

<https://doi.org/10.3176/oil.1985.4.05>

УДК 552.578.(470.4)

Л. Я. КИЗИЛЬШТЕЙН, Н. В. ПОГРЕБНОВА

БИОГЕОХИМИЯ СЕРЫ ГОРЮЧИХ СЛАНЦЕВ ВОЛЖСКОГО БАССЕЙНА

Горючие сланцы Волжского бассейна характеризуются очень высоким содержанием серы, которая присутствует в них в составе органических соединений, в форме сульфидов и сульфатов, а также в элементной форме, причем преобладает органическая сера. Большинство современных исследователей придерживается точки зрения М. Д. Залесского, который основными сланцеобразователями считал морские синезеленые водоросли. Считается, что органическое вещество (ОВ) рассматриваемых сланцев образовано в основном остатками низших морских организмов (водорослей) и в гораздо меньшей мере — остатками высшей растительности [1, 2]. Здесь уместно отметить, что А. П. Виноградов относит водоросли к важнейшим организмам, осуществляющим геохимический обмен серы в природе.

Водоросли обычно усваивают серу в виде сульфат-иона, который в процессе метаболизма восстанавливается и переходит в органические соединения. Сера при этом концентрируется в основном в белках. Некоторые синезеленые водоросли накапливают в клетках свободную серу наподобие пурпурных серных бактерий [3]. Известно также [4, 5], что синезеленые водоросли способны окислять сероводород и получать таким образом дополнительную энергию.

Отмечено значительное варьирование сернистости по отдельным видам и даже родам водорослей в одном водоеме [6]. Она колеблется от десятых долей процента до нескольких процентов [5, 7—10], причем в морских (синезеленых) водорослях обычно бывает выше, чем в пресноводных. Этот весьма важный факт свидетельствует о связи между концентрацией серы в водорослях и в среде их обитания. Так, установлено [7], что содержание серы в зеленой водоросли—энтероморфе возрастает с увеличением концентрации сульфат-иона в водной среде (табл. 1). То же самое наблюдается и у некоторых других гидробионтов [11]. Мы не располагаем аналогичными сведениями о синезеленых водорослях, однако если предположить, что они, подобно энтероморфе, способны концентрировать серу, то можно сделать вывод о возможности прижизненного (конституционного) накопления серы организмами-сланцеобразователями в масштабах, влияющих на уровень сернистости горючих сланцев или даже определяющих его.

Таблица 1

Зависимость между содержанием серы в зеленой водоросли—энтероморфе и уровнем SO_4^{2-} в морской воде различной солености (данные [7])

Море	Соленость, ‰	Содержание в воде SO_4^{2-} , ‰	Содержание серы в энтероморфе, % на сухое вещество
Азовское	14	1,1434	2,07
Черное	18	1,4406	2,57
Белое	25	1,9091	4,99

Вероятность конституционного генезиса серы волжских сланцев

Исключительно высокая концентрация серы в этих сланцах не находит удовлетворительного объяснения с точки зрения существующих представлений о фациальных условиях среды накопления сланцеобразующего ОВ. Действительно, по Н. М. Страхову [12], формирование верхнеюрской горючесланцевой толщи происходило в морском бассейне с нормальными соленостью и газовым режимом, т. е. в условиях, аналогичных тем, в которых образовались диктионемовые сланцы ордовика Прибалтики, палеогеновые менилитовые сланцы Карпат, верхнеюрские сланцы Хатангской впадины, сланцы нижнего кембрия Алданского массива. Сланцы всех перечисленных бассейнов характеризуются повышенной сернистостью (в среднем 2—3%), однако не такой высокой, как у волжских.

Дело в том, что палеогеографическая обстановка периода накопления сланцеобразующего ОВ в Волжском бассейне отличалась одной важной особенностью: практически на всей площади, обрамлявшей бассейн седиментации с востока, размываемые континентальные породы содержали мощные пермские карбонатно-сульфатные отложения. Это обусловило массовое поступление в него сульфатов и сформировало его аномальный гидрохимический режим, характеризовавшийся, в частности, высоким содержанием сульфат-иона. Следствием этого и стало необычайно большое накопление серы планктоном в процессах метаболизма.

Принципиально важное для развиваемой гипотезы предположение о высокой концентрации сульфатов в водах Волжского бассейна было проверено изучением установленной В. Л. Мехтиевой [13] прямой зависимости между содержанием сульфатной серы в раковинах ископаемых моллюсков и палеосоленостью водоема. Исследовали раковины *Virgatites virgatus* Buch. из сланцев Перелюбского месторождения, содержащие 0,67% сульфатной серы. Это приблизительно на порядок выше соответствующих значений для современных раковин из бассейнов с нормальной соленостью. Раковины того же вида из сланцев Чим-Лоптюгской площади Волжского бассейна, сернистость которых заметно меньше, чем у сланцев Перелюбского месторождения, содержат 0,16% сульфатной серы, а раковины *Chasmatopora furcata* (Eichw.) кукерситов Эстонского месторождения — 0,018%, из чего следует, что содержание сульфат-иона в Прибалтийском бассейне было гораздо ниже, чем в Волжском.

Таблица 2

Изотопный состав серы горючих сланцев Волжского бассейна

Про- ба	Сера, %*				$\delta^{34}\text{S}, \text{‰}$
	Общая	Сульфидная	Органическая	Сульфатная	
1	6,56	0,1(1,5)	6,32(96,3)	0,14	+5,5
2	6,32	0,1(1,6)	6,16(97,5)	0,05	+6,4
3	6,44	0,2(3,1)	5,11(79,3)	0,13	+4,4
4	7,54	0,3(3,9)	7,22(95,4)	0,02	+5,1
5	1,74	0,97(55,7)	0,70(40,2)	0,07	-1,6
6	1,90	0,86(45,3)	0,98(51,6)	0,06	-1,9
7	2,07	0,77(38,1)	1,21(59,9)	0,04	-1,4
8	3,96	3,45(87,1)	0,47(11,9)	0,04	-38,4

* В скобках — процент от общего содержания серы.

Дополнительные аргументы в пользу конституционного накопления серы в ОВ горючих сланцев предоставляют результаты изучения изотопного состава серы (табл. 2). Анализы выполнены в Институте геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского (ГЕОХИ) АН СССР.

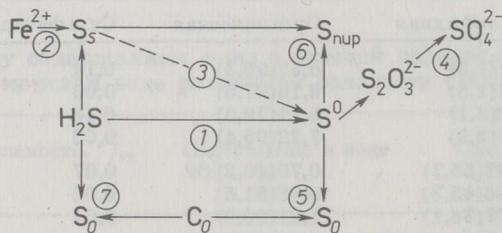
Исследовали две группы проб. Первая (пробы 1—4) представлена высокосернистыми сланцами с содержанием органической серы 79,3—97,5% от общей и таким образом характеризует изотопный состав преимущественно органической серы. Вторая группа — это пробы (5—7) малосернистых сланцев и глинистых пород, причем сульфидная сера составляет в них 38,1—55,7% от общей и органическая — 40,2—59,9%, т. е. налицо существенно большее относительное содержание сульфидной серы. И наконец, в пробе 8 сульфидная сера абсолютно преобладает — 87,1% от общей. В этой пробе сера сильно обогащена легким изотопом ^{32}S , что вполне естественно, поскольку образованию сульфидов в осадках предшествует биогенное восстановление сульфатов сульфатвосстанавливающими бактериями, в ходе которого, как известно, изотопы серы интенсивно разделяются, обогащая образующийся сероводород изотопом ^{32}S .

В пробах второй и в особенности первой группы, напротив, отчетливо наблюдается обогащенность серы тяжелым изотопом, в результате чего $\delta^{34}\text{S}$ возрастает. Если бы в них доля органической серы (табл. 2) была увеличена за счет серы — производной биогенного сероводорода, такой изотопный состав был бы невозможен, поскольку у органической серы горючих сланцев он идентичен ее изотопному составу в бактериальном сероводороде и его производных [14, 15]. Увеличение же $\delta^{34}\text{S}$ с ростом относительной доли органической серы может быть следствием ее поступления в организмы планктона из морской воды в составе сульфатов, обогащенных тяжелой серой ^{34}S . Известно, что биологическое поглощение сульфатов бактериями, водорослями и растениями сопровождается очень незначительным изотопным эффектом: общая сера организмов обогащается изотопом ^{32}S всего на 1—3% [11].

Итак, одной из причин формирования высокосернистых горючих сланцев можно считать гидрохимические особенности среды обитания организмов-сланцеобразователей.

Возможный механизм накопления серы в процессах диагенеза

Важный этап геохимических превращений серы в морских донных отложениях — бактериальная редукция сульфатов. В результате деятельности сульфатвосстанавливающих бактерий в среде появляется свободный сероводород — стартовое соединение, дающее начало всем другим формам сернистых соединений в соответствии с предложенной в [16] схемой, которая приводится ниже:



Характер преобразования биогенного сероводорода и состав образующихся сернистых соединений определяются физико-химическими

условиями среды. Известно, что сульфатвосстанавливающие бактерии способны продуцировать сероводород в более широком диапазоне рН—Еh, чем диапазон термодинамической устойчивости этого соединения [17]. При нормальных значениях рН морской воды (7—8) и Еh выше (—200) мВ сероводород становится термодинамически неустойчивым и окисляется до S^0 , $S_2O_3^{2-}$ или SO_4^{2-} (схема, 1, 4). Кроме того, при близких к нулю значениях Еh в нейтральной среде сероводород эффективно окисляется тионовыми бактериями. В результате абиогенного и биогенного окисления сероводорода образуется элементарная сера (схема, 1). При значениях Еh, приблизительно равных (—200) мВ и меньше, сероводород устойчив и, реагируя с реакционноспособными ионами Fe^{2+} , образует сульфиды железа (схема, 2).

Важное условие развития бактериальной редукции сульфатов — наличие в среде доступных для бактерий органических соединений. С этой точки зрения ОВ разлагающегося планктона является, вероятно, самым благоприятным из всех природных питательных сред, поскольку очень богато легкоусваиваемыми белковыми соединениями и продуктами их распада.

Геохимические условия среды отложения горючих сланцев Волжского бассейна

Н. М. Страхов, изучив состав фаунистических комплексов, пришел к выводу, что их вещество накапливалось в водоемах с нормальным кислородным режимом. Донные осадки несут текстурные признаки взмучивания и работы илоедов, значит, окислительная обстановка охватывала и значительную толщу осадков [12]. Следовательно, преобразование биогенного сероводорода в поверхностном слое донных отложений шло в направлении формирования элементарной серы и сульфатов (схема, 1, 4).

Элементарная сера как продукт бактериального или химического окисления сероводорода играет в зоне диагенеза роль промежуточного соединения и поэтому не накапливается в осадках в заметных количествах [11]. Мы предприняли попытку выделить и количественно оценить ее по методике, разработанной И. В. Геблером [18]. Элементарную серу (кристаллическую и аморфную) экстрагировали раствором сульфата натрия, ее содержание оценивали по разности содержаний органической серы в начальной пробе и пробе после экстракции. Результаты исследования 18 проб показали, что доля элементарной серы в горючих сланцах невелика и колеблется от 0,2 до 0,4%.

При окислении сероводорода образуются частицы элементарной серы размером в десятки или сотни доли микрометра. Обладая высокой поверхностной энергией, эти субмолекулярные частицы легко растворяются в липидных соединениях (жирах) и жирных кислотах, входящих в состав вещества фитопланктона. Исследование липидного комплекса ОВ сапропелесодержащих лечебных грязей некоторых приморских лиманов и континентальных сероводородных водоемов с интенсивной сульфатредукцией показало, что концентрация серосодержащих веществ действительно максимальна в липидах [19].

Вероятность накопления серы в липидных соединениях может стать еще одним объяснением того, почему в высокосернистых разностях горючих сланцев содержатся преимущественно органические формы серы. Однако это не дает ответа на вопрос о причинах особенно высокой сернистости сланцев Волжского бассейна, поскольку ясно, что описанный механизм должен действовать и в других морских горючесланцевых отложениях. В этой связи предложенная нами гипотеза

конституционного накопления серы при аномальном гидрохимическом режиме бассейна имеет неоспоримые преимущества.

При погребении осадков под новыми массами органо-минерального материала и удалении их от поверхности дна бассейна затрудняется обмен с наддонной водой и ухудшается аэрация, и поэтому восстанавливается потенциал среды снижается до уровня, обеспечивающего устойчивость сероводорода. В этих условиях возможно формирование сульфидов железа (схема, 2, 6), значительные количества которого в волжских сланцах отмечаются повсеместно. За неимением резерва растворенного двухвалентного железа в среде накапливается свободный сероводород, который, по-видимому, может взаимодействовать с ОВ (схема, 7), образуя в конечном счете еще одну генерацию сероорганических соединений. Это подтверждается на примере донных осадков Черного моря [20] и прямыми экспериментальными данными М. Бестужева и А. Комба [21], изучавшими взаимодействие сероводорода с ОВ ила и куронгита.

Вероятный механизм взаимодействия сероводорода с ОВ разлагающегося планктона недавно описан И. Р. Клесментом с соавторами [22]. Однако приведенные выше результаты исследования изотопного состава серы не позволяют считать этот механизм основным при формировании существенной части органической серы сланцев.

Распределение серы в веществе горючих сланцев

Содержание серы в микрокомпонентах изучали методом рентгено-спектрального микроанализа; чувствительность метода — около 0,1%, локальность измерений — порядка 2 мкм. Исследовали образцы горючих сланцев основных петрографических типов Перелюбского и Чаганского месторождений с различными содержаниями ОВ и серы и соотношением минеральных составляющих. Образцы содержали от 1,9 до 7,9% серы, в том числе 0,3—0,8% сульфидной, 0,12—0,24% сульфатной и 1,5—7,2% органической. Концентрационное распределение серы регистрировали непрерывно, для всех выделенных микрокомпонентов вычисляли среднее содержание (табл. 3).

Таблица 3

Содержание серы в микрокомпонентах горючих сланцев,
по данным рентгеноспектрального микроанализа, %

Микрокомпонент	Количество исследованных фрагментов	Содержание серы	
		Среднее	Пределы
Известковые сланцы			
Коллоальгинит	74	8,7	7,0—11,4
Псевдовитринит	15	7,1	5,9—10,5
Органо-минеральная масса	22	4,9	3,5—6,4
Глинисто-известковые сланцы			
Коллоальгинит	3	8,3	7,4—10,2
Псевдовитринит	—	—	—
Органо-минеральная масса	5	5,0	4,2—5,7
Глинистые сланцы			
Коллоальгинит	26	7,2	6,1—9,0
Псевдовитринит	7	5,9	5,4—7,4
Органо-минеральная масса	14	4,5	3,8—5,5

Оказалось, что концентрация серы максимальна в коллоальгините (7,0—11,4%), в псевдовитрините она ниже (5,0—10,5%) и в углистом детрите (в табл. 3 не приведена) минимальна (не более 2%). Поскольку при вычислении средних содержаний из пересчета исключались сульфиды железа, полученные результаты можно считать характеризующими содержание органической серы. Рост сернистости с увеличением степени разложения микрокомпонентов, вероятно, является следствием потери части ОВ в диагенезе. Отметим, что идентичные микрокомпоненты известковых разностей горючих сланцев более высокосернисты, чем глинистых.

Концентрация серы в сланцах возрастает с повышением содержания ОВ, т. е. за счет органической составляющей [23]. Эту зависимость иллюстрирует табл. 4: отчетливы тенденции к увеличению с ростом содержания ОВ доли органической серы в составе общей и, напротив, уменьшению доли сульфидной. Поскольку органическая сера связана с ОВ, естествен пересчет ее содержания на массу ОВ, который обнаруживает общую для различных разновидностей сланцев особенность: доля органической серы в ОВ сначала заметно увеличивается от бедных сланцев к богатым при росте содержания ОВ от 20 до 40%, а в дальнейшем имеет тенденцию к стабилизации. Таким образом, отмеченное выше общее возрастание сернистости сланцев с увеличением содержания ОВ может быть объяснено (и подтверждено при этом несложными расчетами) ростом содержания в них ОВ при примерно постоянной концентрации серы в последнем. Данные табл. 4 свидетельствуют и о том, что при одинаковом содержании ОВ в известковых и глинистых сланцах, концентрация серы выше в первых.

Таблица 4

Содержание серы в основных типах сланцев

Содержание ОВ, %	Количество определений	Сера, %			
		Общая	Органическая	Пиритная	S ^д , в пересчете на ОВ, %
Известковые сланцы					
20—30	12	2,83	1,94	0,80	8,80
30—40	25	5,06	4,36	0,47	11,75
40—50	30	6,22	5,78	0,48	12,25
>50	18	6,59	6,10	0,29	10,51
Глинистые сланцы					
20—30	12	2,59	1,60	0,85	7,05
30—40	12	4,06	3,01	0,68	8,74
40—50	14	5,56	4,62	0,66	9,96
>50	10	5,70	5,02	0,62	9,24

Известно, что с увеличением содержания ОВ состав минеральных компонентов изменяется: снижается доля глинистого и возрастает доля карбонатного материала. Таким образом, выявляется парагенетическая ассоциированность сернистости и карбонатности, которую с точки зрения палеогеографических условий Волжского бассейна можно объяснить совместной миграцией из зон размыва карбонатного и сульфатного материала, что вполне естественно, если учесть карбонатно-сульфатный состав пермских отложений на континенте.

Выводы

Уникально высокая сернистость горючих сланцев Волжского бассейна отражает специфику палеогеографической и геохимической обстановки, в которой происходило накопление сланцеобразующего вещества. Мы полагаем, что причиной столь высокой сернистости явилось аномально высокое содержание сульфатов в водах бассейна седиментации, следствием чего стало повышенное прижизненное накопление серы сланцеобразующим планктоном.

Наряду с этим в бассейне протекали процессы бактериальной редукции сульфатов с образованием в зоне диагенеза донных отложений сульфидов железа и других производных биогенного сероводорода. Эти процессы по массе образованных соединений серы были менее продуктивны, чем прижизненное накопление, и принципиально не отличали волжские сланцы от сланцев других бассейнов и месторождений морского генезиса.

Авторы выражают искреннюю благодарность В. А. Гриненко за изотопные исследования и советы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гинзбург А. И., Явхуга Г. В. Новые данные по характеристике горючих сланцев Волжского бассейна. — Химия тв. топлива, 1969, № 6, с. 49—53.
2. Гинзбург А. И. Петрография органического вещества горючих сланцев. — Тр. 8-го Междунар. геол. конгр. по стратиграфии и геологии карбона; т. 4. М., 1975, с. 102—108.
3. Горюнова С. В., Ржанова Г. Н., Орлеанский В. К. Синезеленые водоросли. — М., 1969.
4. Рудзрога А. И. Некоторые группировки водорослей сернистых источников заповедника Кемери. — Рыб. хоз-во внутр. водоемов ЛатвССР, 1973, с. 124—131.
5. Cohen Y., Podon E., Shilo M. Facultative anoxygenic photosynthesis in the Cyanobacterium *oscillatoria limnetica*. — J. Bacteriol., 1975, 123, p. 855—861.
6. Мехтиева В. Л. Изотопный состав серы воднорастворенного сульфата и живых организмов из Азовского моря. — В кн.: Химико-океанологические исследования морей и океанов. М., 1975, с. 130—137.
7. Мехтиева В. Л. Изотопный состав серы растений и животных из водоемов различной солености. — Геохимия, 1971, № 6, с. 725—730.
8. Мехтиева В. Л. Распределение и изотопный состав форм серы в тканях животных и растений — гидробионтов. — Геохимия, 1976, № 9, с. 1419—1427.
9. Казаков Е. И., Пронина М. В. Химический состав различных форм планктона и бентоса. — Тр. лаборатории генезиса сапропеля, 1941, вып. 2, с. 49—52.
10. Володин Б. В. Взаимосвязь серы и фосфора в питании *Microsistis aeruginosa*. — Гидробиол. ж., 1970, № 3, с. 59—66.
11. Глобальный биохимический цикл серы и влияние на него деятельности человека. — М., 1983.
12. Страхов Н. М. Основы теории литогенеза; т. 2. — М., 1962.
13. Мехтиева В. Л. Об использовании изотопного состава серы раковин ископаемых моллюсков для определения палеогидрохимических условий древних водоемов. — Геохимия, 1974, № 11, с. 1682—1684.
14. Дегенс Э. Геохимия осадочных образований. — М., 1967.
15. Виноградов А. П., Гриненко В. А., Устинов В. И. Изотопный состав соединений серы в Черном море. — Геохимия, 1962, № 10, с. 851—873.
16. Жабина Н. Н., Демидова Т. П., Волков И. И. Соединения серы в осадках Перуанского апвеллинга. — Литол. и полезн. ископаемые, 1982, № 1, с. 101—120.

17. Сташук М. Ф. Проблемы окислительно-восстановительного потенциала в геохимии. — М., 1968.
18. Геблер И. В. Об органической сере каменных углей: Генезис твердых горючих ископаемых. — М., 1959, с. 241—246.
19. Миленина Н. Г., Ударова В. А., Шинкаренко А. А. Органические вещества лечебных грязей и их роль в механизме действия на организм. — Пятигорск, 1973.
20. Волков И. И., Севастьянов В. Ф. Перераспределение химических элементов в диагенезе осадков Черного моря. — В кн.: Геохимия осадочных пород и руд. М., 1968.
21. Vestougeff M., Combas A. Action H₂S et des sur guelgues substances organiques actuelles et fossiles. — Adv. Org. Geochem. 1973., Paris, 1974.
22. Клесмент И., Наппа Л., Побуль Л., Салусте С. Состав битумоида и продуктов термической деструкции органического вещества горючего сланца Чаганского месторождения. — Горючие сланцы, 1984, 1, № 2, с. 147—153.
23. Хрусталева Г. К., Погребнова Н. Б., Внуков А. В. Некоторые аспекты изучения закономерностей распределения, образования и ресурсов серы в горючих сланцах Волжского бассейна. — В кн.: Состояние сырьевой базы сланцевой промышленности и направления геологоразведочных работ в XI пятилетке. Таллин, 1984, с. 60—63.

Представил К. Э. Уров

Ростовский государственный университет
 Всесоюзный научно-исследовательский
 геологоразведочный институт
 угольных месторождений
 Ростов-на-Дону

Поступила в редакцию
 19. 03. 1985

L. Ya. KIZILSHTEIN, N. B. POGREBNOVA

BIOGEOCHEMISTRY OF SULFUR IN THE VOLGA OIL SHALES

The Volga oil shales are characterized by an extremely high sulfur content. This peculiarity reflects a paleogeographic and geochemical specificity of depositional environment of shale-forming matter. Both experimental research of oil shales and fossil mollusks of shale-bearing deposits and environmental analysis indicate that the high sulfur content is caused by an anomalously high sulfate content of the basin waters. This resulted in an increased sulfur accumulation during its lifetime by the sapropel(shale)-forming plankton. The processes of bacteria reduction of sulfates with the formation of iron sulfide and other hydrogen sulfide derivatives were less productive than sulfur accumulation during lifetime and did not in essence distinguish the Volga shales from other shales and deposits of marine genesis.

Rostov State University
 All-Union Research Institute
 of Geological Survey of Coal Deposits
 Rostov-on-Don