет.

Глава IV

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЖЕЛЕЗА, МАРГАНЦА, ФОСФОРА И МАЛЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В НИЖНЕФРАНСКИХ ОТЛОЖЕНИЯХ ВТОРОГО БАКУ

(Э. С. Залманзон и Н. М. Страхов)

1. Материал и методика исследования

Для геохимического изучения нижнефранских пород был отобран 91 образец. По стратиграфическим горизонтам и петрографическим типам пробы распределялись следующим образом: пашийская и поддоманиковая свиты — песчаников 7, алевролитов 17, аргиллитов 19, мергелей 12, гли-

нистых известняков 14, известняков и доломитов 9; доманиковая свита — аргиллитов 1, мергелей 6, глинистых известняков 3, известняков и доломитов 3.

При определении интересовавших нас элементов была применена следующая методика.

Разложение проб во всех случаях произведено плавиковой кислотой с доплавлением нерастворимого остатка с содой. При определении железа оно предварительно восстанавливалось в редукторе с металлическим висмутом (Бабко, 1937). Метод этот чрезвычайно прост и делает ненужной неприятную процедуру восстановления железа сероводородом или сулемой, причем по точности он не уступает сероводородному методу. Само определение велось объемным методом. Марганец определялся колориметрически после окисления его персульфатом; фосфор — весовым методом, по Вою, с двойным пересажением магниальной смесью. Все прочие анализированные элементы определены колориметрически.

Ванадий и хром определялись по методу Сенделла (Sandell, 1936) и А. П. Виноградова (1931) в водной вытяжке из содового сплава. Ванадий колориметрировался с фосфорно-вольфрамовой кислотой, хром — с дифенилкарбазидом. При анализе меди объединено несколько методов, известных в литературе: разложение производилось способом, принятым в лаборатории ИГН для анализа малых элементов, — плавиковой кислотой и последующим доплавлением нерастворимого остатка; выделение меди произведено сероводородом по методу А. В. Шахкельдиан (1929). Дальнейшее определение по этому методу требует при колориметрировании применения цианистого калия. Нами для колориметрии был применен ортолидин (Гуляева и Иткина, 1944), дающий яркие голубые тона. Метод более чувствителен, чем метод Шахкельдиана.

Никель колориметрировался с диметилглиоксидом. Выделение никеля и условия его окисления проведены по методике Л. А. Гуляевой (1945).

Кобальт определен пирофосфатно-родановым методом (Звенигородская, 1938).

Кроме того, для всех образцов были произведены спектральные анализы с полуколичественной оценкой содержания элементов. Результаты химических определений сведены в таблицах, приложенных к работе. Обсуждение их удобно начать с анализа данных по железу.

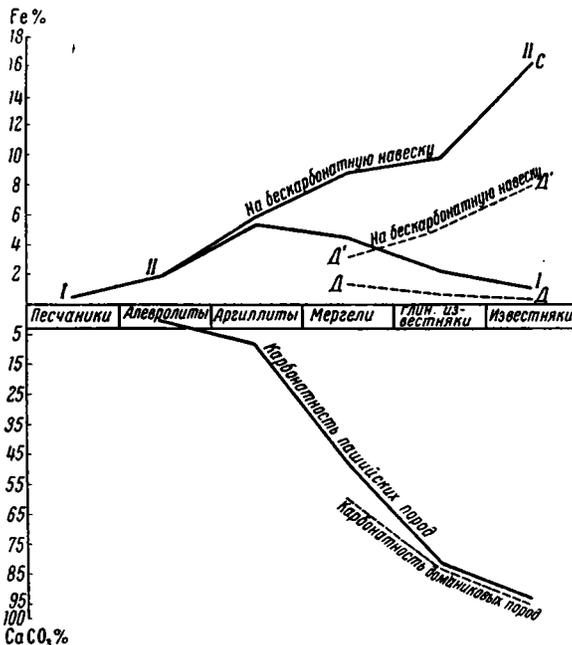
2. Распределение железа в нижнефранских отложениях Второго Баку

При изучении распределения железа в разрезах нижнефранских пород первое, что обращает на себя внимание, это ясная связь содержания его с петрографическим типом пород. Действительно, беря средние цифры в процентах на натуральную породу, получаем следующие соотношения (табл. 67).

Закономерность, проступающая в этих рядах цифр, очень ясна и заключается в следующем: 1) с уменьшением среднего диаметра частиц обломочного материала, т. е. при переходе от песков к алевролитам и аргиллитам, процентное содержание Fe резко растет и достигает максимума в аргиллитах; 2) у пород с пелитовым кластическим компонентом процентное содержание железа зависит от количества в породе примеси карбонатного материала и убывает с возрастанием последнего; 3) обогащение пород органическим веществом не оказывает никакого положительного воздействия на повышение содержания Fe в породах, — в данном случае действует даже обратно; вместе с тем органическое вещество не изменяет охарактеризованных закономерностей распределения железа в тонкозернистых породах и, вероятно, также и в более грубозернистых (фиг. 21).

**Распределение валового железа в нижнефранских породах
(в % на натур. породу)**

Породы	Песчаники (7 обр.)	Алевро- литы (17 обр.)	Аргил- литы (19 обр.)	Мергели (12 обр.)	Глини- стые известняки (14 обр.)	Извест- няки + доломиты (3 обр.)
Пашийские и поддомани- ковые породы с малым содержанием органиче- ского углерода (среднее содержание)	0,57	2,00	5,44	4,56	2,06	1,24
То же (пределы колебаний величин железа)	(0,31— 0,81)	(0,35— 3,08)	(1,70— 6,70)	(3,15— 6,23)	(0,97— 3,26)	(0,74— 1,92)
Доманиковые породы с большим содержанием органического углерода (среднее содержание) . .	—	—	—	(6 обр.) 1,28	(3 обр.) 0,79	(3 обр.) 0,37
То же (пределы колеба- ний величин железа) . .	—	—	—	(0,81— 1,79)	(0,64— 0,86)	(0,15— 0,50)



Фиг. 21. Распределение железа по типам нижнефранских пород Второго Баку.

I, II — пашийские породы; D—D' и D''—доманиковые породы.

Это ясно указывает, что привнос железа в осадки биогенным путем в бассейнах раннефранского века сколько-нибудь заметной роли не играл.

Существенно иначе выглядит распределение железа, если пересчитать его на бескарбонатную навеску, т. е. освободить от разбавляющего дей-

ствия карбонатной примеси; освобождения от органического углерода не производилось, поскольку даже в обогащенных им породах содержание его невелико и не оказывает заметного влияния на содержание Fe (табл. 68).

Таблица 68

Распределение валового железа на бескарбонатную навеску нижефранских пород, в %

Породы	Песчаники (7 обр.)	Алевро- литы (17 обр.)	Аргил- литы (19 обр.)	Мергели (12 обр.)	Глини- стые извест- няки (14 обр.)	Извест- няки + доломиты (3 обр.)
Нашийские и поддомани- ковые породы с малым содержанием органиче- ского углерода	0,57	2,02	5,90	8,89	9,87	16,18*
Доманиковые породы с большим содержанием органического углерода	—	—	—	3,17	4,65	7,94

* Образец с 30,67% в расчеты средних величин не вошел.

Получается, что в бескарбонатном материале содержание железа непрерывно растет, вначале (песчаники — аргиллиты) по мере измельчения среднего диаметра обломочных частиц, а затем — в пределах тонкозернистых фаций (аргиллиты — известняки) по мере удаления осадка от берега. Иными словами, при пересчете на обломочный материал центральные части водоемов оказываются наиболее обогащенными железом, и только сильное дополнительное разбавление их здесь карбонатным материалом маскирует это обстоятельство в натуральных породах.

В табл. 69 собраны данные по валовому железу в некоторых современных водоемах (в % на натуральный осадок) и по среднему содержанию

Таблица 69

Распределение железа по петрографическим типам осадков современных водоемов (в % на натур. осадок)

Бассейны	Пески	Крупные алевриты	Мелкие алевриты	Пелиты	Источники
Баренцово море . .	0,92	1,51	2,69	3,5	М. В. Кленова (1948)
Японское море . . .	2,45	3,29		3,36	
Оз. Байкал	3,09	3,33	4,66	4,88	Материал Отдела сравн. литологии ИГН
Оз. Балхаш	2,16	2,31	3,21	3,11	
Аральское море . .	0,72	1,87		3,11	С. В. Бруевич (1940) в 10%-ной вытяжке
Каспийское море . .	0,22	0,41		1,85	
Черное море	—	—	—	5,25	В фазеол. илу с 22% CaCO ₃
				4,74	В переходн. илу с 30,18% CaCO ₃
				3,57	В известков. илу с 58% CaCO ₃

Fe в осадочных породах вообще (по Кларку), а в табл. 70 величины железа даны в пересчете на бескарбонатную навеску¹. Из сравнения всех этих

Таблица 70

Распределение железа, валовое и относительное, по петрографическим типам осадков современных водоемов

(в % на вещество бескарбонатное и лишенное аутигенной SiO₂)

Бассейны	Содержание	Пески	Алевриты	Илы глинистые	Илы мергельные
Баренцово море	Валовое	0,92	2,10	3,50	—
	Относит.	1	2,3	3,8	—
Японское море	Валовое	2,52	3,58	3,95	—
	Относит.	1	1,4	1,6	—
Оз. Байкал	Валовое	3,09	4,85	5,47	—
	Относит.	1	1,57	1,77	—
Оз. Балхаш	Валовое	2,23	3,84	—	7,25
	Относит.	1	1,72	—	3,25
Аральское море	Валовое	0,75	2,35	—	4,13
	Относит.	1	3,1	—	5,5
Каспийское море	Валовое	0,45	0,87	—	3,07
	Относит.	1	1,9	—	6,8
Черное море	Валовое	—	—	7,5	15,4
	Относит.	—	—	—	—

материалов с данными по нижнефранским отложениям Второго Баку видно, что общие закономерности распределения железа по типам осадков (пород) во всех случаях по существу одни и те же, но выражены они то более, то менее ярко. Вместе с тем и по абсолютным величинам процентное содержание железа в нижнефранских породах ничем особенным не выдается среди других современных и древних отложений, а стоит в общем на том же среднем (кларковом) уровне. Пашийская и поддоманиковская толщи, будучи типично средними (кларковыми) по содержанию органического вещества, сохраняют свою типичность и по содержанию железа.

Это последнее заключение приобретает исключительный интерес, если вспомнить, что пашийскому и поддоманиковому (михайловскому) горизонтам подчинено большое количество пластов железных оолитовых гидрогетито-шамозито-сидеритовых руд (см. выше, гл. II), правда, убогих, не очень богатых железом. Неизбежен вывод, что наличие рудных накоплений Fe в бассейне, во всяком случае морском и достаточно крупном, не оказывает сколько-нибудь заметного влияния на распределение железа в областях за пределами собственно рудного тела. Иными словами, рудное тело внутри крупного рудообразующего бассейна представляет собою, как это было видно уже и из литологического очерка нижнефранских пород (гл. II), небольшое локальное тело в прибрежной части водоема, обязанное поступлением сюда повышенных масс железа с континентов

¹ Образцы Японского моря и оз. Байкал, содержащие значительное количество аутигенной SiO₂, пересчитаны на вещество, освобожденное от аутигенного кремнезема.

частью поверхностным, частью грунтовыми водами. Принесенное железо быстро и достаточно полно осаждается еще в прибрежной зоне и потому не содействует сколько-нибудь заметному повышению железа над обычным его средним уровнем в остальных, даже изотопических, зонах морского водоема.

Вопрос о влиянии рудного процесса на содержание кларкового железа во внерудных фациях морских бассейнов, для разъяснения которого и были поставлены работы по железу в нижнефранских отложениях, приобретает в свете сделанных сопоставлений достаточно четкое и обоснованное решение.

В сущности, отрицательного заключения в данном случае и следовало ожидать, если учесть, что все высокие «рудные» накопления концентрируют в себе лишь совершенно ничтожные доли элементов, рассеянных в осадочных породах вообще. Так, по данным В. А. Успенского и О. А. Радченко (1947), общая масса углисто-битуминозного вещества в осадочных породах составляет в пересчете на углерод величину порядка 1×10^{16} тонн, в углях же сконцентрировано примерно 1×10^{13} тонн углерода, т. е. 1/1000, а в нефтях примерно 3×10^{10} тонн углерода, т. е. какие-то сотысячные доли углерода, рассеянного в породах вообще. Общее содержание железа в осадочных породах (по Кларку) составляет величину порядка 5×10^{16} тонн, мировые же запасы учтенного рудного железа, по данным на 1937 г., составляют (в пересчете на Fe) около $2,4 \times 10^{12}$ тонн. Увеличим из осторожности эту величину до 10×10^{12} тонн за счет еще не вскрытых резервов, т. е. почти впятеро. Но и в таком случае рудное железо составит всего 1/5000 часть железа рассеянного. Цифры близкого порядка дают, вероятно, и соотношения между рассеянным и рудным железом в породах нижнефранского века, если взять весь этот наплатформенный бассейн в целом. Эти сопоставления ясно показывают всю локальность, ограниченность рудного процесса в общем осаждении железа на территории крупных морских водоемов и отсутствие сколько-нибудь ясно уловимых следов влияния этого процесса на процент содержания Fe во внерудных фациях. Это обстоятельство, конечно, отнюдь не исключает того частного случая, что в водоемах очень маленьких, например в современных железорудных озерах, рудоотложение в прибрежной зоне ассоциируется с повышенным содержанием Fe в нерудных отложениях остальных частей бассейнов. Те незначительные порции железа, которые не успевают осесть в прибрежной рудной полосе озера и, так сказать, ускользают из нее в открытую часть водоема, распределившись здесь на относительно очень малой площади, могут, конечно, повлиять на содержание железа в осадках этой части в сторону его повышения. Но в крупных морских бассейнах, как наш нижнефранский, где ускользнувшему из прибрежной рудной полосы железу приходится распределяться на огромных пространствах, сколько-нибудь заметного общего повышения рассеянного железа в отложениях внерудных пелагических областей ожидать, конечно, невозможно.

Большой интерес представляет также и то обстоятельство, что закономерности распределения железа между разными типами пород щигровского горизонта сходны с закономерностями этого явления в современных водоемах. В последних размещение железа в осадках определяется двумя основными и решающими факторами. Первый состоит в том, что железо переносится реками и поступает в моря и озера главным образом в виде механической взвеси, причем тяготеет к самой тонкой фракции этой взвеси. Понятно, что при процессах механического разноса взвеси по бассейну движениями воды железо, как входящее преимущественно в самые малые размерности частиц, сносится в большой мере в центральные области водоемов, обогащая самые тонкозернистые осадки. Вторым фактором является

химическое осаждение растворенного железа. Возникающие при этом гелевые сгустки отличаются исключительной тонкостью, мелкостью (из-за ничтожных общих концентраций железа в морской воде) и потому сносятся движениями воды также к центральным частям водоемов. Так, благодаря процессам разноса механически внесенного и химически осажденного материала, центральные участки водоемов избыточно обогащаются железом (расчитанным на обломочную часть осадка). При наличии одновременно протекающей садки карбонатов кальция, которые также относятся движениями воды в центральные части бассейнов и разбавляют в осадке терригенный материал и железо, концентрации последнего в мергелистых и известковых илах, при пересчете на натуральный осадок, понятно уменьшаются и могут быть меньше тех, какие характеризуют малокарбонатные, более прибрежные илстые осадки, как это и видно, например, на озере Балхаш. Но это вполне закономерное и понятное обстоятельство лишь подтверждает правильность существа изложенной генетической схемы. Понятно, что сходство картины распределения железа по типам осадков в современных водоемах и по аналогичным типам пород в нижнефранском бассейне Второго Баку доказывает, что в обоих случаях процессы шли сходно и что схема, разработанная на современных водоемах, применима, в общих основных чертах, но не на деталях, и к водоему начала девонского времени.

Решая проблему таким образом, естественно сейчас же поставить вопрос и об отличиях в накоплении железа в нижнефранское время сравнительно с современным. Чтобы вскрыть эти отличия, представим анализы в несколько иной форме, а именно, примем содержание железа в песках во всех случаях за единицу и выразим концентрацию его в других породах (осадках) по отношению к пескам. В табл. 71 сопоставлены соответствующие данные.

Таблица 71

Относительное содержание железа в породах разного возраста, в %

Возраст пород	Пески	Алевриты	Глины	Мергели	Глинистые известняки	Известняки
Породы современных водоемов	1	2,0	2,4	5,18	—	—
Пашийские и поддоманиковые породы	1	4,0	10,4	15,6	17,3	28,3

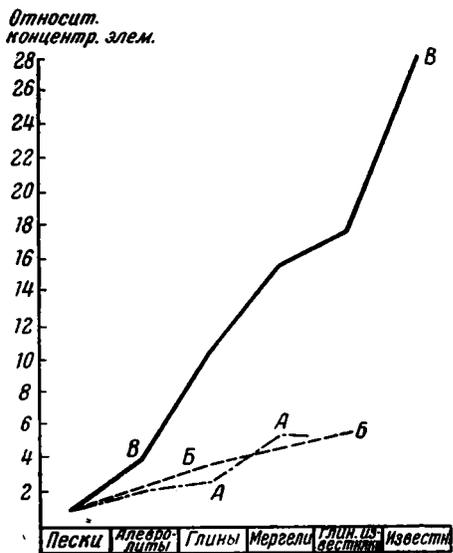
Для наглядности те же цифры изображены графически на фиг. 22. И без особых объяснений видно, что в сравнении с современными осадками отложения пашийские и поддоманиковые ярко выдаются контрастностью распределения железа между прибрежными песчаными и пелагическими глинистыми фациями. В то время как у современных бассейнов возрастание кларковых содержаний железа (в % на бескарбонатное вещество) от песков к карбонатным породам происходит относительно слабо, у отложений пигровского бассейна оно, напротив, осуществляется чрезвычайно резко. Иными словами, в пигровском бассейне кларковое железо в гораздо большей степени выносится в пелагическую область тонкозернистых осадков, чем это наблюдается в современных водоемах.

Имея в виду физико-географическую обстановку отложения пигровских слоев (см. гл. II), легко понять, почему распределение кларкового железа в них отличается столь резкой сдвинутостью его в более тонкозер-

нистые, пелагические фации. Плоский и низменный континент, питавший щигровское море осадочным материалом, находился в условиях влажного климата, и его породы подвергались глубокому химическому выветриванию, разрушавшему все цветные железосодержащие минералы и переводившему железо в окисную форму. В современный же геологический момент, благодаря общему высокому стоянию суши, поверхность континента быстро эродируется механически, а химическое выветривание поверхностных пород резко ослаблено. Темноцветные минералы почти не разрушаются и железо мало переходит в них в окисную форму. В щигровское время поэтому, в отличие от современного момента, железо лишь в весьма незначительной степени перемещалось реками в составе силикатной мути, смываемой с поверхности пород. Его основная масса шла частью в виде растворов (коллоидных и истинных), частью же в виде тончайшей железистой мути — гелевых сгустков $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$, получавшихся размыванием коры выветривания, а также возникавших в путях миграции, благодаря коагуляции растворенного железа. А так как механически взвешенные гелевые сгустки, как вымытые из коры выветривания, так и образовавшиеся в пути, отличались (подобно современным) ничтожнейшими размерами (в силу малых концентраций Fe в растворе), то, естественно, железо заносилось и захоронялось вместе с наиболее тонким обломочным материалом — глинами, мергелями и т. д. Резкая сдвинутость Fe в пелагическую зону в осадках щигровского бассейна сравнительно с осадками современных бассейнов

является, таким образом, неизбежным следствием интенсивного течения процессов химического выветривания на низких теплых и влажных девонских континентах, питавших водоем. Можно принять поэтому, как правило, что чем интенсивнее происходит химическое выветривание в области питания бассейнов, тем резче, контрастнее выглядит распределение железа между прибрежными и пелагическими зонами водоемов и тем больше сдвинутость кларкового железа в пелагические области бассейнов сравнительно с прибрежными песчаными зонами.

Но интенсивное химическое выветривание пород плоского низменного континента имело другим своим следствием обогащение растворенным железом грунтовых вод. Непосредственное высачивание таких вод на дне прибрежной зоны морских водоемов, а также дренаж их небольшими речками и ручьями, впадающими в полуизолированные «гафы», лагуны или в затишные и островные участки моря, откуда коагулировавшее железо почти не выносилось в открытое море, привело к тому, что в названных условиях мелководные, относительно грубозернистые (в основном алевритовые) осадки аномально обогащались железом и возникали оолитовые железные руды. Образование их в прибрежных осадках, где в норме в щигровское время садилось лишь очень мало железа, представляло



Фиг. 22. Сравнение распределения железа в нижнефранкских породах и современных осадках (в относительных единицах).

A — современные моря и озера (среднее); B — древние моря (среднее); B — щигровский рудоносный ярус.

собой как бы модификацию или осложнение выше приведенной общей схемы распределения железа в щигровском бассейне, но модификацию не случайную, а целиком закономерную, поскольку она возникала лишь в вышеуказанных особых палеогеографических условиях.

Так, в обстановке влажного климата и интенсивного выветривания пород на континенте обычная миграция железа в крупных речных артериях с разгрузкой в обычных палеогеографических условиях приводила к резкой сдвинутости кларковых величин железа в пелагические тонкозернистые осадки. При непосредственном же высачивании грунтовых железистых вод в прибрежной части водоемов, а также при дренаже их мелкими водотоками, впадавшими в полузакрытые бухты, «гафы», в мелкие спокойные островные участки моря, откуда не было выброса железа в более пелагические зоны, возникали оолитовые железные руды. Разные формы миграции железа в поверхностных водах, сочетаясь с разными палеогеографическими условиями их разгрузки в море, создавали разную картину их распределения и концентраций в осадке.

Анализируя табл. 67, мы уже отмечали выше общую бедность железом доманиковых мергелей и известняков сравнительно с одноименными пашийскими и поддоманиковыми породами. Это очень интересное обстоятельство заставляет искать причины, его вызвавшие. К сожалению, имеющих материалов мало для того, чтобы разъяснить его с полной определенностью. Повидимому, причина лежит в том, что петрографический состав провинций, питавших доманиковое море осадочным материалом, несколько изменился сравнительно с предшествующей эпохой. Это обстоятельство сказалось в общем уменьшении содержания Fe во вносимом материале, а отсюда и падение концентраций Fe в глинисто-карбонатной фации доманикового бассейна при сохранении прежних закономерностей распределения Fe между типами тонкозернистых пород. Аналогичное явление можно наблюдать и в наше время. В Баренцовом море, например, и в озерах Байкале и Балхаше количества Fe у одноименных осадков существенно различны, ибо питающие провинции их также резко неодинаковы по составу пород. Но общие закономерности распределения Fe между осадками принципиально одинаковы. Естественно использовать эту показательную современную ситуацию как наведение при истолковании сходных соотношений в древних бассейнах. Но, повторяем, для категорического решения вопроса нужны дополнительные данные, которыми мы пока, к сожалению, не располагаем.

3. Об особенностях геохимии Mn и P в сравнении с геохимией Fe в нижнефранских породах Второго Баку

В табл. 72 и 73 показано распределение марганца и фосфора в разных петрографических типах нижнефранских пород в процентах на навеску натуральных пород и на бескарбонатное вещество.

Из приведенных цифр следует, что распределение марганца и фосфора в нижнефранских породах имеет, с одной стороны, общие черты с распределением железа, с другой — некоторые признаки отличий.

Как и у железа, содержание фосфора в натуральной породе растет от песчаников к аргиллитам, т. е. по мере уменьшения среднего диаметра зерна; в ряду же пород с тонкозернистым пелитовым материалом содержание фосфора убывает по мере обогащения их разбавляющим карбонатным материалом. При расчете на бескарбонатное (обломочное) вещество процентное содержание P, как и процентное содержание Fe, растут непрерывно от песков к известнякам. При этом, в отличие от железа, содержание фосфора в доманиковых породах, обогащенных органическим веществом, несколько выше, чем в аналогичных пашийских и поддоманиковых

Распределение Mn и P в нижнефранских породах
(в % на навеску натур. пород)

Элементы	Песчаники	Алевролиты	Аргиллиты	Мергели	Глинистые известняки	Известняки
----------	-----------	------------	-----------	---------	----------------------	------------

А. Пашийские и поддоманиковые породы

Марганец, среднее	0,010	0,022	0,052	0,065	0,073*	0,147
» от—до	0—0,03	0—0,08	0,01—	0,03—	0,03—	0,01—
			0,10	0,17	0,34	0,61
Фосфор, среднее	0,016	0,032	0,072	0,105	0,065	0,035
» от—до	0—0,03	0,01—	0,05—	0,09—	0,03—	0,01—
		0,08	0,12	0,26	0,28	0,07

Б. Доманиковые породы

Марганец, среднее	—	—	—	0,009	0,012	0,020
» от—до	—	—	—	0,004—	0,04—	0—0,048
				0,019	0,016	
Фосфор, среднее	—	—	—	0,17	0,06	—
» от—до	—	—	—	0,11—0,27	0,024—	—
					0,123	

* Образец с 3,4% Mn в среднее не вошел.

Таблица 73

Распределение Mn и P в нижнефранских породах
(в % на бескарбонатную навеску)

Элементы	Песчаники	Алевролиты	Аргиллиты	Мергели	Глинистые известняки	Известняки
----------	-----------	------------	-----------	---------	----------------------	------------

А. Пашийские и поддоманиковые породы

Марганец {	0,010 1	0,022 2,2	0,052 5,2	0,031 13,1	0,449 45	1,40 140
Фосфор {	0,016 1	0,035 2,3	0,079 5,0	0,204 12,8	0,313 19,5	0,509 31,8

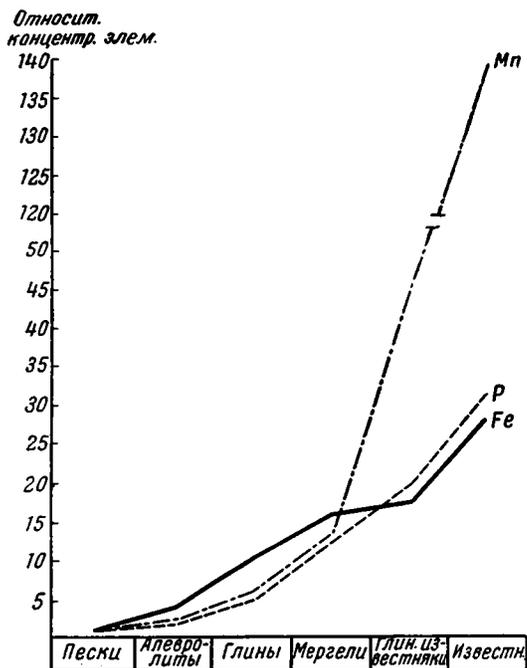
Б. Доманиковые породы

Марганец	—	—	—	0,021	0,071	0,213
Фосфор	—	—	—	0,43	0,39	—

отложениях. Для мергелей это видно непосредственно (0,17% вместо 0,10%), для глинистых же известняков на первый взгляд незаметно, хотя в действительности также, повидимому, имеет место, судя по следующим наблюдениям. Фосфор в глинистых доманиковых известняках удерживается на том же уровне, что и в поддоманике, хотя по аналогии с Fe и Mn

следовало бы ожидать для него более низких цифр. Это удержание на прежней величине равносильно в данном случае некоторому реальному повышению содержания фосфора в глинисто-известковых илах доманикового времени сравнительно с Fe и Mn. Это и понятно. Геохимия фосфора, как известно, теснейшим образом связана с геохимией живого вещества; поэтому накопление последнего в осадках естественно вызывает некоторое обогащение их и фосфором.

Распределение марганца отличается другими особенностями. Характерной его чертой является гораздо более резко выраженное, по сравнению



Фиг. 23. Сравнение распределения железа, марганца и фосфора в нижнефранкских породах Второго Баку (в относительных единицах).

с железом, тяготение к карбонатным фациям — мергелям, известнякам, в результате чего даже в натуральной породе, несмотря на разбавление добавочным разбавителем — известью, процентное содержание Mn растет непрерывно от песков к аргиллитам и от последних к известнякам. При оперировании же цифрами, пересчитанными на бескарбонатное вещество, это приводит к необычайно высоким величинам Mn в глинистых и чистых известняках. Бросается в глаза и другая характерная для марганца черта: резкая изменчивость его содержаний. У марганца много нулевых значений в песчаниках и алевритах, зато в карбонатных породах много образцов с резко повышенным содержанием марганца. Так, проба известняка из нескольких образцов по скв. Боровка 2 дала 0,24% Mn, глинистый известняк и доломит по скв. Крым-Сарай показал 0,31 и 0,64% Mn. Получается впечатление, что Mn в известняковых фациях часто

образует «сгущения», нечто вроде зачаточных марганцовых конкреций. Что касается положительного влияния органического вещества на возникновение повышенных содержаний марганца в осадках, то оно, судя по величинам марганца в карбонатных породах доманикового горизонта, полностью отсутствует: содержание Mn в этих породах даже ниже, чем в поддоманиковых.

Очень интересную особенность геохимии марганца и фосфора сравнительно с геохимией железа вскрывает сравнение их распределения в относительном выражении, принимая содержание их в песках за единицу и относя массы элементов в других породах к содержанию их в песке. Сопоставление сделано для наглядности графически и изображено на фиг. 23. Из нее явствует, что рост концентраций Mn и P в алевритах, аргиллитах и мергелях немного отстает от роста содержаний железа; в глинистых же известняках и известняках, напротив, рост содержаний марганца (и частью фосфора) резко опережает рост концентраций железа. В итоге происходит как бы своеобразное химическое разделение элементов и уси-

ленное накопление Р и особенно Мп в самых удаленных от берега (пелагических) фациях.

В целях полноты характеристики, в табл. 74, 75, 76 приведены цифры содержания марганца и фосфора в осадках современных водоемов. Как

Таблица 74

Содержание марганца в гранулометрических типах современных осадков (в % на ватур. сухой ил)

Тип осадка	Каспийское море (по А. С. Пахомовой)	Баренцово море (по А. С. Пахомовой)
Пески	0,022	0,014
Илистые пески	—	0,017
Песчаные илы	0,052	0,027
Илы	0,152	0,031
Глинистые илы	—	0,060

Таблица 75

Содержание марганца в гранулометрических типах современных осадков (в % на ватур. осадок)

Тип осадка	Аральское море	Байкал	Японское море	Черное море	Осадни Черного моря
Пески	0,026	0,051	0,04	—	Фазеолиновый ил Глубоководная серая глина Переходный ил
Крупные алевриты	0,037	0,052	0,156	0,055	
Мелкие алевриты		0,086		0,066	
Глинистые илы	0,07	0,101 (кремнистые глины)	0,160	0,060	
Глинисто-известковые илы (с 50% CaCO ₃)	0,05	—	—	0,040	Известковый ил

Таблица 76

Содержание фосфора в гранулометрических фациях современных осадков (в % на ватур. ил)

Тип осадка	Каспийское море (по М. Л. Будянской)	Аральское море	Байкал	Черное море	Осадни Черного моря
Пески	0,032	0,063	0,057	—	—
Илистые пески	0,048	0,10	0,071	—	—
Песчаные илы	0,063		0,077	—	—
Илы	0,072	0,14 (глины)	0,086	—	—
Глинистые илы	0,078	0,16 (глинисто-известковые илы)	0,140 (кремнисто-глинистые илы)	—	—
				0,10	Фазеолиновый ил
				0,11	Глубоководная серая глина
				0,10	Переходный ил
				0,07	Известковый ил

видим, общий характер распределения элементов в современных и нижнефранских отложениях очень сходен: в обоих случаях ясно обозначается тяготение Mn и P к наиболее тонкозернистым осадкам, но у нижнефранских пород оно выражено гораздо резче. Чтобы убедиться в этом, сопоставим относительные концентрации этих элементов (табл. 77), приняв содержание их в песках за единицу.

Таблица 77

Относительные концентрации Mn и P в современных осадках в нижнефранских породах

Водоемы	1. Марганец					
	Пески	Алевриты*	Глины	Мергели	Глинистые известняки	Известняки
Современные водоемы . .	1	2,4	3,0	4,0	—	—
Нижнефранский водоём .	1	2,2	5,2	13,0	45,0	140
Водоемы	2. Фосфор					
	Пески	Алевриты	Глины	Мергели	Глинистые известняки	Известняки
Современные водоемы . .	1	1,6	2,15	4,8	—	—
Нижнефранский водоём .	1	2,3	5,0	12,8	19,5	31,8

* Включают илстые пески, песчаные илы и илы по классификации М. В. Клеповой.

Как видим, распределение Mn и P в нижнефранских отложениях отличается от распределения их в современных осадках гораздо большей контрастностью величин между одноименными типами осадков и резко выраженной сдвинутой повышенной их содержаний в пелагические части водоемов с тонкозернистыми илами. Это в точности отвечает тому, что мы видели на примере железа, и доказывает, что влияние климата в данном случае сказывается одинаково на геохимии всех трех элементов.

Беря картину размещения Mn и P в нижнефранских породах в целом, нужно сказать, что она в очень многом повторяет описанную выше схему распределения железа и потому, после сказанного о железе, едва ли требует особого анализа и разъяснений. Даже некоторые отличия от железа (как, например, увеличение P в доманиковых породах, обогащенных органическим веществом) понятны и закономерны. Отдельного рассмотрения требуют лишь резко выраженное тяготение Mn к самым тонкозернистым карбонатным илам нижнефранского бассейна, а также пестрота распределения его в этих илах, приводящая к образованию зачаточных марганцевых стяжений. Чем вызываются эти особенности геохимии марганца?

В монографии, посвященной процессам образования осадков в современных водоемах (Страхов и др., 1954), было показано, что интересующие нас сейчас элементы (Fe, Mn, P, V, Cr, Ni, Co, Cu) перемещаются в речных водах как в форме раствора, так и механическим путем в составе взвешенного материала. При этом, чем выше роль растворов в миграции элементов, тем сильнее сказывается относительное обогащение ими пелагических частей водоемов по той простой причине, что продукты химической садки соединений всех интересующих нас элементов отличаются минимальными размерами и, стало быть, максимальной транспортабельностью, приводящей к усиленному заносу их именно в центральные части водоемов.

В свете этой закономерности избыточное обогащение марганцем тонких глинисто-известковых илов нижнефранского бассейна, удаленных от берегов, обуславливалось большей ролью истинных растворов в поверхностном переносе Mn (реками), чем в переносе железа и фосфора. Химическая дифференциация в данном случае, как и во многих других, базой своей имела не различное поведение элементов в водной массе морей, как это часто полагают в силу разницы их химических свойств, а различие форм поступления этих элементов в бассейн.

Сказанное делает понятным общее повышенное содержание марганца в мергельно-известковой фации нижнефранского бассейна, но не объясняет пестроты в распределении его внутри этой фации и наличия зачаточных конкреций, чего не видим у железа. Причину этого нужно видеть в значительно большей геохимической подвижности Mn в зоне диагенеза илов, в наклонности его к перераспределению внутри осадка, в результате чего возникли, с одной стороны, участки пониженных содержаний Mn, с другой — места повышенных его концентраций, зачаточные и даже полноразвитые марганцевые конкреции.

Идея о повышенной геохимической подвижности марганца в зоне диагенеза, сравнительно с подвижностью железа и фосфора, была выдвинута одним из авторов настоящей главы при изучении железисто-марганцевых конкреций в современных водоемах (Страхов и др., 1954). Основания для нее следующие. Сопоставим содержание Fe, Mn, P в железо-марганцевых, сидеритовых, вивианитовых и других конкрециях с содержанием тех же элементов во вмещающих породах Fe_1 , Mn_1 , P_1 . Тогда отношение $\frac{Fe}{Fe_1}$, $\frac{Mn}{Mn_1}$ и $\frac{P}{P_1}$ даст меру геохимической подвижности названных элементов.

В Черном море в области развития фазеолиновых илов часто наблюдается значительное развитие железо-марганцевых конкреций вокруг раковин *Modiola phaseolina*.

Химический состав конкреций изучался Я. В. Самойловым и А. Г. Титовым, которые получили следующие цифры (табл. 78).

Таблица 78

Химический состав железо-марганцевых конкреций, в %

Анализируемые образцы	Fe	Mn	P
Обр. «Меотиды»	31,11	1,45	8,44
Обр. «Меотиды»	25,6	1,08	9,49
Обр. «Альбатроса»	31,10	1,08	9,45
Обр. «Эдивьки»	22,82	2,98	12,39

В самом же фазеолиновом илу среднее содержание Fe, Mn, P таково: Fe — 5,25% (от 3,81 до 7,76%); Mn — 0,055% (от 0,02 до 0,12%); P — 0,10% (от 0,09 до 0,11%).

Принимая эти средние величины Fe, Mn, P в илах за единицу, находим что в железо-марганцевых конкрециях названные элементы концентрируются следующим образом (табл. 79).

Как видим, слабее всех концентрируется железо, значительно сильнее фосфор и максимально марганец. По возрастанию геохимической подвижности в зоне диагенеза названные элементы образуют четкий ряд: Fe → P → Mn.

Аналогичные соотношения вскрыты и в осадках оз. Байкал, избыточных диагенетическими новообразованиями (табл. 80).

Степень концентрации Fe, Mn, P в железо-марганцевых конкрециях

Анализируемые образцы	Fe	P	Mn
Обр. «Меотиды»	6,0	14,5	153
Обр. «Меотиды»	5,0	10,8	173
Обр. «Альбатроса»	6,0	10,8	152
Обр. «Эдиньки»	4,7	29,8	225
Среднее	4,3	16,5	176

Таблица 80

Степень концентрации Fe, Mn и P в осадках озера Байкал

Анализируемые образцы	Fe	Mn	P	Анализируемые образцы	Fe	Mn	P
Кремнистые осадки . .	(4,35)	(0,10)	(0,14)	Обр. 9	1,6	—	—
Ожелезненные прослойки, возникшие в диагенезе	1	1	1	» 10	1,5	162	3
Обр. 1	3,0	57,7	11,7	» 11	0,5	—	0,7
» 2	2,7	8,1	—	» 12	1,08	91,8	—
» 3	4,7	4,8	21,6	» 13	2,5	520,6	—
» 4	7,2	5,5	—	» 14	6,0	77,9	—
» 5	8,2	Нет	—	» 15	—	60,3	14,7
» 6	3,2	6,2	2,7	Среднее . .	3,5	83,5	9,0
» 7	3,7	6,5	11,0				
» 8	2,5	—	6,4				

Примечание. В скобках указано среднее содержание элементов во вмещающем осадке.

Заметим, что различная геохимическая подвижность Fe, Mn, P проявляется не только тогда, когда они мигрируют из восстановительной зоны илов в окислительную (случай образования железо-марганцевых желваков в Черном море), но и тогда, когда они перемещаются внутри восстановительной зоны (случай оз. Байкал).

Поскольку геохимическая подвижность марганца в диагенезе во много раз превышает подвижность железа и фосфора, естественно, что именно марганец и характеризуется в нижнефранских осадках большей напряженностью процессов перераспределения и вторичного концентрирования в виде зачаточных конкреций с содержаниями, достигающими до 0,64%.

4. «Малые элементы» в нижнефранских породах Второго Баку

В табл. 81 и 82 показаны средние содержания V, Cr, Ni, Co, Cu в породах нижнефранского века (в % на натуральную и на бескарбонатную породу).

Для большей наглядности цифры относительных концентраций V, Cr, Ni, Co, Cu изображены графически на фиг. 24.

Распределение всех пяти малых элементов в натуральных породах изумительно однообразно и полностью подчиняется правилу, уже

Распределение Cu, Cr, Ni, Co, V в нижнефранских породах
(в $10^{-4}\%$ на натур. породу)

Элементы и местонахождение анализированных образцов	Песча- ники	Алевро- литы	Аргил- литы	Мергели	Глинистые извест- няки	Извест- няки
Медь						
А. Пашийский и поддоманико- вый горизонты	3	10	44	32	23	11
Б. Доманиковый горизонт . . .	—	—	—	73	24	14
Хром						
А. Пашийский и поддоманико- вый горизонты	Нет	10	34	17	12	Нет
Б. Доманиковый горизонт . . .	—	—	—	17	Нет (?)	»
Никель						
А. Пашийский и поддоманико- вый горизонты	1	12	42	36	14	3
Б. Доманиковый горизонт . . .	—	—	—	71	32	6
Кобальт						
А. Пашийский и поддоманико- вый горизонты	Нет	5	8	4	Нет	Нет
Б. Доманиковый горизонт . . .	—	—	—	Нет	»	»
Ванадий						
А. Пашийский и поддоманико- вый горизонты	Нет	33	104	72	23	12
Б. Доманиковый горизонт . . .	—	—	—	144	79	18

Таблица 82

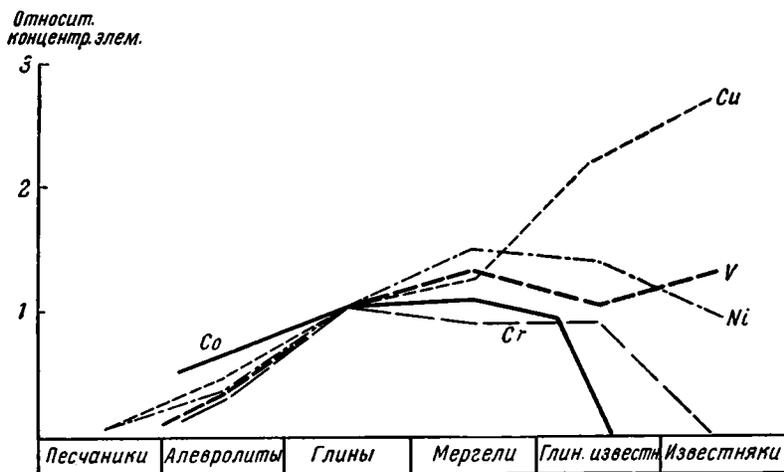
Распределение Cu, Cr, Ni, Co, V в нижнефранских породах на бескарбонатную
навеску¹

Элементы	Содержание	Песча- ники	Алевро- литы	Аргил- литы	Мергели	Глинистые извест- няки	Извест- няки
Медь	$10^{-4}\%$	3	10	49	60	111	132
	Относительное	0,06	0,42	1	1,23	2,21	2,69
Хром	$10^{-4}\%$	Нет	10	37	33	33	Нет
	Относительное	0	0,27	1	0,89	0,89	0
Никель	$10^{-4}\%$	1	12	46	67	64	40
	Относительное	0,02	0,26	1	1,46	1,39	0,87
Кобальт	$10^{-4}\%$	Нет	5	8	9	Нет	Нет
	Относительное	0	0,63	1	1,12	0	0
Ванадий	$10^{-4}\%$	Нет	33	111	142	118	143
	Относительное	0	0,30	1	1,28	1,06	1,29

¹ При вычислении относительных концентраций за единицу принято содержание элемента в аргиллитах.

выведенному на железе и фосфоре: содержания элементов растут от песчаников к аргиллитам, т. е. с уменьшением среднего диаметра обломочных частиц, а затем убывают от аргиллитов к известнякам по мере возрастания разбавляющего действия карбонатного материала. При этом обогащенность органическим веществом аргиллито-известковых доманиковых пород на никеле и ванадии сказывается положительно и очень ярко, повышая их содержание в породах, на меди положительно, но очень слабо; на хrome же и кобальте не сказывается никак.

При пересчете на бескарбонатную навеску картина становится более сложной. Малые элементы отчетливо распадаются на три группы. Первую образуют Ni, Co, Cr. Содержание этих элементов, достигнув максимума в аргиллитах — мергелях, затем быстро уменьшается в глинистых извест-



Фиг. 24. Сравнение распределения малых элементов в нижнефранкских породах Второго Баку.

няках и известняках. Вторая группа представлена ванадием, содержание которого после достижения максимума в аргиллитах держится в известняках практически на том же уровне, испытывая незначительные отклонения вверх или вниз. К третьей группе относится медь, содержание которой, в отличие от всех других элементов, показывает непрерывное и быстрое увеличение от песков к известнякам, приближаясь в этом отношении к Mn.

В результате неодинакового отношения наших малых элементов к обломочному материалу они ясно дифференцируются друг от друга (фиг. 24), но только в самых относительно центральных, наиболее удаленных от берега, частях бассейна, а вовсе не в прибрежной части, как это следует по схеме Л. В. Пустовалова (1940).

Опять встает вопрос о причине, обусловившей эту дифференциацию. Нам кажется, что искать ее нужно там же, где мы искали ее выше, обсуждая распределение Fe, Mn, P, — в формах поступления элементов в морской водоем. Беря за мерило для сравнения формы переноса железа, можно принять, в частности, что в миграциях Cu, так же как в переносе Mn, истинные растворы играли значительно бóльшую роль, чем в переносе железа.

Напротив, в миграциях V, Cr, Ni и особенно Co роль истинных растворов была меньше, чем в миграциях железа, и, вероятно, совсем незначительна, почему никакого роста их содержаний, пересчитанных на бескарбонатное вещество, в пелагических карбонатных фациях не отмечается.

Картина такова, как будто V, Cr, Ni, Co почти нацело мигрировали в сорбированном виде, на глинистых частицах, причем последние три даже в наиболее крупных размерностях пелитовой фракции. Поэтому-то в карбонатных осадках центральных частей бассейна V держался практически на одном уровне относительно массы пелитового материала, а содержание Co, Cr, Ni даже явно падало, поскольку к центру занос более крупных размерностей пелитовой фракции сокращался.

К сожалению, мы не располагаем пока систематическими анализами малых элементов в современных осадках и потому не можем сказать, насколько выведенные соотношения малых элементов в них повторяются. По древним отложениям материал также весьма неполон и разрознен, но все же имеется. Так, недавно первым автором статьи (Залманзон, 1951) были опубликованы анализы на V, Cr, Ni, Co, Cu двадцати девяти сборных образцов осадочных пород палеозойского, мезозойского и кайнозойского разреза Воронежской области. Переводя обозначения пород на классификацию, принятую в настоящей статье, и вычисляя средние величины, получаем следующую картину (табл. 83).

Таблица 83

Распределение малых элементов в породах палеозоя, мезозоя и кайнозоя Воронежского массива (по данным Э. С. Залманзон, 1951), в $10^{-3}\%$

Элементы	Пески, 2 обр.	Алевро- литы, 9 обр.	Глины, 2 обр.	Мергели, 2 обр.	Глинистые известняки, 2 обр.	Известняки, 7 обр.
Ванадий	2,4	4,5	7,4	4,00	1,0	1,0
Хром	1,45 (?)	1,0	4,9	1,7	1,10	0
Медь	1,25	4,0	4,0	2,9	4,6 (?)	2,5
Никель	0,8	3,3	3,4	4,0	3,2	0,0
Кобальт	0,8	1,6 (?)	1,2	0,85	1,5 (?)	0,3
CaCO ₃ , в % . .	0,24	5,0	7,5	49,6	82,5	93,46

Цифры более пестрые, чем в материале по нижнефранским отложениям Второго Баку, что объясняется частью весьма неравномерным распределением образцов по петрографическим классам, частью сборным характером каждого образца. Но все же в целом и в них ясно проступает знакомая нам уже закономерность: рост содержаний каждого элемента от песков к глинам (иногда — мергелям) и дальнейшее падение с возрастанием карбонатного компонента. Это дает право думать, что такая закономерность распределения V, Cr, Ni, Co, Cu вообще является основной для осадочных пород.

Как указывалось выше, помимо определений пяти малых элементов химическим путем, все образцы были проведены через спектральный анализ, причем для Ba, Sr, Pb, Be, Ga были получены многочисленные определения, позволяющие выводить некоторые средние величины. Каждый класс интенсивности был охарактеризован цифрой от 1 для следов до 10 для очень сильных линий. Для получения средних величин цифры частных определений на каждой породе складывались и делились на число образцов. Такого рода средние, выведенные для V, Cr, Ni, Co, Cu, дали для всей серии пород в наших образцах кривые, полностью согласные с кривыми их содержаний, определенными химическим путем (Залманзон и Лизунов, 1952). Можно думать поэтому, что и средние величины по элементам, определенным только спектроскопически, правильно передают природные соотношения.

Содержание Ва, Sr, Pb, Be, Ga в нижнефранских породах по спектральным определениям

(в условных единицах на натур. породу)

Элементы	Песчаники	Алевролиты	Аргиллиты	Мергели	Глинистые известняки	Известняки
Барий	1,3	2,9	3,6	3,1	1,2	0,3
Стронций	0,4	1,6	2,5	3,1	3,5	3,2
Свинец	Нет	0,2	0,3	0,3	0,3	Нет (?)
Бериллий	0,4	0,8	1,8	1,5	0,5	0,8
Галлий	Нет	0,2	1,8	1,6	0,8	Нет

Как видим, у всех элементов, исключая стронций, наблюдается, иногда в классически строгой форме, закономерность распределения, установленная в семействе железа. Только стронций стоит особняком: содержание его возрастает не только от песчаников к аргиллитам, но и дальше — к карбонатным породам. При пересчете на бескарбонатное вещество все элементы показывают равномерное возрастание от песков к глинистым известнякам и известнякам, приближаясь в этом отношении к Fe; стронций же и в этом случае стоит особняком, отличаясь исключительно высоким приростом в ряду карбонатных пород. Вывод ясен. У всех пяти элементов заметная доля их массы подавалась в нижнефранское море в растворенном состоянии и осаждалась здесь химически (или биохимически), избыточно обогащая тонкозернистые карбонатные осадки пелагических частей бассейна. Но у стронция эта масса растворенного материала была, видимо, особенно значительна. В бассейне растворенный стронций садился, очевидно, путем захвата его ионов кристаллизующимся CaCO_3 , ибо Sr, как известно, даже в современный геологический момент резко недосыщает морскую воду; тем более вероятно это для моря девонского.

5. Общая схема распределения элементов в нижнефранских отложениях Второго Баку

Изумительное сходство в распределении по породам большого числа химических элементов позволяет сформулировать некоторые общие положения, которые могут иметь значение не только для нижнефранских пород Второго Баку, но, видимо, и для осадочных пород вообще. Положения эти следующие.

1. Каждый химический элемент характеризуется своим особым профилем, выражающим его распределение по петрографическим типам пород, отложенных в одном и том же бассейне. Этот профиль следует называть геохимическим профилем элемента.

2. Сопоставление друг с другом геохимических профилей всей серии элементов, обнаруженных в нижнефранских породах Второго Баку, показывает, что профили эти наиболее сходны на отрезке пески — алевролиты — глины и наиболее разнятся на отрезке глины — мергели — известняки. В первом случае все элементы неизменно увеличивают свою концентрацию относительно обломочной части пород, хотя прирост содержащий у разных элементов происходит несколько различными темпами. Во втором случае поведение разных элементов весьма неодинаково: у одних (Fe, Mn, P, Cu, Sr) наблюдается более или менее резко выраженное возрастание концентраций относительно обломочного материала; у других (V) сохраняется постоянное отношение к обломочному компоненту;

у третьих (Sr, Ni, Co и др.) намечается более или менее ясно выраженная убыль концентраций, рассчитанных на обломочный материал.

В результате таких соотношений геохимических профилей отделение элементов друг от друга — иначе их дифференциация — минимально осуществляется в периферической зоне водоемов, в области песчано-алевритовых осадков и наиболее резко в пелагической области, в глинисто-карбонатных илах. Поэтому, если геохимические профили построены, считая за единицу концентрацию каждого элемента в глинах, то наложение их друг на друга создает пучок линий, веерообразно расходящихся в центральной части водоемов. Этот реально существующий в природе тип химической дифференциации не имеет ничего общего с тем, какой теоретически сформулировал в свое время Л. В. Пустовалов.

3. Основными факторами, контролирующими распределение каждого элемента по типам пород, являются: а) количественное соотношение между растворенной и механически переносимой (в виде взвеси) частями каждого элемента; б) характер распределения элемента в гранулометрическом спектре взвесей. Чем больше роль растворов в переносе элемента, тем сильнее в общем случае выражено накопление его относительно обломочных частиц в осадках центральной части бассейна, в наиболее тонкозернистых илах. Чем к более грубозернистой части гранулометрического спектра взвесей приурочен элемент, тем резче выражен в общем случае перелом на его геохимическом профиле и падение концентраций от глинистых пород к чисто карбонатным.

Что же касается распределения элемента в гранулометрическом спектре взвесей, то оно зависит от соотношения масс элемента, входящих в решетку обломочных, терригенных минералов, и масс его, сорбированных глинистыми минералами и вообще гелями.

4. Увеличение интенсивности химического выветривания на континентах, сопровождающегося разрушением минералов материнских пород и высвобождением из них очень многих элементов, приводит к тому, что содержание элементов в прибрежных кластических песчано-алевритовых осадках в общем заметно падает, а в тонкозернистых пелагических отложениях явственно растет. Иначе говоря, возрастает контрастность распределения элементов между прибрежными и более пелагическими осадками. Это наглядно видно из данных по Fe, Mn, P в современных и нижнефранских отложениях Второго Баку.

В то же время условия низкого рельефа, влажности континентов и их интенсивного химического выветривания, когда они сочетались со специфической палеогеографической обстановкой, — наличием лагун, гафов, котловин, дренажем грунтовых вод небольшими водотоками или высачиванием их на дне бассейна, — благоприятствовали возникновению в прибрежной зоне бассейна на фоне пониженного кларкового железонакопления оолитовых железных руд. Так, одни и те же факторы — влажный климат и интенсивное химическое выветривание континентов — породили две черты, которые на первый взгляд кажутся исключаящими одна другую, на деле же сосуществуют, но реализуются на разных участках прибрежной полосы при разных модификациях палеогеографической обстановки.

5. Процессы карбонатообразования, протекающие в водоемах, воздействуют на распределение элементов в осадках, главным образом пассивно, вызывая понижение концентраций элементов в пелагических отложениях путем простого разбавления. Но в некоторых случаях карбонатный процесс активно влияет на распределение элементов, вызывая избыточное их накопление в пелагических карбонатных фациях, как это констатировано для Sr. Этот элемент активно соосаждается химически и химико-биологически вместе с CaCO_3 . Вероятно аналогичный процесс имеет место и при осаждении ряда других элементов.

Групповой состав органи

Скважины	№ обр.	Интервалы опробования	Литологический состав	Нерастворимый остаток	Сорг	Битум, в % на породу	
						А	С
Тукмак 9 . .	1559—1563	1502—1507	Наддоманик (6)	33,82	0,68	0,252	0,251
Боровка 2 . .	1761—1770—1880	1623—1815	Доманик (1)	30,50	3,78	1,435	0,970
Серноводск 3 .	1916, 1410, 118	1980—2002	Доманик (3)	25,98	3,32	1,379	0,226
Тукмак 9 . .	сложн.	1526—1930	Доманик (7)	28,44	4,02	2,004	0,807
Балтаево 2 . .	сборн.	1743—1758	Доманик (9)	19,37	5,28	2,350	0,251
Боровка 2 . .	1816, 20	1834—1861	Поддоманик (глины и мергель) (2)	47,55	0,93	0,153	0,490
Серноводск 3 .	1933, 37, 40	2047—2062	Поддоманик (4)	32,84	0,88	0,148	0,366
Серноводск 3 .	1976, 77	2073—2080	Поддоманик (5)	34,05	1,49	0,236	0,188
Тукмак 9 . .	слоист.	1530—1535	Поддоманик (8)	56,26	0,55	0,143	0,071
Сызрань 190 .	726—727	1512—17	Алевролит	89,90	1,08	0,313	0,091
Березовка 8 .	908—12—13	1819,3—1823	»	97,33	0,42	0,033	0,022
Березовка 8 .	980—85	1872,9—1888,6	»	94,88	0,55	0,088	0,071
Березовка 8 .	1024—1027	1910—1917,7	»	94,96	1,20	0,105	0,027
Серноводск 3 .	2022—2030	2126—2132	»	62,15	0,42	0,087	0,042
Боровка 3 . .	2093—2106	1961—1966	»	66,41	0,56	0,114	0,114
Боровка 3 . .	2130—2136	2018—2022	»	94,75	0,32	0,040	0,034
Тукмак 9 . .	2686—2690	1692—1657	»	72,50	0,89	0,129	0,048
Тукмак 9 . .	2649—2654	1731,4—1740	»	93,80	0,94	0,195	0,083
Тукмак 9 . .	2672—2674	1783,4—1787,2	»	68,14	0,87	0,084	0,049
Крым-Сарай 3	3745	1766,5—1774,7	»	57,72	1,26	0,093	0,070
Крым-Сарай 3	3781	1810,3—1813,9	»	92,76	0,70	0,067	0,020
Крым-Сарай 3	3764, 66, 67	1782—1801	Аргиллит	88,63	8,38	0,665	0,609
Балтаево 2 . .	4553	1814—1819	Алевролит	94,77	4,17	1,038	0,168
Балтаево 2 . .	4564	1845—1850	Мергель	30,87	6,04	0,973	0,531
Боровка 3 . .	2157—2162	2047—2054	Известняк	2,62	0,11	0,066	0,045

Ческого вещества

Гуминовые кислоты, в %	Групповой состав органического вещества, в %					Групповой состав битума А в %			Экстракты равных растворов, в % от суммы -				
	Битум А	Битум С		Сумма битумов	Гуминовые кислоты	Остаток органич. вещества	Масла	Смолы	Асфальтены	Петролейно-эфирный	Бензольный	Ацетоновый	Хлороформный
		Хлороформ	Ацетон										
Следы	28,00	1,30	19,10	48,40	Следы	51,60	28,92	41,83	29,25	41,66	9,12	47,61	1,61
»	30,51	2,21	15,29	48,01	»	51,99	27,05	33,75	39,20	48,78	23,58	15,26	12,38
»	33,30	2,57	2,33	38,20	»	61,80	26,29	29,55	44,65	42,21	34,37	11,74	11,68
»	40,50	3,26	11,05	54,85	»	45,15	31,02	28,72	40,26	42,99	18,36	18,16	20,49
»	35,73	1,94	1,47	39,14	»	60,86	28,69	24,64	46,47	48,42	21,70	20,21	9,67
»	11,30	2,10	29,67	43,07	»	56,93	8,41	26,94	64,65	16,99	11,76	68,62	2,63
»	11,91	2,29	22,84	37,04	»	62,56	17,05	26,64	56,31	35,80	13,51	45,94	4,75
»	10,75	2,34	5,16	18,25	»	81,75	16,50	23,56	59,94	35,59	11,86	40,25	12,30
»	16,41	2,36	5,84	24,59	»	75,41	5,66	21,99	72,35	14,68	8,39	73,42	3,51
0,013	20,28	2,84	3,11	26,23	0,90	72,87	2,29	24,42	73,29	—	8,31	90,41	1,28
0,0063	5,55	2,78	2,01	10,34	1,12	88,54	3,84	28,86	69,50	—	63,63	32,99	3,38
0,0091	10,32	2,91	5,21	18,44	1,24	80,32	3,74	30,69	65,57	—	12,5	84,09	3,41
0,014	6,24	0,47	0,92	7,63	0,88	91,49	15,60	24,46	59,94	13,33	50,47	34,28	1,92
Следы	14,50	2,32	3,92	20,74	Следы	79,26	9,92	50,00	38,89	6,90	13,79	75,86	3,45
»	14,25	2,55	9,86	26,66	»	73,34	13,55	48,54	37,33	11,40	15,79	70,17	2,64
0,0005	8,75	3,54	5,88	18,17	0,11	81,72	15,35	14,16	70,49	—	62,50	32,50	5,00
Следы	10,14	1,20	1,88	13,22	Следы	86,78	9,02	37,68	53,30	—	31,01	62,12	6,87
»	14,36	2,56	3,08	20,00	»	80,00	6,39	27,25	66,36	—	18,46	80,00	1,54
»	7,03	1,34	2,16	10,53	»	89,47	13,75	46,72	39,53	—	45,24	46,43	8,33
0,026	5,67	1,29	2,19	9,15	1,55	89,30	1,97	29,80	68,23	—	22,58	70,97	6,45
0,0068	6,98	1,11	0,7	8,79	0,72	90,49	13,21	28,54	58,65	10,45	20,90	67,16	1,49
0,005	6,39	1,07	3,33	10,79	0,37	88,84	19,11	41,72	39,00	18,92	28,98	46,25	5,85
0,036	15,86	1,29	1,11	18,26	0,47	81,27	6,51	82,05	11,44	—	6,65	92,00	1,35
0,002	13,02	1,65	4,94	19,61	Следы	80,39	23,43	45,57	31,00	22,21	34,63	35,46	7,70
Следы	—	—	—	—	—	—	12,50	48,18	37,92	10,61	18,18	66,66	4,55

6. Органическое вещество оказывает, повидимому, большое непосредственное влияние на садку ряда элементов, вызывая их обогащение в осадках, богатых $C_{орг}$. Это отмечается для V, Ni, Mo, частью P.

Так как многие черты распределения элементов в нижнефранских отложениях повторяются и на других объектах, древних и современных, можно думать, что сформулированные закономерности и принципы их генетического истолкования имеют более широкое значение для геохимии осадочных пород. Но чтобы убедиться в этом, нужны еще аналогичные исследования на ряде других горизонтов древних морских и озерных отложений. Выполнение их составит задачу дальнейших работ нашего коллектива.

ЛИТЕРАТУРА

- Архангельский А. Д. Условия образования нефти на Северном Кавказе. М.—Л., Изд. Сов. нефт. пром., 1927.
- Бабко А. К. Применение твердых восстановителей. Зав. лаб., 1937, № 6.
- Батурин В. П. О происхождении нефти. Бюлл. Моск. общ. испыт. природы, 1945, 20.
- Бруевич С. В. и Виноградова Е. Т. Осадкообразование в Каспийском море. Тр. Инст. океанол., 1949, 3.
- Будянская М. Л. Миграции фосфора в донных отложениях Каспийского моря. Тр. Гос. океаногр. инст., 1948, вып. 5 (17).
- Вебер В. В. 1. Общие результаты исследования. В кн.: К познанию современных аналогов нефтеносных фаций. М.—Л., 1950.
- Вебер В. В. 2. Тип осадков и накопление в них органического вещества. В кн.: К познанию современных аналогов нефтеносных фаций. М.—Л., 1950.
- Виноградов А. П. Колориметрическое определение ванадия с фосфорно-вольфрамовой кислотой. Докл. Акад. Наук СССР, сер. А, 1931, № 10.
- Войтова Е. В. К вопросу определения битумов в подмосковном буром угле. Хим. тверд. топл., 1936, 7, № 4.
- Горская А. И. Исследование органического вещества современных осадков. В кн.: К познанию современных аналогов нефтеносных фаций. М.—Л., 1950.
- Губкин И. М. Учение о нефти. М.—Л., Гос. науч.-техн. нефт. изд., 1932.
- Гуляева Л. А. Определение малых количеств никеля в осадочных породах. Журн. прикл. хим., 1945, 18, № 11—12.
- Гуляева Л. А. и Иткина Е. С. Определение малых количеств меди в осадочных породах. Журн. прикл. хим., 1944, 17, № 4—5.
- Добрянский А. Ф. Горючие сланцы СССР. Л.—М., Гостоптехиздат, 1947.
- Добрянский А. Ф. Геохимия нефти. Л.—М., Гостоптехиздат, 1948.
- Залманзон Э. С. Малые элементы в разрезах Воронежской области. В кн.: Вопросы литологии и стратиграфии СССР. Памяти акад. А. Д. Архангельского. М., Изд. Акад. Наук СССР, 1951.
- Залманзон Э. С. и Лизунов Н. В. О сравнимости данных химического и спектрального анализа при литологических исследованиях. Докл. Акад. Наук СССР, 1952, 86, № 6.
- Залманзон Э. С. и Шишова Е. С. Железо, марганец, фосфор и малые элементы в нижнефранских отложениях Второго Баку. Докл. Акад. Наук СССР, 1952, 85, № 4.
- Звенигородская В. М. Колориметрическое определение кобальта в железоникелевых рудах пирофосфатно-родановым методом. Зав. лаб., 1938, № 2.
- Кленова М. В. Инструкция по механическому анализу. Инструкции Гос. океаногр. инст., 1933, № 8.
- Кленова М. В. Геология моря. М., Учпедгиз, 1948.
- Кондратьева М. Г. и Енгуразов И. И. Девонские отложения Саратовского Поволжья. Изв. Акад. Наук СССР, сер. геол., 1951, № 2.
- Микрюков М. Ф. и Тимергазин К. Р. Новые данные по стратиграфии и литологии терригенных отложений Бавминско-Туймазинского района. Нефт. хоз., 1948, № 9.
- Миропольский Л. М., Солонцов Л. Ф. и Ковязин Н. М. 2. Об оолитовых рудах в нижнефранских отложениях Башкирии и Татарии. Изв. Казанск. фил. Акад. Наук СССР, 1950, № 1.
- Миропольский Л. М., Тимергазин К. Р., Солонцов Л. Ф., Ковязин Н. М. и Килигина. О девонских оолитовых железных рудах в Западной Башкирии и Восточной Татарии. Докл. Акад. Наук СССР, 1949, 66, № 1.

- Пахомова А. С. Марганец в морских осадках. Тр. Гос. океаногр. инст., 1948, вып. 5 (17).
- Пи́страк Р. М. Фации девонских и каменноугольных отложений Русской платформы и связь их со структурой. Тр. Инст. геол. наук Акад. Наук СССР, 1950, вып. 101, геол. сер., № 39.
- Пустовалов Л. В. Петрография осадочных пород. М., Гостоптехиздат, 1940.
- Пуцилло В. Г. Исследование битумов Кизеловского района. В кн.: Памяти акад. И. М. Губкина. М., Изд. Акад. Наук СССР, 1951.
- Радченко О. А. Современные представления о генезисе нефти и процессах ее преобразования и разрушения. В кн.: Памяти акад. И. М. Губкина. М., Изд. Акад. Наук СССР, 1951.
- Радченко О. А., Карпова И. П. и Чернышева А. С. Опыт геохимического исследования выветрелых горючих ископаемых высокой степени метаморфизации на материалах южной Ферганы. Тр. Всес. нефт. научно-исслед. геол.-разв. инст., 1951, вып. 57.
- Радченко О. А. и Федорова О. Я. Геохимические материалы по вопросу о нефтеносности Кизеловского района. Тр. Всес. нефт. научно-исслед. геол.-разв. инст., 1949, вып. 28.
- Родионова К. Ф. О превращении органического вещества под влиянием микробов морских илов и нефти в связи с вопросом о нефтеобразовании. В кн.: Памяти акад. И. М. Губкина. М., Изд. Акад. Наук СССР, 1951.
- Ромм И. И. Геохимическая характеристика современных отложений Таманского полуострова. В кн.: К познанию современных аналогов нефтеносных фаций. М.—Л., 1950.
- Савич В. Г. Физико-химическая характеристика водоемов и осадков Таманского полуострова. В кн.: К познанию современных аналогов нефтеносных фаций. М.—Л., 1950.
- Самойлов Я. В. и Титов А. Г. Железо-марганцевые конкреции со дна Черного, Балтийского и Баренцова морей. Тр. Геол. и мин. музея Акад. Наук, 1922, 3.
- Саян П. И., Пуцилло В. Г. и Успенский С. П. Битумы и битуминозные породы кембрийских отложений. Тр. Инст. нефти Акад. Наук СССР, 1950, 1, вып. 2.
- Страхов Н. М. Доманиковская фация Южного Урала. Тр. Инст. геол. наук Акад. Наук СССР, 1939, вып. 16, геол. сер., № 6.
- Страхов Н. М. Распределение железа в осадках озерных и морских водоемов и факторы, его определяющие. Изв. Акад. Наук СССР, сер. геол., 1948, № 4.
- Страхов Н. М., Бродская Н. Г., Князева Л. М., Разживина А. Н., Ратеев М. А., Сапожников Д. Г. и Шишова Е. С. Процессы образования осадков в современных водоемах. М., Изд. Акад. Наук СССР, 1954.
- Теодорович Г. И. Сидеритовая геохимическая фация морей и вообще соленых вод как нефтепроизводящая. Докл. Акад. Наук СССР, 1949, 69, № 2.
- Успенский В. А. и Горская А. И. Исследования по химии природных асфальтов. Тр. Всес. нефт. геол.-разв. инст., нов. сер., 1941, вып. 17.
- Успенский В. А. и Радченко О. А. К вопросу генезиса типов нефтей. Тр. Всес. нефт. научно-исслед. геол.-разв. инст., нов. сер., 1947, вып. 19.
- Успенский В. А. и Чернышева А. С. Вещественный состав органического материала из нижнесилурийских известняков в районе г. Чудово. Тр. Всес. нефт. геол.-разв. инст., 1951, вып. 57.
- Успенский В. А., Чернышева А. С. и Мандрюкина Ю. А. О рассеянной форме нахождения углеводородов в различных осадочных породах. Изв. Акад. Наук СССР, сер. геол., 1949, № 5.
- Успенский В. А., Шишкова А. П. и Антоновская Н. А. Исследование серий битуминозных образований, связанных определенными генетическими отношениями. Тр. Всес. нефт. научно-исслед. геол.-разв. инст., 1949, вып. 28.
- Фрост А. В. и Осницкая Л. К. К вопросу о происхождении нефти. В кн.: Памяти акад. И. М. Губкина. М., Изд. Акад. Наук СССР, 1951.
- Шахкельдян А. В. Колориметрический метод определения меди. Журн. прикл. хим., 1929, № 4.
- Clarke F. The data of geochemistry. 1924.
- Krumbein W. a. Garrels R. Origin and classification of chemical sediments in terms of pH and oxidation-reduction potential. Journ. Geol., 1952, № 1.
- Sandell E. B. Determination of chromium, vanadium and molybdenum in silicate rocks. Ind. Eng. Chem. anal. ed., 1936, 8, № 5.