

А. И. ГЕРМАНОВ, Л. А. БАННИКОВА

**ИЗМЕНЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА ОСАДОЧНЫХ ПОРОД
В ГИДРОТЕРМАЛЬНОМ ПРОЦЕССЕ КОНЦЕНТРАЦИИ СУЛЬФИДОВ**

(Представлено академиком Н. М. Страховым 15 III 1971)

С целью выяснения геохимических особенностей рассматриваемого явления были изучены квазилинейчатые спектры флуоресценции хлороформенной фракции органического вещества нижнемеловых пород рудного поля с пирит-киноварной сульфидной минерализацией (Северо-Западный Кавказ). Этот метод обладает высокой чувствительностью (до $10^{-11}\%$) и

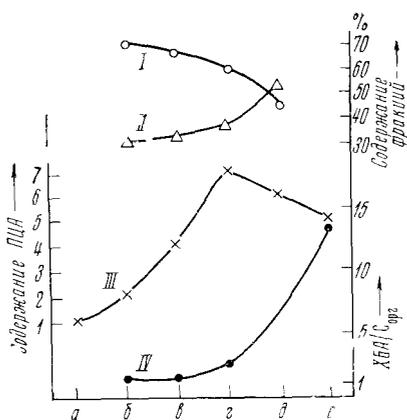


Рис. 1. Схема изменения содержания различных компонентов органического вещества в глинах в зависимости от характера изменения последних. I — содержание неуглеводородной фракции в хлороформенном битуме А (ХБА); II — содержание углеводородных фракций в ХБА глин; III — содержание полициклических ароматических углеводородов (ПЦА) в ХБА глин; IV — относительное содержание ХБА в глинах. а — киноварь, б — окварцованная глина, в — аргиллитизированная глина, г — уплотненная глина, д — мало измененная глина на краю рудного поля, е — глина вне рудного поля. а, б — образцы из зоны сульфидной минерализации (количество сульфидов возрастает от б к а); в, г — образцы из зоны бессульфидной минерализации (5 образцов). Шкала содержания ПЦА: 1 — следы, 2 — мало, 3 — ниже среднего, 4 — среднее, 5 — выше среднего, 6 — много, 7 — очень много

позволяет идентифицировать некоторые индивидуальные ароматические углеводороды в многокомпонентной смеси природных органических соединений (¹⁻³). Изучен разрез глинистых пород от неизмененных разностей их к сильно окварцованным рудовмещающим.

В распределении полициклических ароматических углеводородов (коронена — $C_{24}H_{12}$; 1,12-бензпирилена — $C_{22}H_{12}$; 3,4-бензпирена — $C_{20}H_{12}$; пирилена — $C_{20}H_{12}$ и пирена — $C_{16}H_{12}$) наблюдается определенная закономерность (рис. 1 и табл. 1). Все они, кроме коронена, содержатся в достаточно больших количествах во вмещающих глинистых породах, не затронутых гидротермальным процессом. Видимо, полициклизация органического вещества в них произошла еще в период возрастания температуры при погружении меловых пород (до 3—4 км).

В заметное более высоких количествах все указанные углеводороды присутствуют в гидротермально измененных глинах внешней зоны (⁴), где сульфидная минерализация не проявилась, но содержатся жилы и прожилки кальцита. Здесь присутствует и коронен, наиболее высококонденсированный (из изученных) углеводород.

Таблица 1

Описание образца	Коронен	1,12-Бензперилен	3,4-Бензпирен	Перилен	Пирен	Фон
Глина вне рудного поля	—	4	5	—	—	3
Глина на краю рудного поля	1	6	6	1	—	3
Глина из бессульфидной зоны, 80 м от рудного тела	1	7	7	1	—	3
То же, 60 м	1	7	7	1	—	—
То же, 100 м	—	7	7	1	—	—
Мусорная глина из зоны бессульфидной минерализации, 40 м	1	5	5	—	—	—
Аргиллитизированная глина из бессульфидной зоны, 20 м	—	7	7	—	—	4
Слабоокварцованная глина, 10 м	—	4	4	—	2	—
Сильноокварцованная глина из зоны сульфидной минерализации	—	2	2	—	1	—
То же	—	2	2	—	—	—
Киноварь	—	2	—	—	1	—
»	—	3	3	—	—	1
»	—	4	1	—	—	—
Минерал из группы кертизита	—	—	—	—	—	5
Керит из подстилающих известняков	—	2	—	—	—	4
Керит, периферия рудного поля	—	4	6	—	3	4
Кериты внешней зоны (9 образцов)	—	—	—	—	—	—

Примечание. 1 — следы, 2 — мало, 3 — ниже среднего, 4 — средне, 5 — выше среднего, 6 — много, 7 — очень много.

В породах внутренней зоны (⁴), где гидротермальный процесс привел к образованию окварцованных глин с сульфидами железа и ртути, полициклических углеводородов значительно меньше, коронен не обнаружен.

В хлороформенном битуме А керитов (прожилки, желваки) внешней зоны, которые образовались в предсульфидную стадию гидротермального процесса, указанные углеводороды не выявлены. В органическом минерале из группы кертизита, отложившемся в послесульфидную стадию во внутренней зоне, они также не наблюдаются.

Рассмотрев несколько возможных вариантов интерпретации полученных данных, авторы пришли к следующим выводам. Наблюдающееся распределение полициклических ароматических углеводородов подчеркивает геохимическое различие между бессульфидной (внешней) и сульфидной (внутренней) зонами гидротермально измененных пород, несмотря на существование примерно одинаковых температурных условий (150—180°). В первой из них органические соединения битуминозных глин испытали термические изменения, в частности конденсацию ароматических компонентов. Во внутренней зоне, где шли реакции с образованием сульфидов, органические соединения битуминозных вмещающих пород окислялись. В результате ароматические компоненты, как и ряд других, превращались в смолистые и иные кислородсодержащие соединения. Эта тенденция отчетливо видна (рис. 1) и по изменению состава хлороформенного битума А в том же геологическом разрезе.

Очевидно, главная роль в изменении органического вещества битуминозных глин во внутренней зоне принадлежала химическим реакциям между компонентами гидротермальных растворов и органическими соединениями пород. Последние окислялись, первые испытали эквивалентное восстановление. При этом могла иметь место химическая сульфатредукция с образованием H₂S (HS⁻, S²⁻, комплексные соединения). Это, по-видимому, и явилось одной из главных причин выпадения из горячих растворов тяжелых металлов в форме сульфидов, т. е. обусловило форми-

рование сульфидных рудных месторождений рассматриваемого типа в битуминозных осадочных породах (⁴⁻⁶).

Всесоюзный научно-исследовательский
институт гидрогеологии и инженерной геологии

Поступило
15 III 1971

Институт геохимии и аналитической химии
им. В. И. Вернадского
Академии наук СССР
Москва

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ В. Н. Флоровская, Т. А. Теплицкая, Р. М. Персонов, Геохимия, № 5 (1966). ² Т. А. Теплицкая, Тр. I межвузовск. конфер. пед. инст. по спектроскопии и радиофизике, 1965. ³ В. Н. Флоровская, Р. Б. Зезин и др., Диагностика органических веществ в горных породах и минералах магматического и гидротермального происхождения, «Наука», 1968. ⁴ А. И. Германов, Л. А. Башикова, Сов. геол., № 2 (1972). ⁵ А. И. Германов, Изв. АН СССР, сер. геол., № 6 (1953). ⁶ А. И. Германов, Изв. АН СССР, сер. геол., № 7 (1962).