

Л. Я. КИЗИЛЬШТЕЙН, Н. В. ПОГРЕБНОВА

РЕГИОНАЛЬНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ СЕРЫ В ВОЛЖСКОМ СЛАНЦЕВОМ БАССЕЙНЕ

Ранее авторами было показано, что высокие концентрации серы в волжских горючих сланцах явились следствием аномально высоких концентраций сульфатов в водах бассейна седиментации и повышенного, по сравнению с нормальным биологическим уровнем, прижизненного накопления серы сланцеобразующим планктоном [1].

Преобладание органической серы в волжских сланцах как их характерная особенность отмечается во всех исследованиях. Однако генетическая сторона этого явления специально не обсуждалась.

В упомянутой выше работе авторы обратили внимание на то, что синезеленые водоросли, которые, по мнению большинства исследователей, были основными сланцеобразователями, обладают способностью накапливать серу, причем уровень накопления зависит от концентрации сульфатов, растворенных в среде обитания [2]. Установлено, что сера, поглощенная водорослями в форме сульфат-иона, метаболически восстанавливается и включается главным образом в состав белка.

В диа- и катагенезе сера в составе белков и других биохимических соединений водорослей, вероятно, переходит в тиофеновые и тиофановые циклы, которые, по данным И. Р. Клесмента и К. Э. Урова [3], являются основными серосодержащими структурами органического вещества (ОВ) горючих сланцев.

Положение о возможности прижизненного, пропорционального концентрации сульфат-иона в водной среде накопления серы водорослями является принципиально важным пунктом развиваемой концепции генезиса серы горючих сланцев Волжского бассейна. Для подкрепления соответствующих доказательств проведена серия моделирующих экспериментов.

Культуру синезеленых водорослей *Phormidium laminosum* выращивали в среде Костенгольца при температуре 30—35 °С и освещенности 200 люмен в течение 30 сут при различных концентрациях сульфат-иона ($MgSO_4$). Всего было поставлено пять опытов. Полученную по завершении опытов органическую массу (0,3—0,9 г) отделяли от среды фильтрацией, промывали на фильтре дистиллированной водой и высушивали при 40 °С. Серу в сухой массе определяли по методу Эшка (табл. 1). Оказалось, что концентрация серы в водорослях росла с увеличением концентрации сульфат-иона в среде. Такие же опыты, в которых $MgSO_4$ заменили на $CaSO_4$, а *Ph. laminosum* — на *Mastigocladus laminosus*, дали качественно аналогичные результаты.

Предположение об аномально высоких концентрациях сульфата в водах Волжского бассейна было выдвинуто авторами на основе результатов определения содержания сульфатной серы в раковинах моллюсков, извлеченных из сланцев. Как показано В. Л. Мехтиевой

Таблица 1

Динамика накопления серы *Ph. laminosum*,
%

Начальное содержание $SO_4 \times 10^{-4}$	Содержание серы в ОБ водорослей
16	0,29
53	0,35
142	0,86
1000	3,87
2500	7,04

[4], концентрация сульфатов в раковинах находится в прямой зависимости от палеосолености водоема. Установлено, что содержание сульфатной серы в раковинах из сланцев Перелюбского месторождения составило 0,67 % (среднее содержание серы в сланцах месторождения 3,9 %). В раковинах из сланцев Чим-Лютюгской площади содержалось 0,16 % серы сульфатов (среднее 2,7 %). Для сравнения укажем, что в раковинах Эстонского месторождения 0,018 % серы (средняя сернистость сланцев 1,5 %).

В последнее время авторами получены соответствующие данные по морским горючим сланцам сузакской свиты нижнего эоцена (УзССР)). В данном случае был исследован органогенный кальцит (5 образцов) из сланцев Джамского месторождения, средняя сернистость которых (41 определение) составляет 4,4 %. Содержание сульфатной серы в кальците оказалось весьма высоким — 0,84 %. Палеогидрохимические условия сузакского бассейна напоминали условия волжского, с той лишь разницей, что регрессия моря привела в данном случае к образованию лагун со столь высокими концентрациями сульфат-иона, что местами там происходило выпадение гипсов [5].

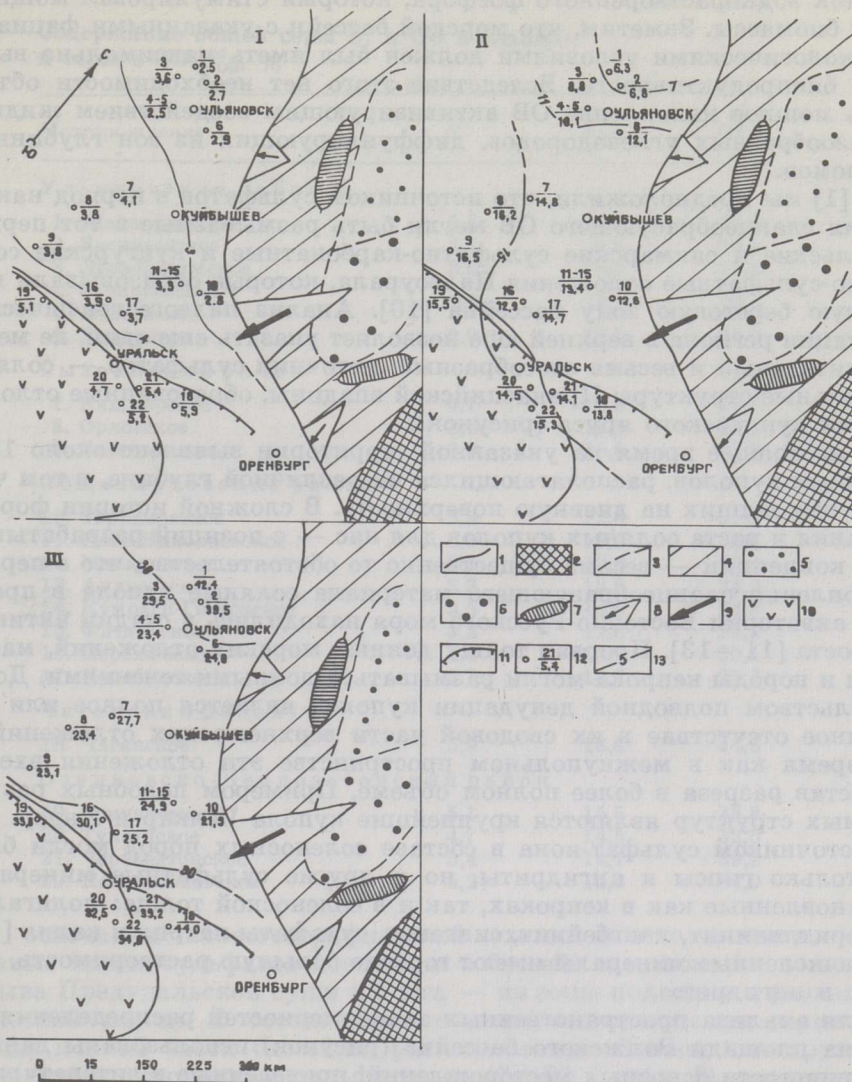
Итак, есть достаточные основания для предположения, что Волжский бассейн имел аномально высокие концентрации сульфатов, то есть характеризовался необычным сравнительно с другими сланцевыми бассейнами гидрохимическим режимом.

Перейдем теперь к анализу палеогеографической обстановки сапропеле(сланце)накопления, имея в виду установить на этой основе источники сульфатов и их положение в синхронном палеоландшафте.

Н. М. Страхов отнес волжские горючие сланцы к бентогенному морскому фациально-генетическому типу [6]. Палеофитологическая оценка сапропелеобразователей до сих пор дискуссионна. Большинство современных исследователей более склонны разделять мнение М. Д. Залесского, который считал, что основными сапропелеобразователями были синезеленые водоросли [7]. Недавно эта точка зрения получила новые доказательства [8]. По Н. М. Страхову, бассейн имел нормальный газовый режим и в нем отсутствовала придонная зона сероводородного заражения.

А. И. Егоров считает [9], что верхнеюрская горючесланцевая мегаформация формировалась в пределах акватории Восточно-Русского моря-пролива, простиравшегося от северного побережья Тетиса до Бо-реального океана. Глубина его не превышала 100 м, а в большинстве случаев была, вероятно, значительно меньшей. Высокая температура воды (20—23 °С) и хорошая освещенность обеспечивали благоприятные условия для жизнедеятельности планктонных и бентосных водорослей.

Собственно сланцево-глинистые толщи занимали срединную зону моря. По мере приближения к берегу они замещались глинисто-алевролитовыми, а затем — мелководными песчано-глауконитовыми фосфоритоносными породами. А. И. Егоров обратил внимание на то, что фосфоритоносность пород обрамления бассейна определяла большой



Палеогеографическая схема Волжского сланцевого бассейна (приводится по [9, 10, 15]) и распределение общей серы в сланцах (I), серы в ОВ (II) и ОВ в сланцах (III). Условные обозначения: 1 — граница распространения отложений волжского яруса (береговая линия Восточно-Русского моря); 2 — горная суша (Палеоурал); 3 — граница размываемых отложений в области сноса; 4 — равнинная область сноса; 5 — область размыва ассельских и сакмарских сульфатно-карбонатных отложений; 6 — область размыва кунгурских соленосных и сульфатных отложений; 7 — относительно повышенные участки области сноса; 8 — основные направления поступления материала из области сноса; 9 — основные направления поступления сульфат-иона из области сноса; 10 — область подводного размыва солянокупольных отложений кунгурского яруса; 11 — Прикаспийский разлом; 12 — в числителе — номер месторождения по табл. 2, в знаменателе — содержание, %; общей серы в сланцах (I), серы в ОВ (II), ОВ в сланцах (III); 13 — изогипсы содержания: общей серы (I), серы в ОВ (II), ОВ (III)

приток воднорастворенного фосфора, который стимулировал мощный рост биомассы. Заметим, что морской бассейн с указанными фацально-экологическими условиями должен был иметь максимально высокую биопродуктивность. Вследствие этого нет необходимости объяснять мощное накопление ОВ активизирующим воздействием жидких и газообразных углеводородов, диффундирующих из зон глубинных разломов.

В [1] мы предположили, что источником сульфатов в период накопления сланцеобразующего ОВ могли быть размываемые в тот период ассельские и сакмарские сульфатно-карбонатные и кунгурские солено-сульфатные отложения Палеоурала, которые образовывали восточную береговую зону бассейна [10]. Анализ палеогеографической ситуации региона в верхней юре позволяет указать еще один, не менее значительный и весьма своеобразный источник сульфатов — солянокупольные структуры Прикаспийской впадины, образованные отложениями кунгурского яруса (рисунок).

В настоящее время на указанной территории выявлено около 1200 соляных куполов, располагающихся на различной глубине, в том числе и выходящих на дневную поверхность. В сложной истории формирования и роста соляных куполов для нас — с позиций разрабатываемой концепции — весьма существенно то обстоятельство, что в период накопления сланцеобразующего материала соляные купола в пределах акватории Восточно-Русского моря находились в стадии активного роста [11—13]. Прорвав толщу донных морских отложений, массы соли и породы кепрока могли размываться донными течениями. Доказательством подводной денудации куполов является полное или частичное отсутствие в их сводовой части верхнеюрских отложений, в то время как в межкупольном пространстве эти отложения входят в состав разреза в более полном объеме. Примером подобных размываемых структур являются крупнейшие купола Челкар и Индер.

Источником сульфат-иона в составе соленосных пород могли быть не только гипсы и ангидриты, но и другие сульфатные минералы, установленные как в кепроках, так и в соленосной толще: полигалит, кизерит, каинит, лангбейнит, сингенит, сульфаты натрия и калия [14]. Перечисленные минералы имеют гораздо большую растворимость, чем гипс и ангидрит.

Для анализа пространственных закономерностей распределения серы на площади Волжского бассейна (рисунок) использованы данные о сернистости основных месторождений, приведенные в литературных источниках [5, 15] и фондовых материалах (табл. 2). Общая палеогеографическая схема верхневолжского времени (рисунок) составлена на основании публикаций [9, 10, 15].

Прежде чем оценить полученные результаты, обратим внимание на следующее. При развитии концентрации прижизненного накопления серы сланцеобразующим фитопланктоном представляется логичным исходить из предположения, что генетические закономерности пространственного распределения серы наиболее рельефно могут быть выявлены при анализе данных о концентрации серы в ОВ ($S_{ОВ}^d$). Соответствующие данные, приведенные в табл. 2, получены путем пересчета S_i^d на ОВ. Иными словами, сделано допущение, что вся сера содержится в ОВ. Последнее, разумеется, несколько упрощает истинную картину, так как в составе сланцев находится также сера в сульфидной и сульфатной формах. Однако известно [1, 3, 5], что в высокосернистых горючих сланцах бассейна содержание сульфидной серы обычно не превышает 10% от ее суммарного содержания, а сульфатной — еще ниже. Учитывая это, можно считать, что расчетные значения $S_{ОВ}^d$ с приемлемой степенью приближения характеризуют содержание серы в ОВ сланцев.

Содержание общей серы S_i^d и ОВ в сланцах
и серы в ОВ $S_{ОВ}^d$, %

Месторождение	S_i^d	$S_{ОВ}^d$	ОВ
Ульяновский район			
1. Шаймуринское	2,5	6,3	42,4
2. Васильевское	2,7	6,8	39,5
3. Лево-Свияжское	2,6	8,8	29,5
4. Захарьевское	} 2,5	10,1	25,4
5. Мостовское			
6. Ундорское	2,9	12,1	24,0
Сызранский район			
7. Кашпирское	4,1	14,8	27,7
8. Орловское	3,8	16,2	23,4
9. Савельевское	3,8	16,5	23,1
Общесызрановский район			
10. Торпановское	2,8	12,8	21,9
11. Ново-Николаевское	2,9	13,5	23,3
12. Макаровское	3,1	13,9	23,4
13. Андреевское	3,3	13,3	24,9
14. Кумраси-Гнетовское	3,5	14,0	24,8
15. Фитальское	3,2	11,6	27,2
16. Перелюбское	3,9	12,9	30,1
17. Коцебинское	3,7	14,7	25,2
Чаганский район			
18. Чаганское	5,9	13,8	44,0
Озинковско-Чернозатонский район			
19. Озинковское	5,1	15,5	33,8
20. Туксайское	4,7	14,5	32,5
21. Чернозатонское	5,4	14,1	39,2
22. Новосеменовское	5,2	15,3	34,0

На основании палеогеографической схемы можно считать, что основные массы сульфатов поступали в бассейн с востока — из зоны размыва Предуральской суши и с юга — из зоны подводного размыва соленосной толщ. В соответствии с этим месторождения горючих сланцев южной части бассейна, расположенные ближе, чем другие, к указанным источникам сульфат-иона (7—22 в табл. 2), характеризуются наиболее высокой концентрацией серы в ОВ — 12% и более (рисунок, II).

Обратим внимание на то, что сернистость ОВ имеет отчетливую тенденцию увеличиваться в южном и юго-западном направлениях (месторождения 8, 9, 19—22), достигая 14—15%. Вероятно, размываемые донными течениями соленосные отложения были более мощным источником сульфатов, чем породы восточной (Предуральской) зоны. Развивая это предположение, можно допустить, что месторождения горючих сланцев, входящие в состав погруженных на большие глубины верхнеюрских отложений Прикаспия, будут характеризоваться весьма высокой сернистостью ОВ.

В северном направлении концентрация серы в ОВ систематически снижается, достигая 6—8% (месторождения 1—3 в табл. 2).

Известно, что циркуляция водных масс в морских бассейнах зависит главным образом от неоднородности их температурного режима и солености. То и другое определяют различия в плотности воды и, как следствие этого, перемещение водных масс из районов большей плотности (более холодные и соленые воды) в районы меньшей плотности (теплые и менее соленые воды). Исходя из этих общих закономер-

ностей, можно предположить, что основным направлением течений в Восточно-Русском море было направление с севера на юг (от Бореального океана в сторону Тетиса). А. И. Егоров считает [9], что морское течение северных вод на юг было довольно сильным. С позиций исследуемых в работе проблем важные последствия указанных особенностей гидрологического режима заключаются в том, что концентрация сульфатов в водах бассейна должна была нарастать в южном направлении, суммируя влияние сульфатсодержащих зон размыва на прилегающей суше. И хотя локальные палеогеографические условия, а также компенсационные поверхностные течения могли создавать местные аномалии гидрохимического режима, можно видеть, что достаточно отчетливое общее региональное увеличение сернистости ОВ сланцев в южном направлении [3, 16] подтверждает развиваемую в этой работе концепцию.

В промышленной оценке качества горючих сланцев используется такой показатель, как содержание общей серы S_t^d . Как было показано, последнее определяется главным образом концентрацией серы в ОВ, содержанием самого ОВ, а также содержанием сульфидной и сульфатной серы.

Содержание ОВ в сланцах является функцией целого ряда палеогеографических факторов. Это, во-первых, биопродуктивность бассейна, которая, в свою очередь, зависит для фотоавтотрофов от освещенности водной толщи, температуры воды и наличия необходимых элементов минерального питания. Во-вторых, это — условия седиментации и диагенеза, которые определяют как степень разбавления органического материала минеральным, так и интенсивность его разложения.

Схематическая карта распределения ОВ (рисунок, III) совместно с данными о распределении серы в ОВ (II) являются основой для карты общей сернистости (I). Авторы полагают, что эту карту можно использовать для прогнозирования сернистости горючих сланцев в новых районах, перспективных для проведения геологоразведочных работ.

Развиваемый в работе биогеохимический подход к проблеме сернистости волжских сланцев позволяет дать генетические истолкования и некоторым другим (кроме сернистости) особенностям их состава.

Давно отмечена положительная корреляция между содержанием ОВ в сланцах и их карбонатностью. Авторы полагают, что в период максимумов биопродуктивности в результате фотосинтеза происходило массовое извлечение из воды CO_2 , в результате чего падала растворимость карбонатов и они осаждались в виде твердой фазы. Таким образом, интенсивное развитие фотосинтезирующего планктона (и бентоса), с одной стороны, предопределяло высокое содержание ОВ в осадке («богатые сланцы»), а с другой — его карбонатный состав. В этой связи следует отметить, что на примере горючих сланцев мы можем указать на то, как весьма рельефно реализуются две основные биогеохимические функции живого ОВ биосферы, указанные В. И. Вернадским [17]: концентрационная — накопление серы организмами — и средоопределяющая — отложение карбонатов в результате их жизнедеятельности.

Выводы

1. Получены новые (в дополнение к изложенным в [1]) экспериментальные доказательства возможности интенсивного прижизненного накопления серы сланцеобразующим планктоном.
2. По причине аномально высоких концентраций сульфатов в водах бассейна микроорганизмы сланцеобразующего планктона были обогащены серой, следствием чего стало образование высоксернистого ОВ горючих сланцев.

3. Генетическую интерпретацию основных закономерностей пространственного изменения сернистости горючих сланцев можно дать, основываясь на общей палеогеографической оценке Восточно-Русского моря и исходя из выводов, изложенных в пунктах 1 и 2.

4. Перемещение водных масс морским течением с севера на юг, а также расположение главных источников сульфат-иона обусловило региональное увеличение сернистости ОВ сланцев в южном направлении.

5. С учетом сказанного выше (пункт 4) по данным о распределении ОВ на площади бассейна можно дать прогнозную оценку сернистости горючих сланцев в новых районах планирования геологоразведочных работ.

Авторы выражают благодарность старшему научному сотруднику Института микробиологии АН СССР Л. М. Герасименко за осуществление опытов по выращиванию водорослей в средах, моделирующих условия сланцеобразования.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кизильштейн Л. Я., Погребнова Н. Б. Биогеохимия серы в горючих сланцах Волжского бассейна // Горючие сланцы. 1985. Т. 2, № 4. С. 362—369.
2. Горюнова С. В., Ржанова Г. Н., Орлеанский В. К. Синезеленые водоросли. — М., 1969.
3. Клесмент И. Р., Уров К. Э. Природа серы в горючих сланцах // Горючие сланцы. 1985. Т. 2, № 2. С. 139—148.
4. Мехтиева В. Л. Об использовании изотопного состава серы раковин моллюсков для определения палеогидрохимических условий древних водоемов // Геохимия. 1974. № 11. С. 1682—1684.
5. Геология месторождений угля и горючих сланцев. Т. 11. — М., 1968.
6. Страхов Н. М. Основы теории литогенеза. Т. 2. — М., 1962.
7. Залесский М. Д. Первый опыт микроскопического исследования нижневолжского горючего сланца // Изв. сапропелевого комитета. 1928. Вып. 4.
8. Горленко В. М., Погребнова Н. Б. Участие фотосинтезирующих организмов в образовании горючих сланцев Волжского бассейна // Горючие сланцы. 1987. Т. 4, № 2, С. 120—129.
9. Егоров А. И. Угленосные и горючсланцевые формации европейской части СССР. — Ростов-на-Дону, 1985.
10. Атлас литолого-палеогеографических карт СССР. Т. 3. — М., 1967. Т. 4. — М., 1968.
11. Геология СССР. Т. 21. Ч. 1. Кн. 2. — М., 1970.
12. Калинин Н. А. Основные черты геологического строения и нефтегазоносности Западного Казахстана. — М., 1963.
13. Горфункель М. В., Слепакова Г. И. О характере прогибания Прикаспийской впадины в поздней перми, мезозое и кайнозое // Геология и полезные ископаемые соленосных толщ. Киев, 1974. С. 100—107.
14. Деревягин В. С., Свидзинский С. А., Седлецкий В. И. и др. Нижнепермская галогенная формация северного Прикаспия. — Ростов-на-Дону, 1981.
15. Зеленин Н. И., Озеров И. М. Справочник по горючим сланцам. — Л., 1983.
16. Бондарь Е. Б. Исследование горючих сланцев Сысольского месторождения Коми АССР // Горючие сланцы. 1985. Т. 2, № 3. С. 246—253.
17. Вернадский В. И. Избранные сочинения. Т. 5. — М., 1960.

Представил Д. Л. Кальо

Поступила в редакцию
16.06. 88

Ростовский
государственный университет
Всесоюзный научно-исследовательский
геологоразведочный угольный
институт (ВНИГРИуголь)
Ростов-на-Дону

**REGIONAL REGULARITIES OF SULPHUR DISTRIBUTION
IN THE VOLGA OIL-SHALE BASIN**

As a continuation of the study of sulphur genesis of the Volga oil shales the authors report new experimental evidence of the possibility of intensive sulphur accumulation by the shale-forming plankton during its lifetime.

Paleogeographic analysis of the shale-formation conditions indicates that the sea basin in which planktonic organic substance accumulation took place was characterized by anomalously high sulphate concentrations. Sulphate sources have been pointed out, viz. the Permian carbonate-sulphate deposits of the Paleourals and the hydrochloric dome deposits of the Caspian depression.

The location of sulphate sources and displacement of the basin's water masses by sea currents caused an increase in the sulphur content of Volga oil shales from north to south.

It has been suggested that the genetic conception developed allows prediction of oil shales sulphur content in the regions of future prospecting.

Rostov State University

All-Union Research Institute

of Coal Deposits

Rostov-on-Don