

АКАДЕМИЯ НАУК УССР
ИНСТИТУТ ГЕОЛОГИИ И ГЕОХИМИИ ГОРЮЧИХ ИСКОПАЕМЫХ

На правах рукописи

УДК 550.4:552.53 /477.7/

ХМЕЛЕВСКАЯ
Елена Витальевна

ГЕОХИМИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ ФОРМИРОВАНИЯ ВЕРХНЕОРСКИХ
ЭВАЮРИТОВЫХ ОТЛОЖЕНИЙ ЮГО-ЗАПАДНЫХ ОБЛАСТЕЙ
УКРАИНЫ

Специальность 04.00.02 - геохимия

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата геолого-минералогических наук

Львов - 1991

ЛННБ України ім.В.Стефаника



00815564 (Т)

Работа выполнена в Институте геологии и геохимии горючих ископаемых Академии наук Украинской ССР.

Научный руководитель: доктор геолого-минералогических наук
О.И.Петриченко

Официальные оппоненты: доктор геолого-минералогических наук,
профессор Д.П.Казанский /Институт геологии и геофизики СО АН СССР, г.Новосибирск/

доктор геолого-минералогических наук
Н.М.Давиденко /Институт геологии и геохимии горючих ископаемых АН УССР, г.Львов/

Ведущая организация: Причерноморская геолого-разведочная экспедиция ПГО "Крымгеология", г.Одесса

Защита состоится " 15 " ноября 1991 г. в 15⁰⁰ часов
на заседании специализированного совета К 016.53.01 при
Институте геологии и геохимии горючих ископаемых АН УССР.

Адрес: 290053, г.Львов, ул. Научная, За

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института геологии и геохимии горючих ископаемых АН УССР.

Автореферат разослан " 4 " октября 1991 г.

Ученый секретарь
специализированного совета
кандидат геолого-минералогических
наук



Л.Т.Бойчевская

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. Верхнеюрские эвапоритовые отложения распространены в пределах западной и юго-западной окраины Восточно-Европейской платформы и слагают толщи в Предкарпатье и Преддобруджье. Постоянный интерес исследователей к этим отложениям был вызван, главным образом, необходимостью стратиграфического расчленения, а также их хорошими экраняющими свойствами при поисках нефти и газа. Изучение минералого-геохимических особенностей хемогенных пород практически никем не производилось. Отсутствие геохимических данных как важной составной части комплексного исследования затрудняет выяснение перспективности эвапоритовых отложений на связанные с ними полезные ископаемые. Актуальность изучения хемогенных пород юры возросла в середине 70-х годов после открытия толщи каменной соли в Преддобруджском прогибе, в связи с чем возник ряд требующих разрешения научных вопросов, касающихся состава, геохимических условий образования и оценки перспектив на полезные ископаемые (сода, калийные руды) галогенных пород. Учитывая все возрастающую потребность промышленности в минеральном сырье, исследование геохимических особенностей верхнеюрских эвапоритовых отложений юго-западных областей Украины представляется своевременным.

Цель и задачи исследований. Основная цель исследований заключалась в выяснении литолого-геохимических условий хемогенного осадконакопления в эвапоритовых бассейнах и литификации отложений. В связи с этим предполагалось решить следующие задачи:

1. Изучить вещественный состав сульфатно-карбонатных пород, закономерности распределения микроэлементов в них;
2. Исследовать минеральный состав каменной соли и установить его особенности;
3. Проследить закономерности распределения галофобных и галофильных микрокомпонентов в каменной соли;
4. Определить физико-химические условия хемогенной седиментации в верхнеюрском солеродном бассейне и установить конечную стадию осолонения;
5. Выявить физико-химические условия преобразования эвапоритов;
6. Определить место исследуемых отложений в системе хемогенного осадконакопления в юрский период и оценить их с позиций возможной связи с углеводородами.

Фактический материал. Материалом для исследований служили керновые образцы доломитов, ангидритов, гипсов и каменной соли. На территории Предкарпатья были опробованы разрезы, вскрытые скважинами на площадях Испас (скв. 1, 7), Шереметовская (скв. 2), Допушна (скв. 4, 5), Бисков (скв. 1), Вижицкая (скв. 1), Сегивская (скв. 1, 2), Средний Майдан (скв. 1). Образцы сульфатно-карбонатных пород и каменной соли на территории Преддобруджского прогиба отбирались на участке межозерья Китай-Котлабух из скважин 18с, 13с, 1с, 3с, 5с, 7с, 15с, 17с, 20с. В общей сложности изучено около 500 образцов. Для сравнения привлекались образцы верхнерурской каменной соли Средней Азии и Предкавказья.

В процессе исследований автором было описано 80 шлифов, изучен минеральный состав водонерастворимых остатков из 100 образцов каменной соли, выполнено свыше 600 ультрамикрхимических анализов растворов включений в галите, проведены замеры рН и общей газонасыщенности в 30 образцах каменной соли, дана интерпретация 100 спектральных и 35 химических анализов, изучено распределение брома в 30 и аммония в 85 образцах каменной соли.

Научная новизна работы. Впервые проведено комплексное минералого-геохимическое исследование каменной соли Преддобруджья и установлены химический состав пород, минеральный состав и морфологические особенности аутигенных примесей, содержание и распределение микрокомпонентов в породах, концентрации калия, брома и аммония; выделены морфологические типы седиментационного галита и рассчитана скорость накопления соли. Впервые для исследуемых соленосных отложений были широко применены методы термобарогеохимии и ультрамикрхимического анализа растворов включений в галите, с помощью которых выявлен химический тип солеобразующей рапы и прослежено изменение концентраций основных ионов в растворах Эвапоритового бассейна в процессе накопления галита, установлены физико-химические параметры среды соленакпления и условия постседиментационных преобразований осадков. Получены новые данные по геохимии врских карбонатных и сульфатных пород Предкарпатья и Преддобруджья.

Практическая ценность работы. Проведенные исследования показывают, что сульфатно-карбонатные породы верхней вры на изученных площадях по своей геохимической специализации являются бедными и характеризуются низкими концентрациями микроэлементов. Каменная соль представляет интерес как непосредственное сырье для народного

хозяйства. Она не содержит признаков содо- и калиеносности и обеднена такими микрокомпонентами как бром, иод, калий.

Основные защищаемые положения.

1. Растворы эвапоритового бассейна Предобруджья по соотношению хлоридов натрия, калия и магния практически не отличались от современных концентрированных океанических вод. Принципиальное отличие состояло в отсутствии в составе растворов сульфата магния и наличии хлорида кальция, в связи с чем по химической классификации они относились к хлоридному типу, хлоркальциевому подтипу.

2. Существование солеродного бассейна завершилось в начале галитовой стадии при максимальном содержании в растворах хлорида калия 30 г/л, что составляло около 30% от той насыщенности по этому компоненту, которая необходима для его выпадения в осадок.

3. Литификация хомогенных осадков завершилась на стадии диагенеза при температуре ниже 40⁰С и активном участии остаточных хлоркальциевых растворов, слабо насыщенных азотом, углекислым газом и метаном.

4. Данные о химическом составе и концентрации растворов солеродного бассейна свидетельствуют о неперспективности эвапоритовой толщи на калийные руды, соду и сульфатные соли. Процессы эвапоритизации растворов способствовали более интенсивному поступлению и осаждению органического вещества на континентальном склоне северной окраины Тетиса, что представляет практический интерес в связи с поисками углеводородов в области северо-западного шельфа Черного моря.

Апробация работы. Основные положения диссертации были доложены на 4-х конференциях молодых ученых и специалистов ИГГГи АН УССР (1986-1990 г.г.); на IV Всесоюзном совещании "Проблемы морского и континентального галогенеза" (г.Новосибирск, 1988 г.), на Всесоюзном литологическом совещании "Осадочные формации и связанные с ними полезные ископаемые" (г.Ростов-на-Дону, 1990 г.); на Международном симпозиуме по геохимическим методам поисков полезных ископаемых (ЧСФР, г.Прага, 1990 г.). Результаты работы изложены в 7 опубликованных статьях и научном отчете.

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, 6 глав и заключения, изложенных на 181 страницах машинописного текста. Работа иллюстрирована 45 рисунками, 21 таблицей. Список литературы включает 165 наименований.

Научный руководитель: доктор геол.-мин. наук Петриченко О.И., которому автор благодарен за консультации и постоянное внимание к работе. Автор признателен сотрудникам отдела кандидатам геол.-мин. наук Ковалевичу В.М., Шайдецкой В.С., кандидату хим. наук Кушниру С.В., кандидату геол.-мин. наук УкрНИГРИ Карпенчуку Д.Р. за помощь в работе и критические замечания при обсуждении результатов.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Глава 1. ГЕОЛОГИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ И ИСТОРИЯ РАЗВИТИЯ СТРЫЙСКОГО И ПРЕДОБРУДЖСКОГО ПРОГИБОВ В ВРСКОЕ ВРЕМЯ

В западных и юго-западных областях Украины верхнеюрские эвапоритовые отложения распространены в Стрыйском и Предобруджском прогибах.

Стрыйский прогиб. Изучению его геологического строения и стратиграфии в пределах Предкарпатья большое внимание уделяли В.В.Глушко, О.С.Вялов, И.Б.Вишняков, В.И.Славин, Ф.М.Анастасьева, Я.М.Сандлер, Г.П.Ворона, В.Н.Утробин, В.Г.Дулуб, В.С.Буров и многие другие. Согласно исследований этих ученых для прогиба было характерным асимметричное строение, его северо-восточное крыло было пологим и длинным, а юго-западное – крутым и коротким, осложненным системой сбросов. Современное распространение врских отложений в прогибе ограничено системой глубинных разломов типа Краковецкого, в пределах которого мощность пород превышает 2500 м. В строении прогиба выделены внешняя часть, куда относится восточный борт с моноклинальным залеганием пород, и внутренняя часть, включающая западный борт прогиба. Накопление хемогенных пород верхнеюрского возраста было приурочено к восточной, внешней части Стрыйского прогиба. Эти отложения выделены в рава-русскую свиту кимериджского возраста и представлены чередованием доломитов, доломитизированных известняков и ангидритов, с включениями пестроцветных аргиллитов и мергелей. Мощность отложений 20–250 м. Образование эвапоритов происходило в лагунах, отделенных от моря только подводными порогами. Периодическое поступление морских вод в лагуну способствовало понижению солености и обеспечивало непрерывный переход от ангидритов к карбонатным породам.

Предобруджский прогиб. Исследование тектоники и стратиграфии

Преддобруджского прогиба проводили В.В.Глушко, В.И.Славин, Л.Ф. Романов, Б.С.Слысарь, В.Ф.Мороз, Ф.С.Перес, Б.М.Полухтович, И.В. Висоцкий, П.К.Иванчук, Д.Е.Панченко, М.А.Петросьянц, Л.В.Покровская, П.М.Сухаревич, Л.Е.Шлезингер, А.Я.Эдельштейн, М.В.Червинская, Б.Л.Гуревич и ряд других ученых. Их исследованиями установлено, что описываемый объект сложен триасовыми и юрскими отложениями и расположен в зоне сочленения складчатого сооружения Добруджи с платформой. В структуре прогиба отмечается асимметрия выражающаяся в том, что крыло, прилегающее к Добрудже – крутое, а крыло вблизи платформы – пологое. Породы юрского возраста, выполняющие прогиб, залегают спокойно, образуя складки платформенного типа. Наличие системы сбросов на севере и юге платформы предопределило интенсивное прогибание и накопление 2500 м осадочной толщи юры в центральных районах прогиба. На территории прогиба распространены отложения средней и верхней юры, нижнеюрские образования не установлены.

Хемогенные породы кимериджского возраста выделены в вишневской серии под названием конгазская свита. В ее составе присутствуют песчаники, глины, алевролиты, конгломераты, различные известняки, доломиты, ангидриты, гипсы и каменная соль. Мощность конгазской свиты изменяется от 12–15 м до 445 м. Образование эвапоритовых пород происходило в лагуне, которая объединяла ряд более мелких полуизолированных водоемов с различной концентрацией солей. Роль разделительных барьеров играли рифогенные постройки оксфордского возраста. В одном из участков лагуны сложились благоприятные условия для накопления каменной соли.

Глава 2. МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Исследование геохимических особенностей верхнеюрских эвапоритовых отложений проводилось по двум направлениям: 1. Изучение вещественного состава хемогенных пород; 2. Определение физико-химических условий содепокопления. Анализ вещественного состава сульфатных и карбонатных пород выполнялся по результатам химического, силикатного, полуколичественного спектрального анализов, рентгенометрических и масс-спектрометрических исследований. Структурно-текстурные особенности пород выяснялись автором с помощью петрографического описания шлифов.

В каменной соли изучались воднорастворимая часть и нерастворимый в воде остаток. Химический состав, содержание основных ионов в

каменной соли, содержание брома устанавливались с помощью химического и микрохимического анализов водных и спиртовых вытяжек. Для выявления количеств аммония применялся метод добавок с использованием реактива Неслера и фотоэлектроколориметра Ф-56ТМ.

Изучение минерального состава водонерастворимого остатка каменной соли проводилось с использованием гранулометрического анализа, иммерсионного метода, разделения в тяжелых жидкостях, отмучивания пелитовой фракции, описания морфологических особенностей минералов под бинокулярном, а также рентгенометрических и масс-спектрометрических методов.

Определение физико-химических условий образования каменной соли проводилось методами термобарогеохимии, и в частности, методом ультрамикрoхимического анализа растворов включений в галите. Выполнены замеры рН и общей газонасыщенности растворов.

В процессе исследований был предложен новый вариант определения концентрации магния в хлоркальциевых растворах, основанный на совместном осаждении из растворов ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} и расчета концентрации магния по разнице плотности совместного осадка и осадка кальция.

Глава 3. ЛИТОЛОГО-ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ВЕРХНЕУРСКИХ КАРБОНАТНЫХ И СУЛЬФАТНЫХ ЭВАПОРИТОВЫХ ПОРОД ПРЕДКАРПАТЯ И ПРЕДДОБРУДЖА

Литологическое описание верхнеурских доломитов и ангидритов проводилось рядом исследователей, главным образом, в процессе стратиграфического расчленения осадочных пород. Подобная характеристика юрских эвапоритов Предкарпатья присутствует в работах В.Н. Утробина, О.М. Анастасьевой, Е.Е. Мигачевой, В.И. Перваковой, Я.М. Сандлера, И.Б. Вишнякова и ряда других ученых; в Преддобруджье такой анализ был выполнен Л.Ф. Романовым, В.Ф. Морозом, Н.К. Бургелей и другими. В то же время данные по геохимическим особенностям хемогенных пород верхней юры в литературе практически отсутствуют. Краткие сведения о химическом составе доломитов и ангидритов юры Воляно-Подоллии приводятся в работах О.М. Анастасьевой (1958 г.), для пород Преддобруджья подобные сведения нам не известны.

В связи с появлением нового каменного материала по юрским хемогенным отложениям рава-русской свиты юго-восточной части Стрийского прогиба и конгазской свиты Преддобруджского прогиба нами проведено литолого-геохимическое изучение слагающих их доломитов

и ангидритов. В результате установлено, что по внешнему облику, химическому составу и текстурно-структурным характеристикам однотипные породы двух регионов весьма схожи.

Так, доломиты серого, вишневого, коричневатого цвета, пелитоморфные, тонко- и мелкозернистые, массивные, пятнистые или нечеткослоистые. Основная масса породы сложена зернами доломита размером 0,01-0,02 мм, участками встречаются более крупные его ромбоэдры (0,03-0,04 мм). В качестве примесей присутствуют алевритовые частицы кварца, плагиоклаза, мусковита, аутигенный пирит, который иногда окислен и замещен гидроокислами железа. Глинистая составляющая сложена гидрослюдой и хлоритом. Частой примесью являются целестин и ангидрит. Изотопный анализ в доломите показал значение $\delta C^{13} = +2,4\%$, $+2,7\%$, что характерно для морских карбонатных пород. В химическом составе доломитов основными компонентами являются CaO, CO₂ и H₂O. В небольших количествах имеются SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, SO₃, входящие в состав терригенной примеси и ангидрита. Спектральным анализом установлен следующий комплекс микроэлементов: Zr, Co, Mn, Mg, Si, Al, Ni, Mo, V, Y, Cu, Ti, Fe, La, Ba, Sr, Li, Ga, Pb, Sn, Cr. Из них только количество стронция близко к кларковым значениям. Накопление этого компонента в эвапоритовых осадках, как известно, связано с его осаждением из сконцентрированной морской воды. В доломитах и доломитизированных известняках часто наблюдаются маломощные участки, сильно обогащенные целестином. Так, в одном из образцов площади Испас (Предкарпатье) в массивном доломите был встречен прослой 0,5-2,0 см, содержащий скопления кристалликов этого минерала. Содержание стронция в этом образце превышало 3%. Максимальное количество целестина осаждается на границе доломитовой и сульфатной стадий осадконакопления, в связи с чем, обогащенные целестином прослой в доломитах отражают момент, когда концентрация морской воды приблизилась к стадии садки сульфатов.

Ангидриты представлены голубыми, белыми, серыми, темно-серыми, розовыми, коричневатыми, реже неравномерноокрашенными породами с тонкомелкозернистой структурой и массивной, пятнистой, неяснослоистой текстурой. В некоторых образцах текстура ячеистая или очковая, образованная массой тонких трещинок, выполненных карбонатным или глинистым веществом. Много схожих моментов выявлено при петрографическом изучении сульфатных пород двух регионов. Основными

микроструктурами в них являются микрозернистая и гетеробластовая. В последней выделяются чешуйчатая, волокнистая и спутанно-волокнистая, радиально-лучистая, таблитчатая и порфириобластовая разновидности. В качестве примесей присутствуют карбонаты - доломит и кальцит, глинистые минералы - хлорит и гидрослюда. В целом, ангидриты являются химически чистыми породами, содержание CaSO_4 в них достигает 97-99%. В ангидритах формации установлены микроэлементы: Zr, Mg, Si, Fe, Al, Cu, Ti, Ba, Sr, Mn, Ni, V, La, Y, Co. По сравнению с доломитами набор микроэлементов несколько сократился: отсутствуют Mo, Pb, Cr, Ga, периодически встречаются Zr, Co, Ni, V, Y, Cu, Sn, уменьшились содержания Ti, Fe, La, Ba, Si, Al, Mn. Количество стронция изменяется в тех же пределах.

Гипсы в рава-русской свите развиты ограниченно на Воляно-Пододлии и были описаны О.М. Анастасьевой (1958 г.). В изучаемом нами регионе Предкарпатья эти породы не встречены. Широко распространены гипсовые образования в отложениях конгаской свиты Преддобруджского прогиба, где формируют прослой, линзы и прожилки в ангидритах. Гипс в основном крупнокристаллический, реже мелкозернистый, образуется в результате гидратации ангидрита, процесс гипсотизации четко фиксируется как на макро-, так и на микроуровне. В химическом составе пород преобладают CaO и SO_3 , остальные оксиды присутствуют в виде следов. Из микрокомпонентов установлены Mg, Si, Ti, Al, Mn, Fe, Cu, Sr, Cr, Ba, Cd. В отличие от ангидритов в гипсах обнаружены Cr, Ga, Pb, в меньших количествах находятся Mg, Mn, Fe, несколько обогащены гипсы Zr и Ti.

Помимо чистых доломитов, ангидритов и гипсов в исследуемых эвапоритовых толщах присутствуют смешанные доломит-ангидритовые и гипс-ангидритовые породы, которые выделяются по соотношению основных породообразующих компонентов и существенно не отличаются от мономинеральных по содержанию микроэлементов.

Проведенные исследования в целом позволяют заключить, что несмотря на некоторые различия в истории геологического развития, геохимические условия образования верхнеюрских эвапоритовых отложений начального этапа в Стрийском и Преддобруджском прогибах были схожими. Они обусловили осаждение карбонатов и сульфатов кальция в процессе прогрессирующего осолонения морской воды при слабом влиянии терригенного материала, привносимого с суши. Количество последнего закономерно уменьшается от доломитов к ангидритам. Гео-

химические аномалии в содержании элементов не установлены, количество их во всех случаях ниже кларковых. Исключение составляет неоднократное и резкое повышение концентраций стронция в доломитах, связанное с локальным обогащением их целестином. В изученных нами разрезах подобные проявления маломощны и представляют только минералогический интерес. Тем не менее, на других участках эвапоритовых бассейнов образование целестина могло иметь большие масштабы и представлять практическую ценность.

Глава 4. МИНЕРАЛОГО-ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ КАМЕННОЙ СОЛИ ПРЕДДОБРУДЖЬЯ

Первые сведения о каменной соли конгазской свиты были приведены Ю.М.Бутковским, Е.С.Туревской и В.У.Беляевым (1976) и касались стратиграфического положения и литологической характеристики соляных пород. Впоследствии эти вопросы рассматривались в работах Л.Ф.Романова, С.М.Корневского, В.Г.Турминой. Исследование минералого-геохимических особенностей каменной соли проведено нами впервые. Соленосные отложения развиты в центральной части Преддобруджского прогиба в межозерье Китай-Котлабух и имеют мощность от 11 до 78 м. Каменная соль белого, серого и темно-серого, розового цвета, иногда водяно-прозрачная. Структура пород неравномернозернистая, преобладают средне- и крупнозернистые разности, изредка наблюдаются мелкозернистые образования. Текстура массивная, неяснослоистая и слоистая, реже тонкоплитчатая или флюидальная. Степень перекристаллизации слабая. Основным породообразующим минералом является галит. Анализ водных вытяжек показал, что содержание NaCl изменяется от 93 до 98%, установлено небольшое количество KCl (до 0,02%) и CaCl_2 (от 0,03 до 0,6%). Количество воднонерастворимого остатка в изученных образцах не превышает 5%. Основными его аутигенными компонентами являются тонкозернистые агрегаты и таблитчатые кристаллы ангидрита, веретенообразные зерна кальцита, ромбоэдрические формы доломита, розетковидные образования кварца, мелкозернистые скопления пирита, призматические кристаллы целестина и кубические кристаллы флюорита. Сравнение с аутигенными примесями врской каменной соли гаурдакской свиты Средней Азии показало существование некоторых различий в составе, количестве и морфологических особенностях минеральных компонентов, которые указывают на более низкую концентрацию рапы в солеродном бассейне Преддобруджья.

В верхнеурьской каменной соли Преддобруджья установлено присут-

ствие следующих химических элементов: Zn, Mg, Si, Fe, Al, Cd, Cu, Ti, Ba, Sr, Mn, содержания которых невелики и мало изменяются как по разрезам, так и по простиранию соляной толщи. Большая часть указанных элементов приурочена к воднонерастворимому остатку каменной соли. Кадмий и медь концентрируется в растворах жидких включений в галите. Наиболее невыдержанными являются содержания стронция, которые колеблются от $3,9 \cdot 10^{-4}$ до $3,2 \cdot 10^{-1}$ %. Так как стронций сохраняется в растворе только до конца галитовой стадии, то его присутствие в виде целестина можно рассматривать как одно из свидетельств образования этой соли на начальном этапе соленакпления.

Содержание брома в каменной соли Преддобруджья изменяется от 0,0027 до 0,0063% и в среднем составляет 0,0035%. По сравнению с экспериментально установленными значениями брома в начале садки галита, равным 0,0068%, полученные нами данные являются пониженными. Количество хлора составляет 57,48-61,88%. Величина бром-хлорного коэффициента колеблется от 0,038 до 0,10, а в среднем равна 0,058. Пониженное содержание брома в каменной соли и низкое значение бром-хлорного коэффициента обусловлено, по-видимому, специфическим химическим составом солеобразующих растворов, в котором значительную роль играли хлориды кальция и магния. Согласно данным М.Г.Валяшко (1976) эти соединения резко понижают способность брома изоморфно входить в кристаллическую решетку галита. Серия спиртовых вытяжек из галита показала, что величина бром-хлорного коэффициента для жидких включений составляет в среднем 1,26, т.е. на порядок выше значений бром-хлорного коэффициента в соляных породах. Таким образом, подтверждается неравномерное распределение брома между кристаллической решеткой и жидкой фазой в галите. Кроме брома в каменной соли проводилось определение иода, однако, чувствительность микрохимического метода оказалась недостаточной, и присутствие компонента установлено не было.

Геохимия аммония на галитовой стадии соленакпления, в отличие от стадий садки калийных солей, оставалась практически не изученной. Установленное нами содержание этого компонента в галите некоторых галогенных формаций приблизительно одинаковое, составляет в среднем 0,0020 вес.% и не зависит от химического типа солеобразующей рапы и степени измененности отложений. Не изменяется концентрация аммония и в галите, содержащим углеводороды.

Глава 5. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ СОЛЕНАКОПЛЕНИЯ В ВЕРХНЕУРСКОМ ЭВАПОРИТОВОМ БАССЕЙНЕ ПРЕДБОРУДЬЯ

Изучение физико-химических условий соленакопления в верхнеурском эвапоритовом бассейне Предборуджского прогиба проводилось с применением методов термобарогеохимии, и, главным образом, ультрамикрoхимического анализа растворов включений в седиментационном и перекристаллизованном галите.

Исследуемая каменная соль содержит массу реликтов седиментационного галита. Среди них выделяются следующие морфологические типы: 1) реликты "воронок" или "лодочек", 2) перистый галит с зональностью типа "елочек", 3) скелетные образования типа "туманности" (отнесены условно к седиментационным). Замеры ширины зон реликтов позволили рассчитать, что максимальная скорость роста галита составляла 12,7 см в год.

Включения в седиментационном галите преимущественно однофазовые жидкие, имеют кубическую форму и размеры от десятых микрона до 100-120 мкм. Химический состав растворов включений в седиментационном галите определялся в образцах, отобранных из керна пяти скважин, вскрывающих центральные и периферические участки соляной толщи. Установлено, что по химическому составу растворы принадлежат к хлоридному типу. В них определялось содержание ионов K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , количество Na^+ и Cl^- было рассчитано, концентрация SO_4^{2-} не превышает 0,5 г/л, присутствие HCO_3^- не установлено.

Основным источником калия в эвапоритовом процессе является морская вода. На начальном этапе кристаллизации галита содержание калия в рапе Предборуджского солеродного бассейна было равно 5-6 г/л. В процессе соленакопления концентрация этого компонента увеличивалась и достигла своего максимального значения, равно 15,5 г/л, а в среднем составляла 7,9 г/л. Повышение концентрации не было поступательным и непрерывным. Периодическое разбавление рапы приводило к понижению содержаний калия, а в конечном итоге препятствовало его накоплению в значительных количествах.

Содержание кальция в начале кристаллизации галита составляло 8,5-11,6 г/л, на более поздних этапах достигало 22,0 г/л, в среднем равнялось 10,5 г/л. Концентрация магния изменялась от 7,9 до 30,5 г/л, при среднем содержании - 13,0 г/л.

В пересчете на солевой состав в растворах установлено присутствие хлорида калия (от 6,9 до 29,6 г/л, среднее 15,2 г/л), хлори-

да кальция (от 18,1 до 55,0 г/л), среднее 29,1 г/л, хлорида магния (от 30,9 до 83,1 г/л, среднее 55,8 г/л). Общая минерализация растворов была не менее 320-350 г/л. Максимальное количество хлорида калия в растворах (29,6 г/л) составляет около 30% от той насыщенности по этому компоненту, которая необходима для его осаждения. Это позволяет заключить, что концентрация солеобразующей рапы в процессе осадконакопления не достигала стадии садки калийных солей. Растворы включений в седиментационном галите представляют собой слабокислую среду, величина $pH = 5,5-6,0$.

В каменной соли, кроме седиментационного, присутствует прозрачный, перекристаллизованный галит, который образует маломощные прослойки, отдельные зерна или выполняет промежутки между зональными реликтами. Структура перекристаллизованного галита в прослойках неравномернозернистая или крупнокристаллическая. Преобладающими включениями являются однофазовые жидкие, реже встречаются двухфазовые (твердое вещество + жидкость, жидкость + твердое вещество), твердая фаза в которых представлена отдельными кристаллами или пучками тонкоигольчатого ангидрита, иногда пиритом. Форма включений неправильная, удлинённая, крабообразная, прямоугольная, размеры колеблются от 20 до 1000-1300 мкм.

По химическому составу растворы включений в перекристаллизованном галите относятся к хлоридному типу и содержат тот же набор основных ионов, что и седиментационный. Содержание этих компонентов несколько отличается от приведенных выше. Концентрация калия изменяется от 1,0 до 7,5 г/л и в среднем равна 4,6 г/л. Отмечено, что содержание калия в растворах включений, расположенных между зональными седиментационными реликтами, несколько выше его количеств во включениях, которые находятся в прозрачном галите без признаков седиментационной структуры. Это указывает на то, что с увеличением степени диагенетических преобразований каменной соли происходила потеря калия из растворов.

Содержание кальция в растворах включений колеблется от 8,3 до 36,0 г/л (среднее - 20,6 г/л), магния от 13,0 до 39,5 г/л (среднее - 26,9 г/л). В солевом составе растворов среднее содержание хлорида калия составляет 8,8 г/л, хлорида кальция - 53,4 г/л, хлорида магния - 102,2 г/л. Водородный показатель (pH) в растворах включений в перекристаллизованном галите составляет 4,5-5,0 и отвечает более кислой среде, чем растворы седиментационного галита.

В исследуемом галите существенно газовых включений не обнару-

жено. Основная масса газов присутствует в растворенном виде. Общая газонасыщенность растворов включений в седиментационном галите изменяется от 1,5 до 9 мл/л, в подошве соляной толщи ее величина равна 4 мл/л. Такое небольшое количество растворенных газов могло быть обусловлено низкими давлениями, которые возникали в солеродном бассейне на глубине 16-20 м. В некоторых периферийных областях глубина бассейна не превышала 8-10 м. Газонасыщенность растворов включений в перекристаллизованном галите изменялась от 0,5 до 14 мл/л. Наличие только однофазовых жидких включений свидетельствует о том, что температура растворов не превышала 40°C. Химическим масс-спектрометрическим анализом установлено, что в газовой смеси присутствует азот (от 72,7 до 83,3 об.%), метан (4,4-9,1 об.%) и углекислый газ (10,0-18,2 об.%). Отсутствие в смеси тяжелых углеводородов указывает на маловероятность нефтегазопроявлений в подсолоненных отложениях.

Проведенные исследования позволяют заключить, что каменная соль Преддобрудья сложена преимущественно первичным седиментационным галитом и несет слабый отпечаток процессов перекристаллизации. Химический состав солеобразующей рапы соответствовал хлоридному типу. Количество калия на стадии седиментогенеза было низким и недостаточным для образования калийных солей.

Процессы перекристаллизации соляного осадка происходили при температуре не выше 40°C под воздействием остаточных маточных рассолов, захороненных в рыхлом осадке, химический состав которых также отвечал хлоридному типу.

Рассолы солеродного бассейна Преддобрудья по соотношению хлоридов калия, магния и натрия были близки к современной стуженной океанической воде и отличались от нее тем, что содержали хлорид кальция. Вопрос об источнике этого соединения в рапе солеродных бассейнов в течение продолжительного времени остается дискуссионным. При исследовании некоторых образцов седиментационного галита из каменной соли верхнеюрского возраста Предкавказья и Средней Азии в составе растворов включений также были обнаружены заметные количества хлорида кальция. Несмотря на то, что основная часть этих соленосных отложений образовалась из рапы хлормagneвиевого состава с содержанием хлорида кальция 1,3-1,4 г/л (Петриченко О.И., 1989), на отдельных этапах соленакопления состав рапы изменялся в хлоркальциевый (количество $CaCl_2$ повышалось до 17,3-103,8 г/л) и

был весьма близок к составу рапы Предобруджского солеродного бассейна, в котором хлорид кальция присутствовал постоянно. Не исключено, что океанические воды, питавшие эти эвапоритовые бассейны, имели хлоридный состав и отличались пониженным содержанием сульфат-иона, о чем свидетельствуют очень низкие концентрации этого компонента в составе растворов вclusions в галите трех юрских галогенных формаций.

Глава 6. ЭВАПОРИТОВЫЕ ФОРМАЦИИ ЮРЫ И НЕФТЕГАЗОНОСНОСТЬ

С целью выявления общих закономерностей формирования эвапоритовых толщ в юрское время, а также для определения места исследуемых отложений в системе хемогенного осадконакопления был проведен анализ распространения, состава и полезных ископаемых юрских эвапоритов мира. Обобщение большого литературного материала свидетельствует о том, что наиболее интенсивно процессы накопления эвапоритов проявились в ранне- и позднерурское время и были приурочены к трем областям: 1. Атлантической; 2. Тихоокеанской; 3. Тетической.

Крупным регионом развития сульфатных и соляных пород в Атлантической области является соленосная провинция Мексиканского залива. К нижней-средней юре относятся ангидриты формации Вернер и толща каменной соли Луанн. В верхней юре выделяются ангидриты Хейнсвилл, которые вместе с подстилающими юрскими отложениями содержат залежи углеводородов и принадлежат к нефтегазонасному бассейну Галф-Кост. Эвапориты юры развиты также на юго-востоке Мексики, на Кубе и севере Южной Америки, на западе Африки, и представлены каменной солью, гипсами и ангидритами. Мощные отложения каменной соли раннеюрского возраста обнаружены вдоль Атлантической континентальной окраины Северной Америки и Западной Европы.

Юрские отложения в Тихоокеанской области известны во внутренних штатах США и в Андийской области Южной Америки. В Северной Америке гипсы и ангидриты выделены в байосскую формацию Джипсум-Спринг и оксфордскую формацию Прюсс. Подстилающие и перекрывающие эвапориты отложения являются нефтегазонасными и входят в состав нефтегазонасного бассейна Скалистых гор. В Андийской области эвапориты средней-верхней юры распространены в Колумбии, Перу, Аргентине, Чили и представлены ангидритами, гипсами и каменной солью. В центральной части Перу с соляными куполами юры связаны месторождения нефти и газа бассейна Укаяли. В Аргентине юрские ангидриты

формации Аукильк перекрывает нефтесодержащие отложения.

В Тетической области образование эвапоритовых пород происходило вдоль пассивной (Гондванской) и северной активной (Евразийской) континентальных окраин. На Африканском континенте сульфатные породы вры известны в южных районах Туниса, в Ливии, Сомали, Эфиопии. Каменная соль обнаружена в пределах Центральной Алжирской области Сахаро-Ливийского нефтегазоносного бассейна и в Южной Танзании. Многочисленные толщи хомогенных пород врского возраста на Ближнем Востоке совпадают по расположению с нефтегазоносным бассейном Персидского залива. Возраст отложений кимеридж-титонский. Наиболее распространены ангидриты формаций Хит и Араб, с которыми связано большое количество нефтяных залежей. Каменная соль присутствует на территории Кувейта, Йемена, Ирака, Ирана. В Сирии и Турции встречены пласты врских ангидритов.

В Западной Европе также распространены в основном ангидритовые породы. Так, в Испании известны нижнелейасовые гипсы и ангидриты. Во Франции, в Аквитанском нефтегазоносном бассейне ангидриты присутствуют в терригенно-карбонатных породах нижней и средней вры. Прослойки каменной соли и ангидритов залегают и в доломитах верхневрского возраста, с которыми связаны залежи нефти и газа. Пласты ангидрита верхней вры в ФРГ приурочены к гигасовым слоям, плитчатым известнякам Зинбеаузер и мергелям Мюндер, в которых найдена нефть. В разрезе газоносного поднятия Бентгайм вместе с ангидритами присутствует каменная соль. В Англии гипсы и ангидриты известны в пурбекских слоях.

В Евразийской части эвапоритовые отложения кимеридж-титонского возраста развиты в Преддобрудье, Предкарпатье, Горном Крыме, Предкавказье и Средней Азии, и представлены ангидритами, гипсами, каменной и калийными солями. Последние присутствуют в соленосных формациях Предкавказья и Средней Азии и изучены достаточно полно. В пределах распространения галогенных пород Средней Азии находится Амударьинская нефтегазоносная провинция. Нефтегазоносность связана с врскими подсолевыми, а газоносность — с надсольевыми породами нижнего мела. Другие регионы, в том числе Предкарпатье и Преддобрудье, являются постоянными объектами поисков нефти и газа.

Как следует из приведенного анализа залежи углеводородов связаны с большинством врских эвапоритовых отложений мира, что указ-

вают на необходимость оценки всех видов природной связи углеводородов и эвапоритов при изучении новых хемогенных формаций.

Так, в Предобруджье, проведенные нами физико-химические исследования каменной соли показали маловероятность вертикальной связи углеводородов и соли. Однако, палеогеографические условия хемогенного осадконакопления позволяют предполагать наличие латеральной связи. Поскольку Предобруджский эвапоритовый бассейн располагался близко к источнику питания, и морские воды поступали в него с юго-востока из Пра-Черноморского бассейна, то, исходя из существующих представлений о парагенетической связи солей и углеводородов, основное количество органического вещества могло осадаться на границе морских и лагунных условий. Сопоставление имеющихся на сегодня данных показывает, что перспективным в этом отношении может быть северо-западный шельф Черного моря.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные выводы диссертационной работы могут быть сведены к следующим положениям:

1. Геохимические условия формирования хемогенных карбонатных и сульфатных пород в Стрийском и Предобруджском эвапоритовых бассейнах были весьма схожими. В Предобруджье процесс галогенеза был более продолжительным и завершился образованием толщи каменной соли. К моменту выпадения первых кристаллов галита рапа эвапоритового бассейна по соотношению хлоридов натрия, калия и магния соответствовала современной океанической воде, ступенной до стадии садки галита, однако, отличалась от нее по содержанию хлорида кальция и сульфата магния. Значительные количества хлорида кальция и практически полное отсутствие сульфата магния в химическом составе рапы указывают на ее принадлежность к хлоридному типу, хлоркальциевому подтипу. На основе сопоставления данных по химическому составу растворов включений в галите верхнеюрских галогенных формаций Предобруджья, Предкавказья и Средней Азии, предполагается, что хлоридный состав и пониженное содержание сульфат-иона было характерным для химического состава океанических вод, питавших эти солеродные бассейны в юрское время.

2. Химический состав каменной соли, главным компонентом в котором является хлорид натрия; минеральный состав аутигенных примесей и, в частности, преобладание ангидрита, ромбоэдрические формы кальцита и доломита, отсутствие магнезита, примесь целестина и

флюорита; низкие содержания брома и величина бромхлорного коэффициента позволяют заключить, что развитие соленосного бассейна было прервано в начале галитовой стадии. На это же указывает концентрация хлорида калия в растворах включений в седиментационном галите, максимальное значение которой не превышало 30 г/л и составляло только около 30% от той насыщенности по этому компоненту, которая необходима для его выпадения в осадок.

3. Исследование каменной соли показало, что сложена она преимущественно седиментационным галитом с характерной зональностью. Прозрачный галит выполняет промежутки между зональными реликтами или образует отдельные зерна и маломощные прослойки. Невысокая степень постседиментационных преобразований каменной соли, расположение, форма, однофазовость включений в прозрачном галите, химический состав заключенных в них растворов свидетельствует о том, что перекристаллизация соляного осадка завершилась на стадии диагенеза и происходила под воздействием остаточных маточных рассолов хлоркальциевого состава. Температура диагенетических рассолов не превышала 40°C, они отличались невысокой газонасыщенностью.

4. Проведенные исследования позволяют сделать следующие выводы о полезных ископаемых исследуемых отложений:

- использование содержания иона калия в растворах включений в галите, как критерия возможной калиеносности (Петриченко, Шайдецкая, Ковалевич, 1976) показывает, что максимальное количество этого иона (15,5 г/л) в галите Преддобрудья является низким и соответствует отложениям не содержащим калийные соли;

- морской генезис растворов, наличие в них катионов Mg^{2+} и Ca^{2+} и отсутствие HCO_3^- и SO_4^{2-} указывает на неперспективность поисковых работ на содовое сырье и сульфатные руды;

- анализ литературного материала по распространению и вещественному составу прских эвапоритов мира показал, что исследуемые нами хемогенные отложения образовались в типичных для северной континентальной окраины Тетиса эвапоритовых бассейнах. Как и во многих других бассейнах, процессы сгущения рапы в них не достигали конечных стадий, в результате чего, среди отложений присутствуют только ангидриты и каменная соль. С большинством из рассмотренных эвапоритовых формаций связаны проявления или залежи углеводородов, поэтому, вероятно, можно ожидать их присутствия и в исследуемых регионах. Физико-химические исследования каменной соли Преддобрудья выявили отсутствие углеводородов во включениях в галите и тя-

жельх углеводов в химическом составе растворенных газов, что могло бы указывать на присутствие их скоплений в подсолонных отложениях. Тем не менее, предполагается существование латеральной связи углеводов и хемогенных отложений Преддобрудья. Поскольку поступление морских вод в юрский эвапоритовый водоем происходило с юго-востока из Пра-Черноморского бассейна, то смена морских условий лагунами могла вызвать осаждение значительного количества органического вещества в области континентального склона северной окраины Тетиса на границе двух бассейнов с различными условиями седиментации.

СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Хмелевская Е.В. Вещественный состав нерастворимых остатков каменной соли Преддобрудья // Материалы 4-й конф. молодых ученых/ Ин-т геол. и геохим. горюч. ископ. АН УССР.- Львов, 1986.- С.148-153.- Деп. в ВИНТИ 20.11.86, № 7881-В86.
2. Хмелевская Е.В. Литолого-геохимическая характеристика верхнеюрских сульфатных отложений Преддобрудья:(Сб. науч. тр.)/ Ин-т геол. и геохим. гор. ископ. АН УССР.- Львов, 1987.- С.72-79.- Деп. в ВИНТИ 9.02.87, № 940-В87.
3. Хмелевская Е.В. Верхнеюрские эвапоритовые отложения Преддобрудья // Проблемы морского и континентального галогенеза (Тез. докл. IV Всес. солевого совещания, Новосибирск, 30 августа-1 сентября 1988 г. - Новосибирск, 1988. - С. 42-43.
4. Хмелевская Е.В. О проявлении целестиновой минерализации в верхнеюрских доломитах Предкарпатья // Минерал. сб. - 1988. - № 42. - Вып. 2. - С. 83-84.
5. Хмелевская Е.В. О вещественном составе пород верхнеюрской эвапоритовой формации юго-западного склона Восточно-Европейской платформы // Геология и геохимия соленосных отложений нефтегазоносных провинций. - Киев: Наук.думка, 1990. - С. 143-152.
6. Хмелевская Е.В. Аутигенные минералы-примеси верхнеюрских каменных солей Преддобрудья и Средней Азии // Минерал. сб. - 1990. - № 4. - Вып. 1. - С. 75-77.
7. Тюремина В.Г., Хмелевская Е.В. Литолого-геохимические и палеогеографические условия образования верхнеюрской эвапоритовой толщи Преддобруджского прогиба. - Львов, 1990. - 47с. -(Препр./АН УССР. Ин-т геол. и геохим. горюч. ископ. АН УССР). № 90-3).

Хмелевская

Подпис. к печ. 08.07.91 г. Формат 60x84/16. Бумага офсетная.
Печать офсетная . уч.-изд. л. 1.0. Зак. 309 Т 100 Бесплатно

УкрНИГРИ. Львов. пл. Мицкевича, 8.

AB 25.376
72

71