

НАУКИ О ЗЕМЛЕ

УДК 552.578(470.4)

УСЛОВИЯ НАКОПЛЕНИЯ СЕРЫ В ГОРЮЧИХ СЛАНЦАХ ВОЛЖСКОГО БАССЕЙНА

© 2006 г. Н.Н. Погребнов¹, Н.Б. Погребнова¹

В статье рассмотрены палеогеохимические и палеогеографические условия образования месторождений горючих сланцев Волжского бассейна, способствовавшие повышенной сернистости органического вещества сланцев. Повышенное содержание серы связывается с солевым составом вод бассейна сланцenaкопления, где избыток серы обеспечивался размытием гипсоносных пород пермского возраста в областях сноса, а дефицит иона железа препятствовал образованию сульфидов.

Сланцы Волжского бассейна по концентрации серы в органическом веществе (ОВ) являются уникальными [1], причем эта их особенность не находит удовлетворительного объяснения в рамках существующих представлений о фациальных условиях среды накопления сланцеобразующего органического вещества.

Действительно, по Н.М. Страхову [2], формирование верхнеюрской горючесланцевой толщи происходило в морском бассейне с нормальными солевым и газовым режимами, т.е. в условиях, в принципе аналогичных тем, в которых образовались, например, диктионемовые сланцы ордовика Прибалтики, палеогеновые менилитовые сланцы Карпат, верхнеюрские сланцы Хатангской впадины и сланцы нижнего кембрия Алданского массива. Сланцы всех перечисленных бассейнов характеризуются повышенной сернистостью (в среднем 2–3%), однако нигде она не достигает столь больших величин, как у волжских.

Данные о возможности концентрации серы в организмах-сапропелеобразователях, накоплении их в виде цианобактериальных матов, распределении серы в зависимости от состава и зольности сланцев, представленные ранее Л.Я. Кизильштейном и Н.Б. Погребновой [3], заставляют усомниться в выводах Н.М. Страхова о нормальных условиях солевого режима вод Волжского бассейна и предположить их аномальный химический состав. Проверка принципиально важного для рассматриваемой гипотезы предположения о высокой концентрации сульфатов в водах Волжского бассейна была проведена путем использования установленной В.Л. Мехти-

евой [4] прямой зависимости между содержанием сульфатной серы в раковинах ископаемых моллюсков и палеосоленостью водоема. Были исследованы раковины *Virgatites virgatus* Buch. из сланцев Перелюбского месторождения. Содержание сульфатной серы в них составило 0,67%, что приблизительно на порядок превышает соответствующие значения для современных раковин из бассейнов с нормальной соленостью (табл. 1).

Содержание сульфатной серы в том же виде раковин из сланцев Чим-Лоптюгской площади Волжского бассейна, общая сернистость которых заметно ниже сланцев Перелюбского месторождения, составило 0,16%. Содержание сульфатной серы в *Chasmatopora furcata* Eichw. кукуристов Эстонского месторождения составило 0,018%, из чего следует, что содержание сульфат-иона в Волжском бассейне было значительно выше, чем в Прибалтийском и современных морских бассейнах.

Об аномальном химическом составе вод Волжского бассейна свидетельствует также соотношение бора и хлора в сланцах. На Чаганской площади установлена прямая зависимость содержания бора от количества ОВ, а для хлора – обратная (табл. 2). Повышенное содержание хлора в глинистых (более зольных) сланцах указывает на увеличение солености бассейна, что может быть вызвано активизацией процесса поступления этого элемента в бассейн вместе с увеличением твердого стока, т.е. в периоды увеличения контрастности тектонических движений в области сноса. Для подтверждения этого положения требуется изучение состава размываемых в этот период осадков в области сноса. Анализ литолого-палеогеографических карт этой территории от раннепермской до позднерурской эпохи пока-

¹ Южный научный центр Российской академии наук, Ростов-на-Дону.

Таблица 1. Содержание сульфатной серы в раковинах ископаемых и современных моллюсков из водоемов с различным содержанием сульфат-иона

Организм	Место нахождения	Содержание сульфатной серы, %	Источник
<i>Virgatites virgatus</i> Buch.	Перелюбское месторождение, пласт III	0,67	Настоящая работа
	Вычегодский бассейн, Чим-Лоптюгская площадь	0,16	
<i>Chasmatopora furcata</i> Eichw.	То же	0,27	[4]
	Прибалтийский бассейн, Эстонское месторождение, слой В	0,018	
Среднее по пяти организмам	Каспийское море, Новокаспийский горизонт	0,079	[4]
	Японское море, залив Петра Великого	0,083	
	Азовское море, Таганрогский залив	0,025	

Таблица 2. Содержание хлора в сланцах различных типов

Содержание ОВ, %	Тип сланца	Содержание Cl, %
35–50	I, II	0,40
20–35	III, IV	0,46
< 20	Глины	0,56

зал, что в период сапропеленакопления волжского времени в области предуральской суши обнажались на поверхности и размывались отложения ассельских и кунгурских отложений нижней перми (рис. 1). По составу они были сульфатно-карбонатными и соленосными отложениями.

Ассельские отложения слагались чередованием доломитов и известняков с большим количеством прослоев и пачек ангидритов. Известняки детритусовые, нередко окремненные, с включениями гипсов [5].

Среди сакмарских осадков преобладали известковистые доломиты, известняки с включениями ангидритов и гипсов, а также толща голубовато-серых ангидритов.

Кунгурские отложения были представлены в основном химическими осадками – ангидритами, солями и доломитами. Наиболее богата ими иренская свита, с которой связана основная масса наиболее крупных месторождений гипса и ангидрита.

Таким образом, в составе всех размываемых в волжское время пород присутствовали сульфаты, которые в растворенном виде вместе с твердым стоком могли поступать в бассейны, определять его химический состав. Распределение поступающих растворов и твердой взвеси по площади бассейна, видимо, не было равномерным и зависело как от рельефа области сноса, так и от рельефа дна бассейна седиментации.

Рельеф области сноса определялся структурой изучаемой территории и представлял собой плоскую равнину, постепенно повышающуюся на восток к Палеоуралу. На этой равнине существовали отдельные плоские возвышенности типа увалов, являющиеся водоразделами в системе области сноса. Их местоположение в значительной степени могло перераспределить на площади направление стока и соответственно влиять на состав выносимого с континента материала. Как видно на палеогеографической схеме (см. рис. 1), продукты размыва кунгурских отложений выносились преимущественно в юго-восточную часть бассейна, что определило повышенные концентрации сульфат-иона и хлора в составе осадков южной группы месторождений Волжского и Прикаспийского бассейнов.

Вторая область, где можно было ожидать повышенную концентрацию сульфат-иона – это северо-восточная часть бассейна. Однако сюда поступали в основном продукты размыва ассельских и сакмарских пород, более бедных сульфатами, причем располагались они на значительном удалении от береговой линии, что являлось причиной их длительной транспортировки и способствовало разубоживанию терригенным материалом различных отложений транзитной области смыва. Подобный участок размыва ассельских и сакмарских осадков существовал в области севернее г. Ульяновска.

Остальные участки области сноса не оказывали существенного влияния на химизм бассейна сапропеленакопления. Таким образом, можно уверенно говорить об установлении пространственной связи локализации месторождений сланцев с повышенной сернистостью с областями поступления сульфат-иона в бассейн седиментации. Особенностью палеогеографической обстановки периода накопления сланцеобразующего органи-

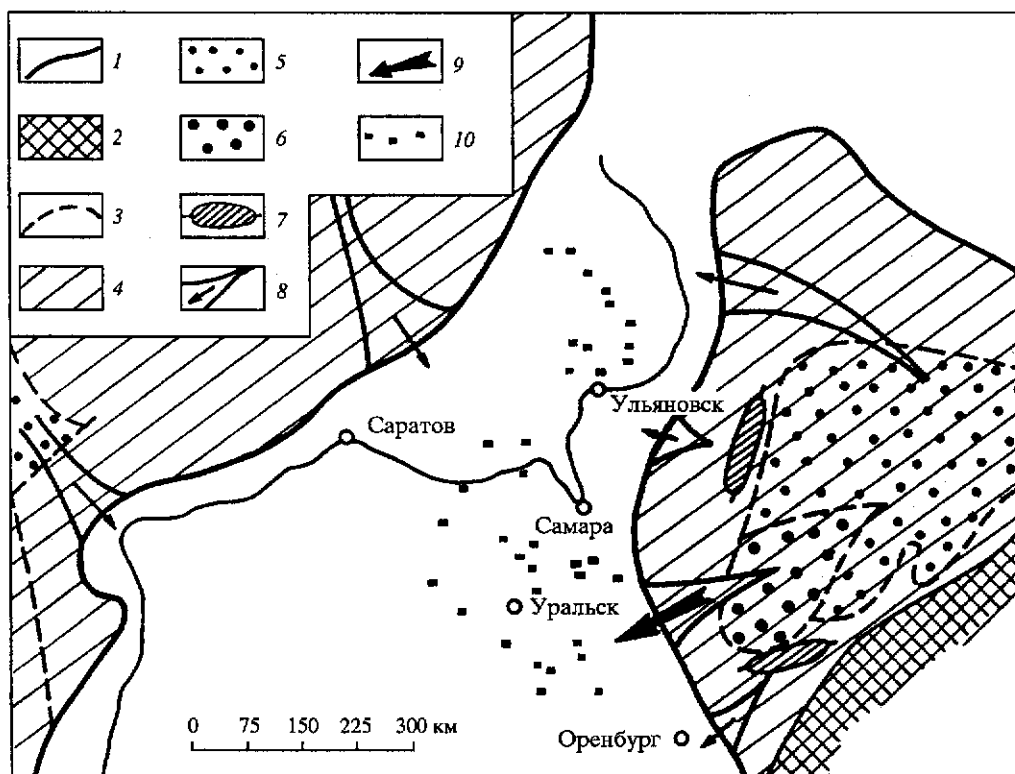


Рис. 1. Палеогеографическая схема областей сноса волжского времени (J_3v1) (составлено на основе атласа литолого-палеогеографических карт СССР, т. III, IV, 1967, 1968 гг., атласа карт угленакопления на территории Европейской части СССР, ч. 2, 1983 г.): 1 – граница распространения отложений волжского яруса (береговая линия Волжского моря); 2 – горная суша (Палеоурал); 3 – граница развития различных отложений в области сноса; 4 – область плоскостного смыва (равнинная область сноса); 5 – область размыва пермских (ассельских и сакмарских) сульфатно-карбонатных отложений; 6 – область размыва кунгурских (соленосных, сульфатных) отложений; 7 – относительно повышенные участки в области сноса; 8 – основные направления поступления материала из области сноса; 9 – преимущественное направление поступления сульфат-иона в бассейн; 10 – месторождения горючих сланцев

ческого вещества является то, что практически на всей площади, обрамляющей с востока бассейн седиментации, в составе размываемых континентальных пород находились мощные пермские карбонатно-сульфатные отложения, обусловившие массовое поступление сульфатов в бассейн седиментации и формирование его аномального гидрохимического режима.

Для более полного представления о распределении геохимических условий в бассейне необходимо принимать во внимание, что в его южной части, кроме поступления серы с континента, существовали и другие источники ее накопления. Это соляные купола и разломы. Участки, где происходил размыв гипсоносных и ангидритовых пород, слагали кепроки соляных куполов пермского возраста, прорвавших сланценосную толщу. К таким куполам приурочены Озинковское и Туксайское месторождения, обладающие высокой сланценосностью. Самым большим соляным куполом, достигавшим дневной поверхности во

время сапропеленакопления, является купол Челкар, расположенный в 65 км к югу от г. Уральска.

На фоне общей повышенной сернистости осадочной толщи, широкого развития концентрированных скоплений серы в отложениях подстилающих толщ путь поступления серы по разломам также представляется вполне реальным. Пространственная близость высокосернистых месторождений горючих сланцев, нефти и газа к зонам разломов, окаймляющим Прикаспийскую впадину, не может быть случайной.

Разломы земной коры, видимо, могли влиять и на формирование рельефа дна бассейна седиментации, разграничивая блоки с различным режимом тектонических движений, что в свою очередь влияло на мощности накапливающихся осадков.

Различие мощности накопившихся пластов обусловлено придонными течениями, связанными с неровностями дна бассейна и волновой дея-

тельностью, а также гравитационным сползанием осадка в пониженные участки. В результате анализа мощностей в отдельных циклах (на примере Перелюбского месторождения) были определены превышения дна бассейна, которые составляли с учетом уплотнения глин (Вассоевич, 1958, 1963) от 2,5–3 до 6–7 м.

Подобные превышения могли являться определяющими в локальном перераспределении осадков для мелководных водоемов, каким, несомненно, был Волжский бассейн.

На основании всего фактического материала, касающегося форм нахождения и распределения серы в бассейне, палеогеохимических и биохимических процессов аккумуляции серы, палеогеографических и палеотектонических условий накопления сланценосной толщи, представляется возможным реконструировать процессы, обусловившие аномально высокую сернистость горючих сланцев Поволжья. Для этого проследим взаимосвязи всех процессов, так или иначе влиявших на условия накопления и захоронения серы в горючих сланцах.

Как установлено ранее, высокая сернистость горючих сланцев Поволжья определяется в основном содержанием серы органической, которая накапливается конседиментационно, а также в процессе диагенеза, за счет элементарной серы, растворенной в липоидах, и сероорганических соединений

$$S_{\text{орг}} = S_{\text{конс}} + S_{\text{липид}} + S_{\text{S-орг}} \quad (1)$$

Условия накопления повышенных концентраций конседиментационной серы зависят от содержания в водоеме органического вещества, способного в процессе метаболизма усваивать ионы SO_4^{2-} :

$$[S_{\text{конс}}] = f(C_{\text{ОВ}}, C_{\text{SO}_4^{2-}}). \quad (2)$$

Накопление растворенной в липидах серы определялось концентрацией липидов, способных растворять элементарную серу, и наличием самой элементарной серы. Концентрация липидов напрямую связана с количеством ОВ

$$[S_{\text{лип}}] = f(C_{\text{ОВ}}, C_{\text{S}_{\text{св}}}). \quad (3)$$

Условия появления свободной серы возникали тогда, когда концентрация сероводорода в растворе превышала необходимые для образования сульфидов количества, т. е. при дефиците железа

$$[S_{\text{св}}] = f\left(\frac{C_{\text{H}_2\text{S}}}{C_{\text{FeO}}}\right). \quad (4)$$

Образование сероводорода в современных водоемах происходит в определенном диапазоне физико-химических условий при наличии органического вещества и сульфат-иона в растворе:

$$C_{\text{H}_2\text{S}} = f(C_{\text{ОВ}}, C_{\text{SO}_4^{2-}}, \text{pH}_{\text{H}_2\text{S}}, \text{Eh}_{\text{H}_2\text{S}}). \quad (5)$$

Сероорганические соединения образуются в результате реакции сероводорода с органическим веществом в случае достаточных его концентраций после образования сульфидов, т. е. при тех же условиях, что и образование свободной серы

$$[S_{\text{S-орг}}] = f\left(\frac{C_{\text{H}_2\text{S}} \cdot C_{\text{ОВ}}}{C_{\text{FeO}}}\right). \quad (6)$$

Рассмотрев условия накопления разновидностей органической серы, попытаемся представить целиком механизм концентрации серы в ОВ как в процессе жизнедеятельности организмов, так и при диагенезе.

Для этого подставим в (1) выражения (2), (3) и (6), характеризующие процессы накопления конседиментационной, липидной и сероорганической серы

$$[S_{\text{орг}}] = f(C_{\text{ОВ}}, C_{\text{SO}_4^{2-}}) + f(C_{\text{ОВ}}, C_{\text{S}_{\text{св}}}) + f\left(\frac{C_{\text{H}_2\text{S}} \cdot C_{\text{ОВ}}}{C_{\text{FeO}}}\right). \quad (7)$$

Заменим в (7) промежуточные продукты (сероводород и свободную серу) через (4) и (5), описывающие условия их образования:

$$[S_{\text{орг}}] = f(C_{\text{ОВ}}, C_{\text{SO}_4^{2-}}) + f\left(\frac{C_{\text{ОВ}}, C_{\text{SO}_4^{2-}}, \text{pH}, \text{Eh}}{C_{\text{FeO}}} C_{\text{S}_{\text{св}}}\right) + f\left(\frac{C_{\text{ОВ}}, C_{\text{S}_{\text{лип}}}, \text{pH}, \text{Eh}}{C_{\text{FeO}}}\right). \quad (8)$$

Из анализа полученного выражения следует, что в каждое из слагаемых в качестве аргумента входят общие члены. В связи с тем, что физико-химические процессы, описываемые этими слагаемыми, происходят в одной и той же среде, одновременное существование различных концентраций одного и того же вещества невозможно. Это позволяет вынести в качестве единого множителя повторяющиеся параметры

$$[S_{\text{орг}}] = f(C_{\text{ОВ}}, C_{\text{SO}_4^{2-}}, C_{\text{S}_{\text{лип}}}) + f\left(\frac{\text{pH}_{\text{H}_2\text{S}}, \text{Eh}_{\text{H}_2\text{S}}}{C_{\text{FeO}}}\right). \quad (9)$$

Таким образом, накопление серы органической связано с двумя процессами: прижизненного накопления серы (первое слагаемое) и диагенетического накопления (второе слагаемое). Определяющими параметрами первого процесса являются концентрация органического вещества, т.е. биопродуктивность, которая, как установлено, наиболее высока в циано-бактериальном мате, и концентрация сульфат-иона в водоеме, зависящая от близости его источника и гидродинамики бассейна. Параметрами, влияющими на интенсивность второго процесса (при прочих равных условиях), являются окислительно-восстановительные и кислотнo-щелочные условия в сапропеле (E_h и pH) для устойчивого состояния сероводорода, которые определяются скоростью захоронения, динамикой водной среды и пониженной концентрацией ионов железа, которая в свою очередь обусловлена близостью области сноса безжелезистого твердого и жидкого стоков, а также гидродинамикой бассейна.

Для того чтобы оценить физико-географические (палеоландшафтные) условия возникновения наиболее благоприятных факторов для накопления органической серы в сланцах, необходимо дополнительно рассмотреть процессы образования сульфидной серы и соотношение этих процессов во времени и пространстве. Процессами накопления свободной и сульфатной серы в данном случае можно пренебречь ввиду их малых концентраций в сланцах.

Образование сульфидов идет при наличии сероводорода и железа

$$[S_{\text{нпр}}] = f(C_{H_2S}, C_{FeO}). \quad (10)$$

Как мы видели, условия устойчивого состояния сероводорода определяются (5), поэтому

$$[S_{\text{нпр}}] = f(C_{\text{ОВ}}, C_{SO_4^{2-}}, pH_{H_2S}, Eh_{H_2S}, C_{FeO}). \quad (11)$$

Взаимосвязи между содержанием органической и сульфидной серы в сланцах волжского бассейна не установлено, что свидетельствует о параллельном и независимом протекании двух процессов. Однако, как нетрудно видеть из (9) и (11), интенсивность обоих процессов зависит от одних и тех же параметров.

В связи с тем, что диагенетическое накопление серы и образование сульфидов отделено во времени от конседиментационного накопления серы, концентрация органического вещества и сульфат-ионов определяет возможность совместного протекания этих двух процессов при диагенезе, которая реализуется лишь при их избытке.

Таким образом, единственным фактором, регулирующим соотношение процессов в диагенезе, является наличие ионов железа. В их присутствии преобладает накопление сульфидов, при дефиците – органической серы.

Для наглядного представления механизма реализации различных условий накопления серы в бассейне сапропеленакопления будем рассматривать зольность горючих сланцев как прямой показатель гидродинамики. Концентрация органического вещества является величиной, обратной зольности, т.е. характеризует более спокойные гидродинамические условия (рис. 2). С этим показателем определенным образом связан петрографический состав горючих сланцев – вклад тех или иных видов исходного вещества в биопродуктивность водоема. Цианобактериальные маты давали максимальную концентрацию органического вещества, приводя к преобладающему накоплению $Ca-K-Alg$ (кальций-калий-альгинитового) сланца. Содержание в этих сланцах $Ca-pvt$ (кальций-псевдовитринитовой) составляющей указывает на участие в отложении ОВ отдельных синезеленых и других водорослей. С увеличением динамики водной среды уменьшается роль циано-бактериального мата (понижается общая концентрация ОВ), в составе ОВ начинают преобладать планктон и отдельные водоросли (бентос), что находит свое отражение в изменении состава горючих сланцев в сторону разубоживания органического вещества (преобладание $Al-K-Alg$ и $Al-pvt$).

Изменение гидродинамики бассейна, повышение сопротивления движению водных масс может быть связано с уменьшением глубины бассейна, приближением к области сноса, что вызывает изменение химизма среды в результате повышения концентрации ионов SO_4^{2-} . Это накладывает отпечаток на продуктивность синезеленых водорослей и создает условия для стабильной концентрации сероводорода, что стимулирует процессы сульфидообразования в толще осадка, а избыток сероводорода способствует процессам диагенетического накопления серы. От интенсивности этого процесса, видимо, и зависит повышенная сернистость органического вещества (в основном она складывается из серы конседиментационной, содержание которой постоянно для одного бассейна, и серы диагенетической). При дальнейшем приближении к области сноса уменьшается глубина бассейна, поступление терригенного материала подавляет процессы сульфатредукции, динамика водной среды достигает максимальных значений, что приводит к нарушению физико-химических условий, благоприят-

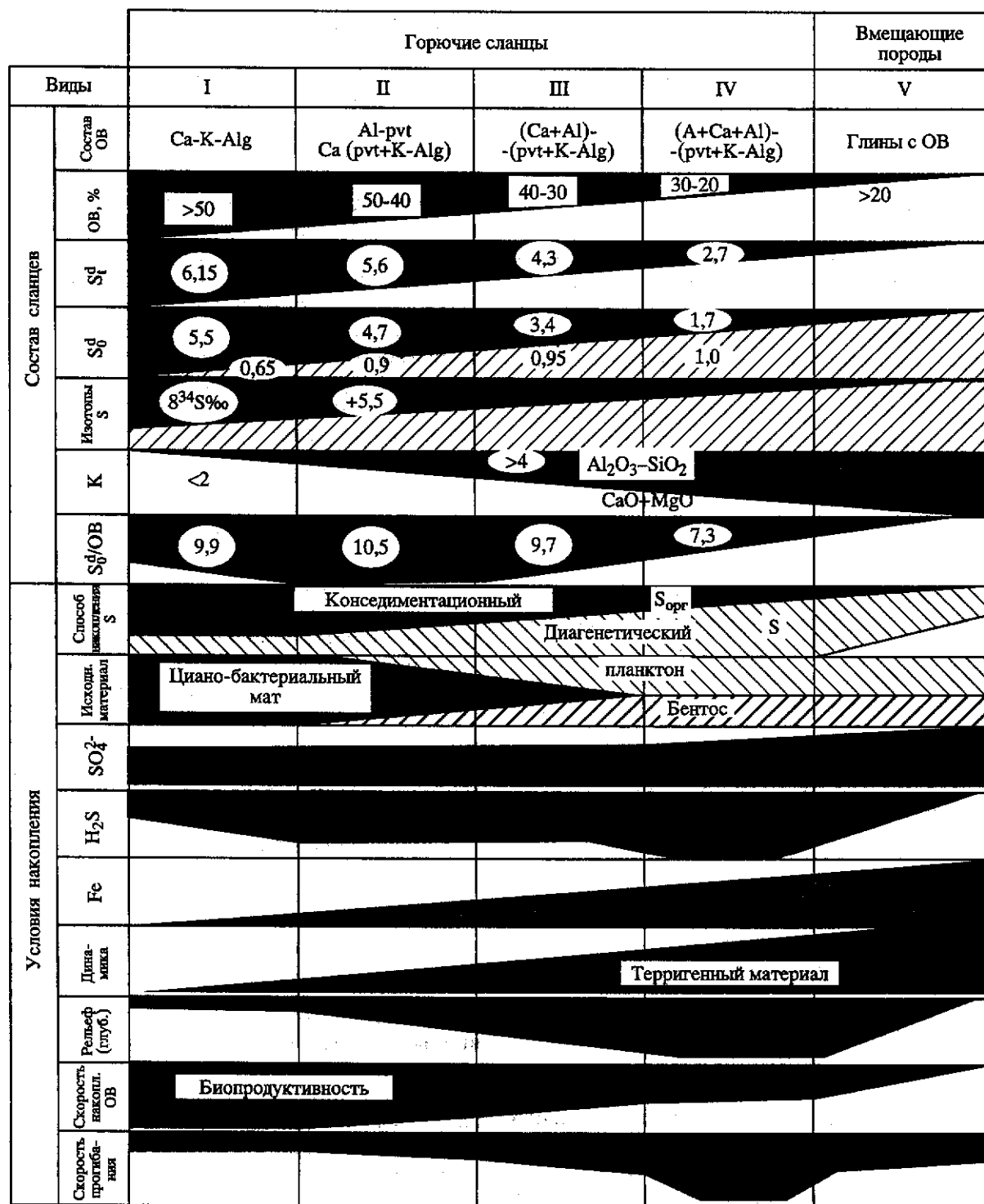


Рис. 2. Типизация горючих сланцев по содержанию органического вещества

ных для образования сульфида, несмотря на то, что содержание ионов железа и сульфат-иона здесь максимально.

Рассмотрение схематичного представления изменения условий сапропеленакопления по лате-

рали (рис. 2) позволяет перейти к более детальной их характеристике, выделив по соотношению условий накопления серы несколько видов – I, II, III и IV, которые можно условно разделить на два типа: I–II и III–IV. Выделение типов произ-

ведено с учетом изменчивости качественных параметров сланцев и их зависимости от условий накопления в соответствии с соотношением параметров среды (9) и (11). Границы видов и типов условно приняты в соответствии с разделением сланцев по содержанию органического вещества.

Можно предположить, что процессы накопления горючих сланцев первого типа существовали в застойных мелководных участках открытого моря на значительном удалении от областей сноса, что приводило к повышенному накоплению органического вещества в виде циано-бактериального мата, который практически полностью занимал всю толщу воды. Наличие мата препятствовало циркуляции воды, затрудняя тем самым поступление ионов железа и SO_4^{2-} , в результате чего процессы сульфатредукции были ограничены, а весь образующийся сероводород расходовался на образование сульфидов, сероорганических соединений и небольших количеств свободной серы. Сера накапливалась в основном в результате процессов метаболизма цианобактериями (синезелеными водорослями), в результате чего она обогащалась изотопами ^{34}S . Содержание серы в ОВ определялось предельной возможностью организмов усваивать серу, а процессы диагенетического накопления по указанным выше причинам не вносили вклада в образование серы органической. Это привело к относительно меньшей сернистости этого типа сланцев по сравнению со вторым типом.

Условия первого типа накопления серы в сланцах распространялись на ограниченных участках и привели к образованию сланцев с пониженным содержанием ОВ и серы.

Условия второго типа были характерны для участков водоема, имеющих затрудненную

связь с открытым морским бассейном, что ограничивало поступление сульфат-ионов и железа в осадок, однако более интенсивный гидродинамический режим и увеличенная глубина бассейна по сравнению с первым типом уменьшали возможность развития циано-бактериального мата, и здесь уже существенную роль в накоплении серы начинали играть планктон и бентосные формы. В результате биопродуктивность, оставаясь высокой, уступала первому типу, и в накоплении органической серы начинали участвовать диагенетические процессы. В связи с тем, что процесс сульфидообразования регламентируется железом, поступление которого было затруднено, процессы, связанные с сероводородным путем накопления серы, вносили определенный вклад в общую составляющую, что нашло свое отражение в максимальной сернистости сланцев, накопившихся в этих условиях. Среднее содержание серы в них достигает 6,6%.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гонцов А.А., Внуков А. В., Виноцкий А.Е., Кабокин А.Н., Хардинова Е.С. Характеристика горючих сланцев Перелюбского месторождения (Россия) // Горючие сланцы. 1992. Т. 9. № 3. С. 208–221.
2. Страхов Н.М. Основы теории литогенеза. М., 1962. Т. 2. 208 с.
3. Кизильштейн Л.Я., Погребнова Н.Б. Региональные закономерности распределения серы в Волжском сланцевом бассейне // Горючие сланцы. 1989. Т. 6. № 2. С. 143–149.
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 СССР. М., 1969. Т. 12. Кн. 1. С. 326–358.

CONDITIONS OF SULFUR ACCUMULATION IN OIL SHALES OF THE VOLGA BASIN

N. N. Pogrebnov, N. B. Pogrebnova

The palaeogeochemical and palaeogeographical conditions of the Volga basin oil shales deposits formation that conditioned increased sulfur contents in the organic matter of the shales are considered. Increased sulfur contents are linked to the saline composition of water in the basin of the shale accumulation, where excess of sulfur was supplied by denudation of gypsum-containing rocks of Permian age in the erosion area, and sulfide formation was prevented by deficit of the iron ion.

REFERENCES

1. Gontsov A.A., Vnukov A.V., Vinitskiy A.V., Kabokin A.N., Khardikova E.S. 1992. [Characteristics of combustible shales of the Perelyubskoye deposit (Russia)]. *Goryuchie slantsy*. 9(3): 208–221. (In Russian).
2. Strakhov N.M. 1962. *Osnovy teorii litogeneza. T. 2. [Bases of the theory of lithogenesis Vol. 2]*. M.: 208 p. (In Russian).
3. Kizil'shteyn L.Ya., Pogrebnova N.B. 1989. [Regional distribution regularities of sulfur in the Volzhski shale basin]. *Goryuchie slantsy*. 6(2): 143–149. (In Russian).
4. Mekhtieva V.L. 1974. [Using of isotope composition of sulfur for determination of paleohydrochemical conditions of ancient water reservoirs]. *Geokhimiya*. (11): 1682–1684. (In Russian).
5. *Geologiya SSSR. T. 12. [Geology of the USSR. Vol. 12.]*. 1969. M.: 326–358.