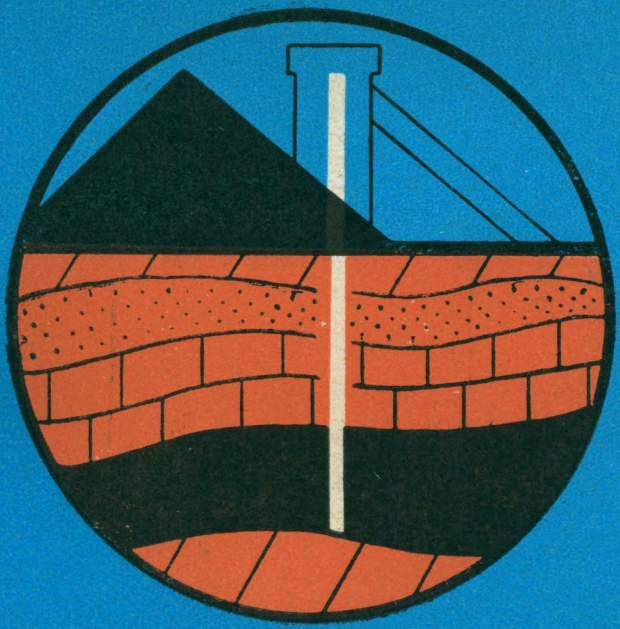
Л. Я. Кизильштейн

ГЕНЕЗИС СЕРЫ В УГЛЯХ



СЕВЕРО-КАВКАЗСКИЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР ВЫСШЕЙ ШКОЛЫ

РОСТОВСКИЙ-НА-ДОНУ ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

ДОНБАССКАЯ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКАЯ ЛАБОРАТОРИЯ

Л. Я. Кизильштейн

Генезис серы в углях

Глубокоуважаемому
Михаилу Гедеоновичу
Волынко
от автора
Л. Кизильштейн

Издательство Ростовского университета

1975

УДК 55257

Печатается по решению Ученого совета
геолого-географического факультета Ростовского-на-Дону
ордена Трудового Красного Знамени государственного
университета

Ответственный редактор
доктор геолого-минералогических наук И. И. Шарудо

Л. Я. Кизильштейн. **Генезис серы в углях.** Издательство Ростовского университета, 1975.
200 стр.

В монографии рассмотрены закономерности распределения и концентрации серы в углях в зависимости от физико-химических условий среды, содержания сульфатов, состава органического вещества, геоморфологической структуры древних торфяных массивов.

На основании анализа связи серы с обстановкой торфонакопления обосновывается возможность использования серы в качестве геохимического фациального индикатора.

Выяснены основные закономерности эволюции сернистости в геологической истории Земли.

Монография представляет интерес для исследователей в области угольной геологии, геохимии, литологии, биогеохимии, палеогеографии.

К $\frac{0292-013}{M175(03)-75}$ 35—75

© Издательство Ростовского университета, 1975.

ВВЕДЕНИЕ

Отличительной чертой современного состояния угольной геологии является развитие учения об угленосных формациях, базирующегося на всестороннем изучении генезиса пород и угольных пластов.

Основы учения о формациях заложены в трудах выдающихся советских геологов Н. С. Шатского и Н. М. Страхова. Применительно к угленосным формациям оно было развито и усовершенствовано Ю. А. Жемчужниковым, Г. А. Ивановым, Г. Ф. Крашенинниковым, П. П. Тимофеевым, А. В. Македоновым.

Одной из главных целей комплекса формационных исследований угленосных толщ является восстановление условий формирования угольных пластов, особенностей их строения и качественного состава. Именно таким образом результаты формационного анализа приобретают практическое значение.

Задачей настоящей работы является изучение сернистости углей, геологических и геохимических закономерностей ее формирования, связи сернистости с палеогеографической обстановкой древнего торфонакопления.

Накопление серы в угольном веществе является составным элементом геологической истории угольного пласта, угленосной толщи, угленосной формации в целом. Последовательная реконструкция всех стадий накопления серы, начиная от бактериальных процессов в микрозонах и кончая региональными закономерностями распределения серы в угольных бассейнах и месторождениях, — таковы границы проблемы, определяющие, в

свою очередь, комплекс вопросов, рассмотренных в предлагаемой работе.

Накопление серы происходит на торфяной стадии образования угольных пластов, причем масштабы концентрации и степень варьирования содержания зависят главным образом от геохимии и геоморфологии ландшафта.

Непосредственная связь торфообразующего ландшафта с литофациальной и геотектонической обстановкой формирования угленосной толщи фиксирует место разрабатываемых автором генетических концепций в комплексе проблем формационного анализа угленосных отложений.

Проблема сернистости углей привлекает внимание по многим причинам.

Сера является элементом с четко выраженным биогеохимическим циклом концентрации в угольном веществе. Начиная с основополагающих работ академика В. И. Вернадского, отечественная наука традиционно уделяет биогеохимическим процессам особое внимание. Однако до сих пор биогеохимия серы в весьма специфической среде угольного (торфяного) вещества не подвергалась детальным исследованиям, образуя тем самым заметный пробел в гипергенной истории этого элемента.

Несмотря на многолетние исследования и сравнительно большое число работ, в общей проблеме сернистости углей остаются неясными такие принципиальные вопросы, как время накопления сернистых соединений в генетической цепи: растение — торф — уголь, особенности распределения серы в микрокомпонентах угольного вещества, характер изменчивости в разрезе и по площади угольных пластов, зависимость величины концентрации серы от литологического состава и фациальной принадлежности вмещающих пород, а также от генетического типа угленосной толщи. Не изучалась возможность генетической классификации угольных бассейнов по величине сернистости углей.

Повышенное содержание серы в углях создает ряд сложных технических проблем. Известно, что сера ухудшает качество металлургического кокса и металла. Между тем, по имеющимся данным, содержание серы в углях, идущих на коксование, в основных добывающих странах неуклонно увеличивается в связи с вовлечением в отработку все более сернистых пластов. Есть веские основания думать, что эта тенденция сохранится и в будущем.

Директивными документами по пятилетнему плану развития

народного хозяйства СССР в 1970—75 гг. определяется необходимость улучшения качества черных металлов, которое во многом зависит от качества угля и его сернистости.

Отрицательное значение серы в углях не исчерпывается ее влиянием на качество кокса. Известны трудности использования высокосернистых углей в энергетических целях в связи с интенсивным износом оборудования под влиянием агрессивных сернистых соединений.

Особое социальное и экономическое значение приобретает проблема загрязнения атмосферы. Сжигание углей является одним из основных источников поступления сернистых соединений в воздушный бассейн. В населенных пунктах вблизи мощных тепловых электростанций в воздухе скапливается большое количество сернистых соединений, которые влияют на здоровье людей, ускоряют коррозию металлов, разрушают каменные сооружения, вызывают гибель растительности.

Из сказанного ясно, что сернистость углей — весьма широкая проблема, имеющая целый ряд актуальных научных и практических аспектов.

После известной работы А. З. Юровского [195], в которой были весьма точно намечены некоторые узловые моменты общей теории сернистости углей, обобщающие исследования в этой области не проводились. Между тем огромный фактический материал, накопленный за последние десятилетия при разведке и эксплуатации угольных месторождений, требует нового геолого-геохимического анализа.

Настоящая работа содержит результаты исследований серы в углях главным образом Донецкого бассейна. Выбор основного объекта исследований не случаен. Огромный фактический материал, детальная разведанность месторождений, исключительно полная и всесторонняя изученность углей и угленосных отложений, четкая стратификация угольных пластов, их большая протяженность, сильно варьирующая сернистость, выполненные детальные палеогеографические исследования, набор всех стадий метаморфизма и, наконец, возможность непосредственного изучения угольных пластов на протяжении десятков километров горных выработок многочисленных шахт — далеко неполный перечень преимуществ, которые представляет исследователю Донецкий бассейн. Добавим к этому, что здесь проблема сернистости углей стоит наиболее остро.

По мере возможности автор сопоставлял полученные результаты с литературными данными по другим отечественным

и зарубежным угольным бассейнам. Эти сравнения показывают, что донецкий материал может быть положен в основу общей теории сернистости углей.

Основные аспекты работы обсуждались с докторами наук А. И. Егоровым (РГУ), А. З. Юровским (ИГИ), П. П. Тимофеевым (ГИН АН СССР), А. В. Македоновым (ВСЕГЕИ), кандидатами наук Л. И. Боголюбовой (ГИН АН СССР), А. И. Гинзбург, Л. И. Сарбеевой (ВСЕГЕИ).

Большую помощь оказали автору сотрудники Лаборатории геологии угля Ростовского университета кандидаты геолого-минералогических наук В. Т. Щиров и И. Т. Серебрякова, мл. научные сотрудники Л. Г. Минаева и В. И. Пугачев. Всем товарищам автор приносит глубокую благодарность.

Глава I

ГЕОХИМИЯ СЕРЫ В ТОРФЯНИКАХ

1. Содержание серы в торфах

В последующих главах работы будет показано, что формирование сернистости угольных пластов происходит главным образом на торфяной стадии углеобразования. Это обстоятельство определяет значение фактического материала, характеризующего распределение серы в современных торфяниках, которые могут быть сопоставлены с основными генетическими типами угольных бассейнов и представляют области «современного потенциального углеобразования» [131].

Оценка имеющихся данных о содержании серы в торфах показывает, что они могут быть удовлетворительно систематизированы путем разделения торфяных массивов на две генетические группы: прибрежно-морские (I—IV формационные типы по А. В. Македонову с соавторами) [131] и внутриконтинентальные (V—VIII типы) с выделением в последнем случае верховых и низинных торфяников.

Прибрежно-морские (паралические) торфяники

Прибрежно-морские (паралические) торфяные массивы пользуются достаточно широким распространением на поверхности Земли. Являясь по комплексу признаков более или менее полными аналогами пластов некоторых известных угленосных бассейнов, они всегда привлекали внимание геологов-угольщиков. К сожалению, данные о качественном составе торфа, в том числе серы, вызывали, как правило, меньший интерес, и их количество соответственно ограничено.

Торфяное месторождение Эверглейдс (Юго-Западная Флорида, США). Сведения о сернистости торфа месторождения Эверглейдс имеются в нескольких доступных работах [247, 248,

249]. Торфяные болота Эверглейдс в районе реки Шарк представлены последовательным рядом фаций от прибрежно-мангровых до пресноводных болот. В растительной ассоциации прибрежной зоны преобладают мангры. Сплошной торфяной пласт протягивается не только на суше, но и на дне моря, где он погребен под толщей донных известково-илистых осадков вследствие трансгрессии моря. В. Спакман с соавторами [249] исследовал сернистость торфа (наряду с другими химическими показателями). Среднее содержание составляет 2,7%.

По Е. Соперу и К. Осбону [247] содержание серы в других прибрежно-морских (маршевых) торфяниках атлантического побережья Флориды колеблется от 1,06 до 4,13%. Сернистость торфов в береговой зоне Мексиканского залива составляет 0,86—3,65%. В то же время содержание серы в континентальных торфах внутренних областей Флориды в большинстве случаев не превышает десятых долей процента.

Торфяные месторождения атлантического побережья США. Многочисленные торфяные месторождения, расположенные на побережье Атлантического океана, имеют, как правило, повышенное содержание серы. Так, по данным уже упоминавшейся работы Е. Сопера и К. Осбона [247], среднее содержание серы в прибрежных торфяниках штата Нью-Йорк — 2,73%, Массачусетс — 2,07—3,2%, Коннектикут — 3,33%, Мэн — 2,24%, Нью-Гэмпшир — 1,77%.

Торфяные месторождения дельты Миссисипи (штат Луизиана, США). Описания торфяников дельты Миссисипи имеются в работах Х. Фиска [216], Д. Фрейзера и А. Осаника [217]. Прибрежно-морские соленые болота располагаются преимущественно в передней части дельты, на побережье Мексиканского залива. Содержание серы в пресноводном торфе из внутренней области дельты, по данным четырнадцати определений [216], равно 0,43%. Среднее содержание серы в прибрежном «соленом» болоте по четырем пробам [217] составляет 3,41%.

Торфяное месторождение Мутураджавела (о. Шри Ланка). Торфяное месторождение Мутураджавела является одним из наиболее показательных примеров высокой сернистости прибрежно-морских торфяников. Приводимые ниже сведения заимствованы из отчета группы советских специалистов, обследовавших месторождение в 1961 г.

Торфяной массив расположен севернее Коломбо на берегу Индийского океана, занимая площадь около 2200 гектаров. От океана он отделен песчаной грядой шириной 360—720 м. Поверхность массива в основном находится на уровне океана и

лишь местами превышает его не более чем на 1,2 м. Периодически торфяник заливается океаническими водами. При бурении скважин обнаружено выделение сероводорода, которое объясняется бактериальной редукцией океанических сульфатов. Содержание серы в торфе колеблется в среднем от 2,0 до 5,0%, достигая местами более высоких концентраций.

Заболоченные почвы и приморские болота некоторых прибрежных территорий Западной Европы. Заболоченные почвы и приморские болота, в виде полос обрамляющие современные и древние береговые линии в Нидерландах, нижнем течении Эльбы и Везера, характеризуются высоким содержанием серы. При микроскопических исследованиях обнаружено большое количество кристаллов пирита и марказита. Считается [35], что накопление сульфидов железа является результатом воздействия морских вод.

Торфяные месторождения Колхидской низменности. В отношении распределения серы торфяники Колхиды изучены слабо. Между тем наличие здесь месторождений, расположенных непосредственно в береговой зоне моря и, напротив, удаленных в глубь континента, позволяет произвести показательные сравнения.

Среднее содержание серы в торфах Колхиды по результатам опробования 58 скважин составляет 0,78% (данные любезно предоставлены автору Л. И. Боголюбовой). Пределы колебаний весьма велики: от 0,17 до 4,4%. Почти все пункты опробования с относительно высоким содержанием серы располагаются вблизи берега моря или озера Палеостоми, являющегося остаточной лагуной Колхидского залива. В то же время во внутренних, удаленных от моря частях торфяных месторождений содержание серы, как правило, не превышает нескольких десятых долей процента.

Торфяные месторождения Ленинградской области. Спецификой приморских торфяников Ленинградской области является, как отмечает В. М. Ефимов [51], накопление в них больших количеств серы: в низинном приморском осоково-тростниковом торфе — от 2,05 до 5,19%.

Торфяные месторождения Калининградской области. Автором (совместно с В. И. Пугачевым) изучено распределение серы в месторождении Кранц, расположенном на южном побережье заметно опресненного Куршского залива [104]. Торфяной пласт занимает пологое побережье и дно залива. По результатам определений в 70 пробах содержание серы колеблется от 1,12 до 2,60%.

Современное внутриконтинентальное торфонакопление, занимающее огромные площади, представляет значительно больший материал по содержанию серы, чем прибрежно-морское.

По данным Л. Г. Кузнецовой [118], содержание серы в торфяниках колеблется от 0,10 до 1,51%, составляя в среднем 0,62%. Наблюдаются существенные отличия в сернистости верховых и низинных торфов. В верховых среднее содержание серы составляет 0,17% с колебаниями от 0,10 до 0,24%, в низинных — 0,43% с пределами колебаний от 0,23 до 1,51%.

По сводке Е. Сопера и К. Осбона [247], содержание серы в торфяниках внутренних областей США лишь в редких случаях превышает 1%. В широко известном геологам-угольщикам торфяном болоте Дисмаль-Свемп содержание серы низкое и колеблется в пределах от 0,19 до 0,36%.

Многочисленные дополнительные данные, подтверждающие низкую сернистость внутриконтинентальных торфов, можно найти в работах М. Н. Никонова [139], В. Е. Раковского с соавторами [150], А. К. Лисицына с соавторами [126], С. Н. Тюремного [183] и некоторых других. Немногие случаи нарушения этой закономерности обычно легко объясняются особенностями местной геологической и гидрогеологической ситуации, как это видно на примере месторождений Кемери.

Торфяные месторождения района Кемери (Латвийская ССР). В связи с ценными бальнеологическими свойствами торфа, обусловленными большим содержанием сероводорода, месторождения довольно детально изучены, в том числе и в отношении сернистости. Последнее касается главным образом месторождения Рагану, расположенного в непосредственной близости к Рижскому заливу, и болота Тирелю, удаленного от первого на 5—7 км к юго-западу. Содержание серы в низинном торфе Тирелю колеблется от 1,63 до 2,8%, Рагану — от 0,44—4,06%.

На формирование сернистости торфов Кемери оказывает решающее влияние наличие в подстилающей толще гипсоносных отложений саласпилсского горизонта (верхний девон). Смешивание обогащенных растворенными органическими соединениями торфяных вод с сульфатсодержащими водами саласпилсского горизонта вызывает интенсивную сульфатредукцию и образование сероводорода [197, 198]. Таким образом, высокое содержание серы в торфах Кемери объясняется наличием концентрированных скоплений сернистых соединений в области водно-минерального питания.

Изложенный выше фактический материал позволяет установить наиболее общую закономерность концентрации серы в основных ландшафтных и геоморфологических типах торфяных залежей,

Максимальное содержание серы (до 4,0—5,0% и более) наблюдается в прибрежно-морских торфяниках, во внутриконтинентальных низинных торфах оно колеблется от десятых долей до 1,0—2,0%; верховые торфяники всегда малосернисты. Высокая сернистость внутриконтинентальных торфов формируется в тех случаях, когда они располагаются вблизи зон размыва серосодержащих пород.

2. Источники серы в торфах

Геохимическую историю серы в углях целесообразно начать с анализа возможных путей поступления этого элемента в современные и древние торфяники. Первые исследователи предполагали, что основным источником серы в торфах, преобразованных впоследствии в угли, могли быть органические соединения, входящие в состав растений. Это мнение подкреплялось предположением о более высоком содержании серы в древних растениях-торфообразователях.

Наиболее последовательную разработку теория «конституционной» серы нашла в работе Р. Тиссена [255]. Аналогичной точки зрения придерживались Е. Донат, В. Фукс [210, 218] и некоторые другие исследователи.

Являясь важным биоэлементом, сера усваивается растениями главным образом в виде сульфатов, участвуя в построении молекул некоторых аминокислот (цистеин, цистин, метионин), ферментов, витаминов и других органических соединений.

А. Е. Родин и Н. И. Базилевич [152] указывают, что содержание серы в тропических растениях обычно заметно выше, чем в растениях умеренных широт.

По В. Л. Мехтиевой и Р. Г. Панкиной [133] среднее содержание серы в морских растениях в целом более высокое, чем в пресноводных. Это связано, во-первых, с различной концентрацией сульфатов в морской и пресной воде и, во-вторых, с разным анатомическим строением исследованных форм.

Содержание серы в мангровых растениях 0,14—0,32%. По-видимому, мангры обладают способностью накапливать серу в почве. И. Торнтон и М. Гиглиони [254] указывают, что наиболее высокие концентрации растворенной сульфатной и свободной серы были отмечены ими именно в мангровых болотах нижней части бассейна реки Гамбия.

Представляют интерес данные об эволюции содержания серы в растениях за время развития растительного мира.

М. Дьелафе, изучая золу современных представителей семейства хвощей (одного из важных углеобразователей), установил в ней значительно большее количество серы, чем в золе других растений. Это дало ему основание высказать предположение о более высокой сернистости палеозойских растений [209]. О. Зиммерсбах [246] также полагал, что растения каменноугольного периода имели относительно высокое содержание серы. Если допустить, что современный минеральный состав растений унаследован от их древних представителей, то анализ имеющихся данных [113] позволяет прийти к выводу, что содержание серы в наземных растениях с некоторыми колебаниями медленно возрастало в геологической истории.

Таким образом, предположение о высокой сернистости древних растений не имеет убедительного фактического обоснования.

Большая часть серы растений находится в составе белковых соединений.

Последовательность и конечные результаты разрушения белковых веществ растений в торфяной залежи слабо изучены. Методом распределительной бумажной хроматографии в гидролизатах торфа установлено 17 аминокислот, в том числе серосодержащие цистеин и метионин, причем последние оказались в группе наиболее прочно связанных с органическим веществом торфа [1, 149].

Имеются данные, показывающие, что серосодержащие аминокислоты при благоприятных условиях способны сохраняться в ископаемых углях на протяжении длительного времени. Е. Дегенс и М. Байор [208] установили наличие цистеина в бурых и каменных углях палеогенового и каменноугольного возраста.

Дать приближенную количественную оценку сернистости торфа, обусловленной наличием в его составе серосодержащих органических соединений, можно, исходя из следующих соображений. Среднее содержание белков в современных торфообразователях колеблется от 10 до 20%. При содержании серы в белках около 1,5% сернистость торфа (в расчете на сухое вещество) составит 0,15—0,30%. Полученные цифры близки к реальным значениям содержания серы в верховых торфяниках.

Содержание общей серы при разложении растительного материала в торфяниках изменяется незначительно. Л. Г. Кузнецова [118] установила, что сернистость верховых торфов того же порядка, что и торфообразователей. К такому же выводу приводят данные других исследователей [140].

Таким образом, сера растений, вероятно, без значительных потерь переходит в торф. Низкое содержание серы в торфообразователях не позволяет принять гипотезу Р. Тиссена в качестве основы для объяснения широких вариаций сернистости торфов и углей.

Отсутствие достаточно значительного автохтонного источника серы в торфяной залежи и в то же время относительно высокая сернистость прибрежно-морских и низинных торфяников позволяет предположить поступление соединений серы с питающими торфяник грунтовыми и поверхностными водами в составе сульфат-иона. Имеются довольно многочисленные литературные данные, указывающие на интенсивное снижение концентрации сульфатного иона в воде торфа, в то время как в питающих торфяники водах он обнаружен в значительных количествах [112, 127]. Показательным примером являются данные Г. П. Якобсона по торфяному месторождению Кемери [197]. Концентрация сульфатов в водах саласпилсского горизонта, питающих торфяник, 1241,93 мг/л, в торфяных водах—28,07 мг/л. Это свидетельствует о том, что сера связывается с органическими веществами торфяной залежи.

Важной стадией формирования сернистости торфов является бактериальное восстановление сульфатов. В громадных масштабах эти процессы идут в анаэробных условиях донных осадков морей и пресноводных водоемов со слабой циркуляцией. Их описанию посвящена обширная геологическая и микробиологическая литература.

Бактериальная сульфатредукция играет исключительную, вероятно, решающую роль в формировании высокой сернистости современных и древних торфяников. Именно благодаря этим процессам образовались многосернистые угольные пласты большинства бассейнов и месторождений. Поэтому изучению условий деятельности сульфатвосстанавливающих бактерий в торфе уделено особое внимание.

Литературные данные позволяют выделить следующие факторы, определяющие возможность и масштабы сульфатредукции и сульфидообразования в любой природной среде, в том числе и торфе: наличие усвояемых питательных веществ, сульфатов, концентрация ионов двухвалентного железа, окислительно-восстановительный потенциал и pH. В приведенной последовательности они будут рассмотрены в дальнейшем.

3. Бактериальная редукция сульфатов в торфяниках

Биогеохимическая роль сульфатвосстанавливающих бактерий; их распространение в торфяниках

Сульфатредуцирующие бактерии интенсивно развиваются в анаэробных условиях донных осадков морей, рек, озер, в почвах и болотах. Их особое геохимическое значение определяется тем, что в процессе жизнедеятельности они выделяют сероводород, который вступает во взаимодействие с ионами металлов, образуя сульфиды — важнейшую группу минералов. Не менее значительно и то, что сероводород является весьма сильным восстановителем и вследствие этого деятельность сульфатредуцирующих бактерий влияет на характер геохимических процессов в окружающей среде.

Редукция сульфатов, осуществляемая бактериями, представляет собой окислительно-восстановительный процесс, при котором органическое вещество окисляется путем отнятия водорода, акцептируемого молекулой сульфата.

Как показал Л. Г. Баас-Беккинг [200], редукция SO^{2-}_4 до H_2S связана с увеличением уровня свободной энергии системы, и поэтому спонтанное протекание этого процесса невозможно. Для восстановления одного иона сульфата необходимо около 200 ккал [263], которые бактерии получают, окисляя органическое вещество. При этом на восстановление иона SO^{2-}_4 до H_2S затрачивается более 90% освободившейся энергии и, таким образом, лишь незначительная ее часть используется микроорганизмами для построения веществ своего тела. Для сравнительно небольшого прироста биомассы сульфатредуцирующие бактерии должны восстанавливать в десятки раз большее количество сульфатов [170].

Благоприятные условия жизнедеятельности сульфатвосстанавливающих бактерий соответствуют значениям pH 4,15 — 9,92; Eh + 115 — (—450) мв [111].

Геохимическая роль сульфатвосстанавливающих бактерий чрезвычайно велика. По мнению Ю. И. Сорокина [170], за счет их жизнедеятельности образуется не менее 90% сероводорода, вступающего в круговорот серы на земной поверхности. Можно уверенно заключить, что подавляющее количество сульфидов в гипергенных условиях образовано за счет реакций металлов с биогенным сероводородом, образованным этими бактериями.

Распространенное мнение о том, что восстановление сульфатов сможет происходить чисто химическим путем под воздействием органического вещества, в настоящее время должно быть полностью оставлено. Это однозначно вытекает из опытов М. В. Иванова [68], показавшего, что процесс редукции сульфатов прекращается при внесении в среду антисептиков.

Процессы бактериальной сульфатредукции в торфяниках описаны в нескольких работах, посвященных главным образом бальнеологическим проблемам.

Автор с сотрудниками провел ряд лабораторных экспериментов, выясняющих биогеохимические стороны этого процесса, важные для понимания условий накопления серы в углях. Подробное описание опытов опубликовано [101]. Поэтому ниже излагаются лишь основные результаты. Образцы торфа были отобраны из скважин, пробуренных на торфяном месторождении Аукштумале в районе Куршского залива (Литовская ССР). Его более подробное описание будет дано в главе V.

Изучено два вида торфа: верховой сфагновый (степень разложения 15%, содержание серы — 1,2%, pH—5,3, Eh—227 мв) и низинный тростниковый (степень разложения 30%, содержание серы — 1,6%, pH—5,8, Eh—194 мв.).

В опытах использовалась среда Таусона, из которой в различных вариантах исключались те компоненты, влияние которых предполагалось изучить. Вместо исключенных в среду добавляли торф из расчета 60 г на 1 литр. Контролем во всех случаях служила полноценная среда Таусона. Ввиду того, что важнейшими исследуемыми компонентами в торфе являлись сульфаты, во всех опытах (в том числе и контрольных) соль Мора $(NH_4)_2SO_4 \cdot FeSO_4$ заменялась хлорным железом $FeCl_2$ в эквимолярных количествах и водопроводная вода — дистиллированной. Результаты опытов оценивались по количеству сероводорода, возникшего при бактериальной редукции сульфатов.

Исследования показали, что в низинном торфе находится значительное количество сульфатредуцирующих бактерий, тогда как в верховом они практически отсутствуют. При этом жизнеспособные бактерии были обнаружены во всех пробах низинного тростникового торфа, взятых с различных глубин — от 0 до 3,5 м.

Для выяснения причин контрастного различия в содержании сульфатредуцирующих бактерий в верховых и низинных торфах были поставлены специальные опыты. В водные суспензии торфов вносили культуру сульфатвосстанавливающих бактерий. В контрольном опыте сульфатредуцирующие бактерии помещались в стандартную среду Таусона. Динамика накопления

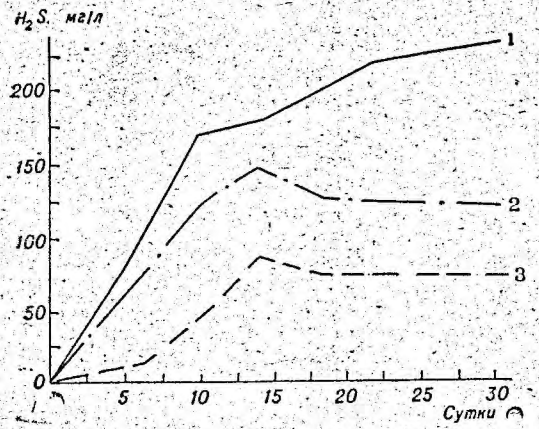


Рис. 1. Динамика накопления сероводорода в системе торф+вода+сульфатредуцирующие бактерии:
1 — контрольный опыт; *2* — тростниковый торф; *3* — сфагновый торф

сероводорода бактериями, восстанавливающими сульфаты при культивировании на различных торфах, приведена на рис. 1.

Полученные результаты показывают, что среда низинного тростникового торфа является более благоприятной для развития бактерий, восстанавливающих сульфаты, по сравнению со средой верхового сфагнового торфа. Близкие в обоих опытах значения pH и окислительно-восстановительного потенциала позволяют исключить влияние на результаты опыта обычных для верховых и низинных торфов различий физико-химических условий и предположить, что масштабы биогенной редукции сульфатов определяются особенностями состава органического вещества изучаемых геоморфологических типов торфов и (или) концентрацией в них сульфатов.

Влияние состава органического вещества торфа на условия бактериальной сульфатредукции

Влияние состава органического вещества торфа на динамику образования сероводорода сульфатвосстанавливающими бактериями было выяснено в серии опытов, которые велись на среде Таусона с заменой входящего в ее состав органического вещества (лактата кальция) низинным тростниковым и верховым сфагновым торфом. В контроле использована стандартная среда с лактатом. Результаты опытов приведены на рис. 2.

Полученные данные показывают, что органическое вещество тростникового торфа обеспечивает большую активность сульфатредуцирующих бактерий по сравнению со сфагновым. Максимальная продукция сероводорода наблюдалась в контрольном опыте при использовании легкоусвояемого органического соединения — лактата кальция. Падение концентрации серово-

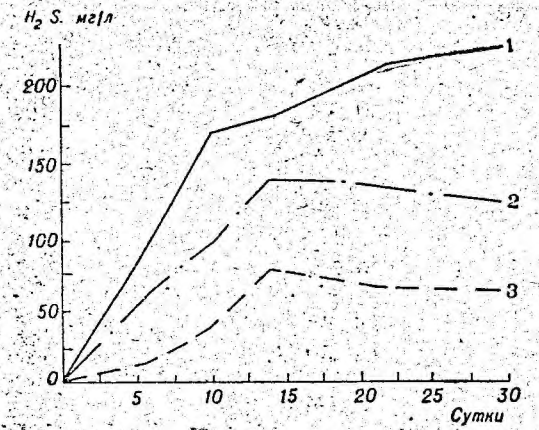


Рис. 2. Динамика накопления сероводорода в системе торф + среда Таусона + лактат кальция + + сульфатредуцирующие бактерии:
1 — контрольный опыт; *2* — тростниковый торф; *3* — сфагновый торф

дорода после двухнедельного культивирования на обоих видах торфа происходит в результате полного использования бактериями органического вещества и прогрессирующего окисления H_2S продуктами бактериального обмена.

Установлено [117], что сульфатредуцирующие бактерии не способны самостоятельно усваивать сложные природные органические вещества и поэтому могут развиваться в природных условиях лишь совместно с сапрофитной микрофлорой, осуществляющей их десмолиз. Таким образом, масштаб сульфатредукции зависит не от валового содержания органики, а от количества легкоусвояемых органических соединений, образовавшихся в результате деятельности грибов, бактерий и других микроорганизмов.

Оценивая опыты с этой точки зрения, легко понять различие результатов для верхового и низинного торфов. Бактериальные ассоциации верховых торфяников по ряду известных причин всегда значительно беднее как в количественном, так и в качественном отношении по сравнению с низинными. Этот факт находит свое внешнее отражение в слабой разложенности верховых торфов и сравнительно меньшей измененности первичного состава органического вещества. Малочисленность сапрофитной микрофлоры лишает сульфатвосстанавливающие бактерии необходимых органических соединений, создавая неблагоприятные условия для их жизнедеятельности.

Прекращение редукции в торфе из-за недостатка питательных веществ представляется, на первый взгляд, парадоксальным, поскольку речь идет о среде, практически нацело состоящей из органических соединений. Тем не менее этот факт бесспорен, и он служит указанием на то, что при оценке геохимической ситуации необходима не просто констатация факта наличия органического вещества, но и информация о его составе.

Влияние концентрации сульфатов в торфе на условия бактериальной сульфатредукции

Концентрация сульфатов в торфе и торфяных водах колеблется в широких пределах. При этом, как показано выше, наблюдается следующая основная тенденция: в верховых торфяниках содержание сульфатов минимально, в переходных и низинных оно возрастает. Максимальная концентрация достигается в прибрежно-морских торфяниках, а также в торфяниках, находящихся в зоне размыва сульфатсодержащих пород.

Л. Г. Баас-Беккинг и Д. Мур [201] показали, что в верховых торфяниках Тасмании образование сероводорода не происходит вследствие почти полного отсутствия сульфатов. Добавление последних к торфяным водам способствовало интенсивному развитию процесса восстановления и генерации сероводорода.

Для выяснения влияния различий в содержании сульфатов в верховых и низинных торфах на процесс биогенной сульфатредукции был поставлен опыт, в ходе которого из среды Таусона исключались все компоненты, содержащие ионы сульфатов. Одновременно в пробы был добавлен лактат кальция. В результате содержание легкоусвояемого вещества в обоих видах торфа стало достаточным для нормальной жизнедеятельности сульфатредуцирующих бактерий (практически равным контрольному).

Результаты проведенного пыта показывают (рис. 3), что в течение примерно одного месяца концентрация сероводорода во всех опытах (в том числе и контрольном) была одинаковой. Это объясняется тем, что при добавлении лактата кальция различия между верховыми и низинными торфами, определяемые составом и концентрацией в них легкоусвояемых органических соединений, нивелируются. Ясно также, что количество сульфатов, внесенных в опыт вместе с культурой бактерий в начальный период опыта, достаточно для культивирования десульфурирующих бактерий на обоих видах торфа.

В дальнейшем темп продукции сероводорода начинает заметно снижаться. Причина этого может заключаться в полном расходовании органического вещества или сульфатов. Для того, чтобы исключить влияние первого фактора и выделить влияние второго, во все контрольные и опытные пробирки была добавлена новая порция лактата кальция. Результаты продолжения опыта показаны на правой стороне рис. 3 (вертикальной чертой отмечен день добавки лактата). В течение первой недели сохранялся примерно одинаковый темп роста продукции

сероводорода, но в дальнейшем опережение темпов сульфатредукции в опыте с низинным торфом становится совершенно очевидным. Поскольку этот факт в данном случае уже нельзя объяснить дефицитом лактата (в контрольном опыте аналогичного количества лактата было достаточно для продолжающегося прогрессирующего развития редукции), то полученные результаты однозначно иллюстрируют влияние начальных различий концентрации сульфатов в верховых и низинных торфах на продолжительность и интенсивность бактериального восстановления сульфатов.

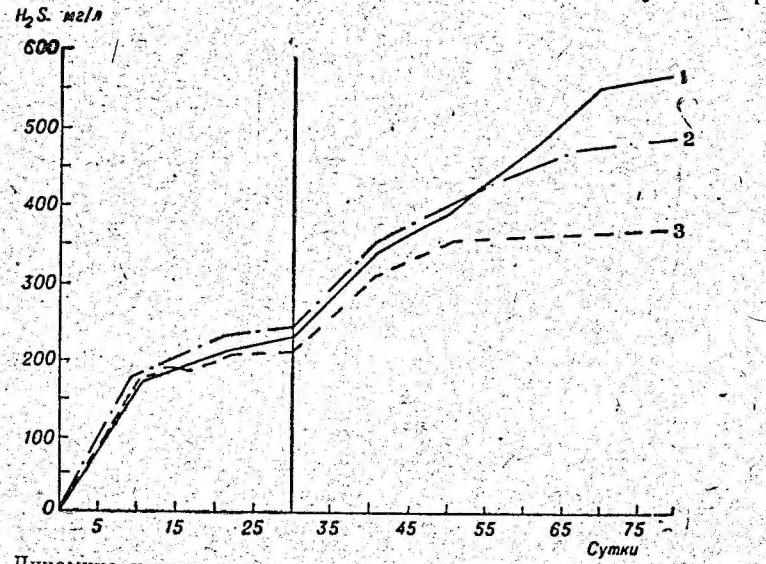


Рис. 3. Динамика накопления сероводорода в системе торф + среда Таусона (без сульфатов) + сульфатредуцирующие бактерии:
1 — контрольный опыт; *2* — тростниковый торф; *3* — сфагновый торф

Зависимость сульфатредукции и сульфидообразования в торфяных залежах от содержания сульфатов имеет чрезвычайно важное значение для формирования сернистости углей. В основном, именно недостаток сульфатов, определяемый палеогеографическими особенностями древнего торфонакопления, объясняет происхождение низкосернистых угольных пластов. Ниже будет показано, что различное содержание сульфатов, наряду с уже отмеченными различиями состава органического вещества, вызывает варьирование сернистости торфов (углей) в зависимости от геоморфологической структуры торфяного массива. Наконец, известные факты высокой сернистости углей

паралических условий формирования являются следствием влияния сульфатсодержащих морских вод на прибрежные торфяные массивы.

Распределение сульфатвосстанавливающих бактерий в разрезах торфяных залежей

Материалом исследования в данном разделе явились пробы торфа, отобранные из скважин, пробуренных на Очамчирском, Анаклийском, Набадском и Имнатском месторождениях Колхидской низменном экспедицией Геологического института АН СССР. Пробы для микробиологического анализа представлены в распоряжение автора П. П. Тимофеевым и Л. И. Боголюбовой.

Сульфатредуцирующие бактерии обнаружены в большей части проб, причем различие в количестве бактерий в разных слоях одной скважины и в разных скважинах оказалось очень большим (рис. 4). В одной из скважин (ПБ-217) проведено послойное микробиологическое изучение некоторых, обычно наиболее активных в торфяных залежах, групп сопутствующих микроорганизмов (рис. 5).

Оценивая совместно полученные данные о распределении микроорганизмов в разрезе торфяной залежи, можно сделать следующие выводы. Для всех определяемых групп микроорганизмов выделяются с незначительными колебаниями общие зоны (прослои), в которых их количество либо максимально, либо близко к этому значению. Иными словами, наибольшему содержанию сульфатредуцирующих бактерий сопутствует в торфе наиболее богатая сапрофитная микрофлора.

Эти результаты, таким образом, согласуются со сделанными выше выводами о том, что условия, благоприятные для развития сульфатвосстанавливающих бактерий, определяются не столько валовой концентрацией органического вещества, сколько его составом. Сапрофитные микроорганизмы, разлагая сложное органическое вещество растительных тканей до более простых соединений, делают его доступным для усвоения сульфатредуцирующими бактериями. Именно это обстоятельство обусловливает постоянную ассоциацию сульфатредуцирующих бактерий с разнообразной сапрофитной микрофлорой.

Особое геологическое и геохимическое значение имеет факт неравномерного (послойного) распределения сульфатредуцирующих и других сопутствующих групп микроорганизмов в торфянике. При его интерпретации необходимо иметь в виду следующее. Методы установления численности различных групп

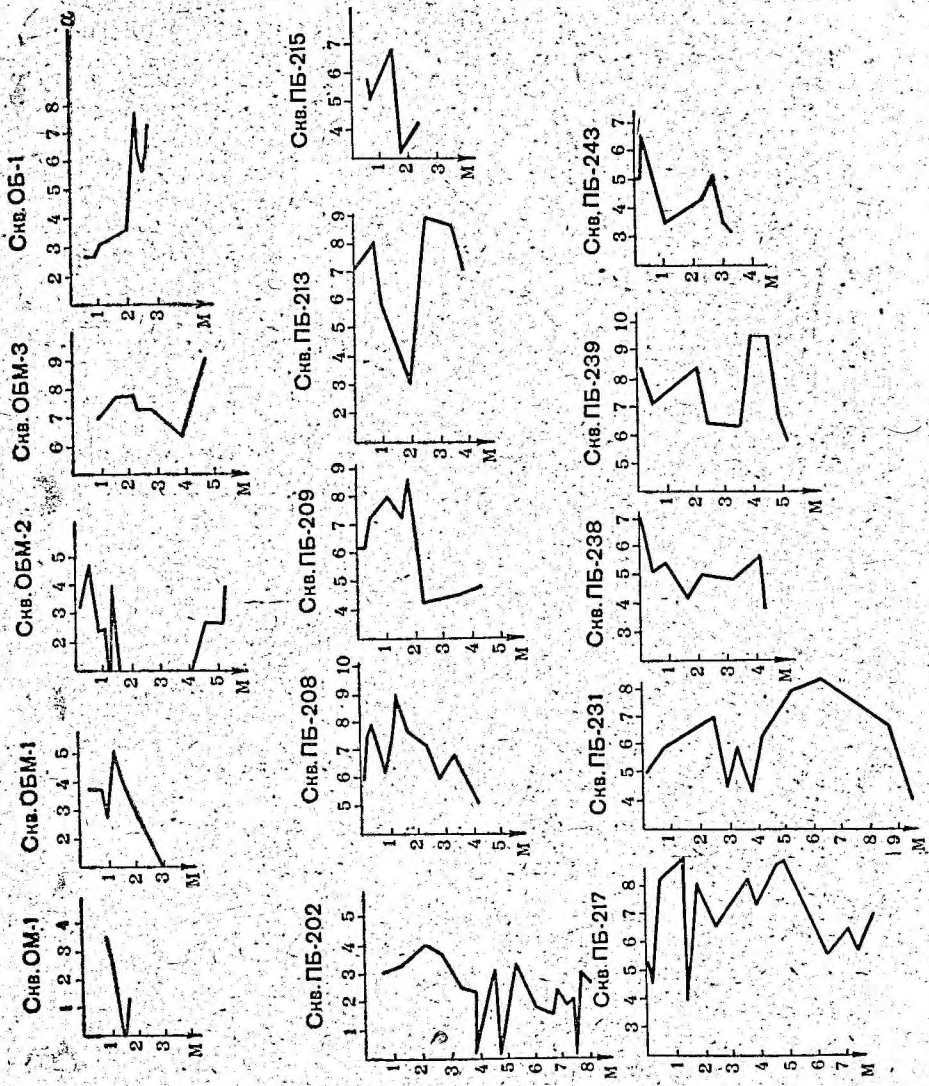


Рис. 4. Распределение бактерий в торфяных залежах Колхидской низменности: *а* — логарифм числа бактерий на 1 г вещества

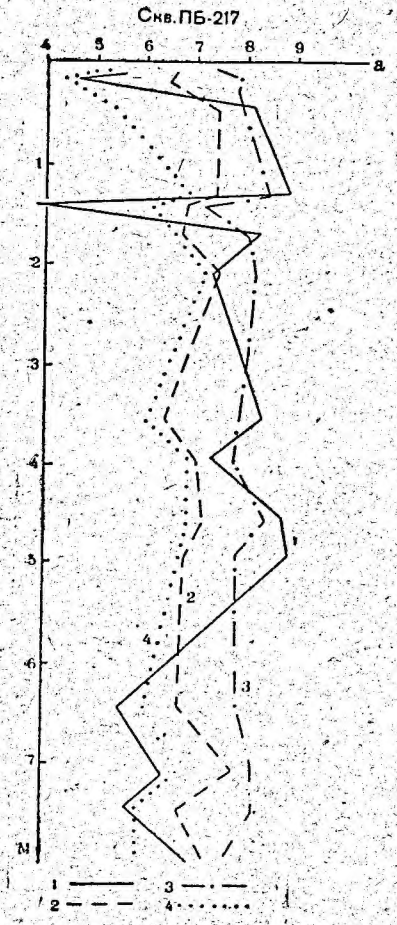


Рис. 5. Распределение некоторых групп микроорганизмов в разрезе торфяной залежи Колхидской низменности:
1 — сульфатредуцирующие бактерии; *2* — актиномицеты; *3* — сапрофиты; *4* — *грибы*,
a — логарифм числа бактерий на 1 г органического вещества торфа

микроорганизмов основаны на внесении проб в среды, состав которых создает особо благоприятные условия для их развития. Вследствие этого постепенно возобновляется активность бактерий, находящихся в условиях торфяной залежи в состоянии анабиоза. Большинство исследователей, ограничивая наблюдения двумя-тремя днями, получают данные о распределении лишь наиболее активной жизнедеятельной микрофлоры, количество которой с глубиной резко снижается.

В скважинах ОБМ-2 и ПБ-202 определено количество сульфатвосстанавлив а ю щ и х бактерий в опытах продолжительностью пять дней. В обеих скважинах обнаруживается слой максимальной концентрации бактериальных клеток, расположенный в верхней части разреза. К поверхности залежи и с глубиной количество активных бактерий значительно снижается в первом случае, вероятно, из-за высокого окислительно-восстановительн о г о потенциала поверхностных слоев торфа, во втором — вследствие отсутствия усвояемой органики и сульфатов. В тридцатидневных опытах возрождается активность анабиозных клеток и кривая численности микроорганизмов значительно усложняется (см. рис. 4). Однако в слое с максимальным числом клеток в пятидневных опытах заметных изменений не происходит, что свидетельствует о том, что все бактерии с самого начала находились в активном жизнедеятельном состоянии.

Таким образом, для оценки не только современной, но и предшествующей активности микробиологических процессов необходимы более длительные (в течение, по крайней мере, одного месяца) опыты.

Ясно, что полученные данные о численности микроорганизмов в слоях торфяной залежи не могут быть использованы как показатель напряженности современных бактериальных процессов. Количество микроорганизмов в том или ином слое лишь характеризует интенсивность бактериального процесса того времени, когда соответствующий слой находился вблизи поверхности торфяника, в оптимальных для жизнедеятельности бактерий условиях. Послойное варьирование количества бактерий естественно сопоставляется с послойной сульфидной минерализацией угольных пластов, объясняя ее генезис.

Сопоставление разрезов скважин ПБ-208, 209, 213, 215, 217, пробуренных на Имнатском месторождении, позволяет выявить некоторые особенности пространственного распределения зон сульфатредукции (см. рис. 4). Прежде всего обращает на себя внимание принципиальное сходство кривых, характеризующих распределение сульфатредуцирующих бактерий в разрезе торфяной залежи. Если отвлечься от второстепенных деталей, то это сходство определяется отчетливым максимумом в интервале 1,0—1,5 м, сменяющимся вниз резким снижением концентрации бактериальных клеток. Корреляция нижних частей разреза затруднена разной глубиной скважин. При сравнимых глубинах (ПБ-208, 209, 217) сходство кривых достаточно очевидно. Приведенные данные позволяют, таким образом, говорить об известной выдержанности горизонтов различной бактериальной активности по площади, что отражает, в свою очередь, общую стратиграфическую эволюцию условий торфонакопления. Другой факт, на который следует обратить внимание, состоит в том, что в скважинах, расположенных ближе к морю (ПБ-208, 209), содержание бактерий заметно более высокое в связи, вероятно, с более интенсивным поступлением сульфатов в торфяную залежь.

Распределение сульфидов железа и серы в разрезах торфяных залежей

Перейдем далее к рассмотрению особенностей распределения в торфянике сульфидов железа и серы. С этой целью использованы результаты изучения 79 проб из 15 скважин на Чурийском, Анаклийском, Набадском, Очамчирском месторождениях. Петрографическое изучение проб торфа показало, что

сульфиды представлены исключительно пиритом в форме мельчайших (единицы микронов) кристалликов и фрамбоидов диаметром от 5 до 33 мк. Реже встречаются псевдоморфозы сульфидов по тонким растительным структурам [101].

Сульфиды в разрезе торфяной залежи концентрируются в отдельных слойках (рис. 6). Их содержание заметно связано с петрографическим составом слоев торфа: гелинито-телинитовый — 1,7%, гелинито-посттелинитовый — 2,0, гелинито-преколинитовый — 2,3% и возрастает вместе с ростом степени разложения гелифицированного органического вещества торфа. Нетрудно видеть, что эта связь хорошо объясняется установленной выше зависимостью бактериальной сульфатредукции от активности сапрофитных микроорганизмов, разлагающих органическое вещество.

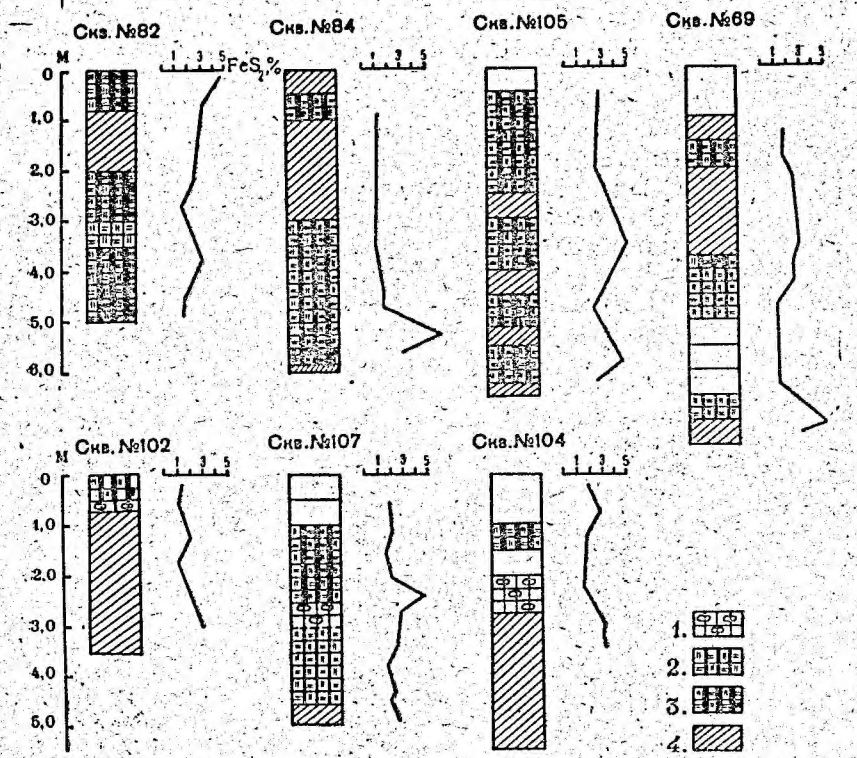


Рис. 6. Распределение пирита в разрезах торфяных залежей Колхидской низменности:
1 — гелинито-телинитовый торф; *2* — гелинито-посттелинитовый торф; *3* — гелинито-преколинитовый торф; *4* — глина

4. Концентрация железа в торфе и ее влияние на процессы сульфидообразования

В связи с исследованием геохимии серы в торфяных болотах необходимо в общих чертах остановиться на особенностях распределения второго компонента сульфидов — железа. Наиболее общие представления по этому поводу сводятся к выводу о переходе окисных соединений железа в закисные под воздействием гумусовых соединений в восстановительной среде болот. Основными факторами этого процесса наряду с органическими веществами является, по-видимому, биохимическая деятельность анаэробных бактерий.

Участие микроорганизмов в восстановлении железа исследовано многими авторами, главным образом применительно к условиям почв. Х. Гальворсон и Р. Старки [221] показали, что почвенные бактерии способны интенсивно восстанавливать гидрат окиси железа в анаэробных условиях на средах с глюкозой. В стерильных условиях восстановления железа не наблюдалось.

Железо является постоянным компонентом минерального вещества растений, в связи с чем, по аналогии с другими компонентами, можно говорить о «конституционном» железе торфа. Однако содержание железа в составе вероятных торфообразователей невелико и в большинстве случаев недостаточно даже для образования такого количества сульфидов, которое было бы эквивалентно содержанию серы в растениях.

Поступление железа в торфяник возможно с почвенно-грунтовыми и аллювиальными водами, а также с атмосферными осадками. Оно находится в составе железогумусовых комплексов и гидрозакиси, связанной с органическими радикалами [111]. Поскольку содержание железа в торфяных залежах обычно недостаточно высоко для осаждения железоорганических комплексов в виде железогумата, то его основная часть находится в растворенном состоянии, пропитывая органическое вещество торфа.

Содержание железа в болотных водах колеблется в широких пределах и иногда может быть весьма значительным. Н. М. Страхов, делая обзор соответствующей литературы, указывает, что в водах некоторых болот содержание Fe_2O_3 достигает 62 мг/л. Количество Fe_2O_3 в сфагновых болотах колеблется от 1,0 до 6,9 мг/л, гипнумовых — 6,9—11,0 мг/л, в болотах с высшей растительностью — 1,6—2,0 мг/л [171].

Геохимические особенности миграции и распределения железа, а также отношение закисных и окисных форм в торфяни-

жах зависит от их геоморфологического положения. Суммарное содержание железа в низинных торфах примерно в десять раз более высокое, чем в верховых, и, кроме того, здесь резко преобладает закисная форма [112].

Причина указанных различий заключается в условиях водного питания торфяников и особенностях их физико-химической обстановки. Источником железа в верховых торфах являются атмосферные осадки и атмосферная пыль с низким содержанием железа, в низинных — более минерализованные грунтовые, почвенные и паводковые воды. Что же касается соотношения форм, то оно, по-видимому, определяется более высоким окислительным потенциалом верховых торфов по сравнению с низинными.

5. Физико-химические условия (pH-Eh) развития процесса редукции сульфатов и сульфидообразования в торфяных залежах

Исследование геохимии сульфидной серы в торфах основывается на предположении, что взаимоотношение основных серосодержащих компонентов соответствует реакции

$$S^{2-} + H_2O = SO_4^{2-} + 8H^+.$$

Формально эта реакция необратима, поскольку при нормальных условиях не может самопроизвольно идти в сторону образования S^{2-}. Фактически, однако, восстановление сульфата до сульфид-иона в условиях, обеспечивающих устойчивость сероводорода, достигается в результате деятельности сульфатвосстанавливающих бактерий.

При взаимодействии биогенного S^{2-} с Fe^{2+} образуется моносульфид железа, область термодинамической устойчивости которого в координатах Eh—pH характеризуется диаграммой (рис. 7). Методика построения подобного рода диаграмм разработана Гаррелсом и Крайстом [26]. В приложении к условиям торфяных залежей она использована автором [97].

При построении диаграммы суммарная активность растворенной серы принята равной 10^{-3} г-ион/л. Можно показать, что варьирование этой величины на несколько порядков, т. е. в пределах реально возможных значений для торфяных болот, не изменяет в принципе иллюстрируемые диаграммой соотношения.

Первичным результатом взаимодействия сероводорода и

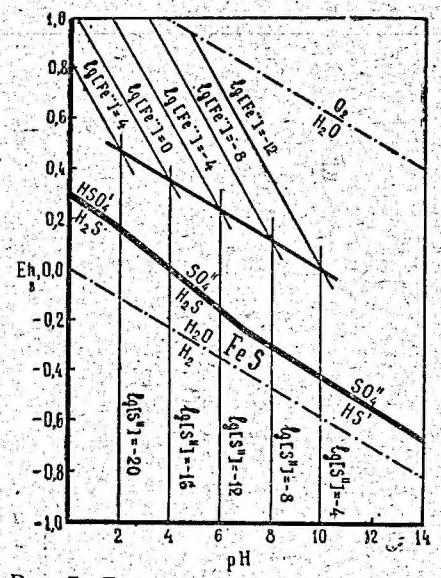


Рис. 7. Диаграмма устойчивости моносульфида железа в торфяной залежи

железа является коллоидный моносульфид — гидротроилит, который, присоединяя атом серы, переходит в более устойчивую минералогическую форму—дисульфид железа (пирит или марказит). Процесс перехода моносульфида в дисульфид представляет собой весьма важный этап минералообразования, основные аспекты которого до настоящего времени остаются во многом неясными или спорными.

Принципиальной особенностью почти всех имеющихся по этому поводу точек зрения является предположение о наличии в растворе атома свободной серы [25, 204, 238]. Большинство исследователей связывают образование свободной серы с процессом окисления сероводорода.

Можно полагать более вероятным [26], что к образованию дисульфида приводят реакции моносульфида с сероводородом и сульфгидрильным ионом:

$$FeS + H_2S = FeS_2 + 2H^+ + 2e; \quad \Delta F^0 \text{ реак.} = -6{,}2 \text{ ккал/мол},$$

$$FeS + HS^- = FeS_2 + H^+ + 2e; \quad \Delta F^0 \text{ реак.} = -9{,}7 \text{ ккал/моль}.$$

Исходя из этих уравнений, найдены границы поля устойчивости FeS_2 (рис. 8).

Перейдем далее к оценке геохимических условий современных торфяных болот — среды, в которой развивается сульфатредукция и последующие преобразования сероводорода в сульфидные минералы.

По геоморфологическому типу в торфоведении выделяют три группы торфяников (торфяных болот): верховые, низинные и переходные. Они отличаются составом растительного материала, условиями его преобразования и физико-химической обстановкой.

Торфяники верхового типа располагаются на возвышенных

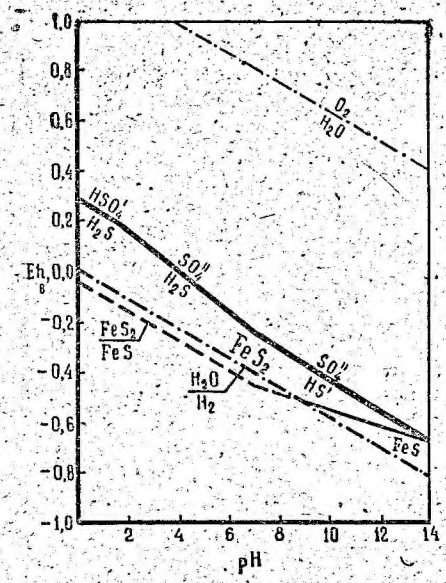


Рис. 8. Диаграмма устойчивости дисульфида железа в торфяной залежи

элементах рельефа, вследствие чего их водное питание обеспечивается в основном атмосферными осадками. Торфы низинного типа накапливаются в понижениях рельефа. В их питании принимают участие грунтовые, повадковые и речные, значительно минерализованные воды, а также атмосферные осадки. Переходные торфяники занимают промежуточное положение.

Современное торфонакопление (как и в прежние геологические эпохи) развивается в разнообразных условиях на континентах и прибрежных зонах морей и океанов. Геохимические условия торфяников разных геоморфологических типов, а также внутриконтинентальных и прибрежно-морских торфяников различны.

Сводка данных по варьированию параметров pH—Eh современных природных сред дана Л. Г. Баас-Беккингом, И. Капланом и Д. Муром [11]. При несомненных достоинствах этой работы данные, касающиеся торфяных болот, в ней слишком обобщены и, кроме того, нуждаются в пополнении материалами по отечественным и некоторым зарубежным торфяникам. Сводка литературных данных, характеризующих величины pH различных торфяников, приведена в таблице 1.

Опубликованные в литературе результаты измерений Eh современных торфяников значительно более ограничены. Единственной сводкой служит работа Л. Г. Басс-Беккинга с соавторами [11], где приведены результаты 244 определений Eh в торфяниках разных стран. Предел колебаний Eh очень широк: от —400 до +700 мв. Однако основная часть значений (более 90%) лежит в положительной области. Диапазон Eh для верховых и низинных торфяников одинаков.

В. С. Крамбейн и Р. М. Гаррелс [115] считают, что торфяники имеют только отрицательные значения Eh, не обосновывая этот вывод фактическими данными.

И. Н. Скрыникова [167], детально исследовавшая заболоченные почвы Московской области, указывает на широкие пределы колебаний Eh, в принципе совпадающие с данными Баас-Беккинга.

А. К. Лисицын с соавторами [126] в одном из южных низинных торфяников установил значения Eh в диапазоне от —300 до +200 мв, указывая вместе с тем, что отрицательные Eh преобладают.

Таблица 1

Типы торфа, месторождение (для прибрежно-морских торфяников)	pH	Литературный источник
Континентальные		
Верховой	2,6—3,2	
Переходный	3,4—4,2	
Низинный	4,8—5,6	[140, 141]
Верховой	кислый	
Переходный	слабокислый	
Низинный	нейтральный и щелочной	[183]
Не дифференцирован	4,17—6,80	[124]
Верховой	3,2—5,2	[241]
Низинный	6,0—7,0	[126]
Верховой	3,0—4,5	[252]
Низинный	5,88—7,58	[13]
Верховой	3,6—4,6	
Переходный	4,6	[43]
Низинный	5,55—6,90	
Верховой	3,0—3,6	
Переходный	4,2—4,7	
Низинный	6,6—6,8	[51]
Прибрежно-морские		
Мангровый (Австралия)	5,6—5,8	[11]
» (о. Мадагаскар)	7,7—8,1	[207]
о. Шри Ланка	4,0—7,0	[фонды]
о. Куба	6,65—7,30	[128]
Ленинградская обл.	6,8	[51]

Основные выводы, касающиеся физико-биогеохимических условий сульфатредукции и сульфидообразования в торфяных залежах, состоят в следующем.

Восстановление сульфатов в торфяниках, как и во всех других природных средах зоны гипергенеза, может идти исключительно биологическим путем. Основной движущей силой этого процесса являются сульфатвосстанавливающие бактерии. При

достаточном поступлении питательных веществ и сульфатов бактерии продуцируют сероводород в широком диапазоне условий pH—Eh (рис. 9, область 1). Биогенный сероводород может включиться в цикл взаимодействий, приводящих в конечном итоге к образованию дисульфида железа, только в том случае, если он образовался в обстановке, термодинамически обеспечивающей его устойчивость, а также устойчивость моносульфида и дисульфида (см. рис. 9, область 2). pH современных торфяников, как показано выше, не выходит за пределы зоны устойчивости сероводорода и сульфидов. Значительно более жестко возможность сульфидообразования лимитируется условиями окислительно-восстановительного потенциала (см. рис. 9, область 3). Большая часть области 3 располагается выше зоны устойчивости сероводорода и сульфидов, и, следовательно, соответствующие торфяники представляют собой среду, неблагоприятную для сульфидообразования вследствие высокого окислительного потенциала.

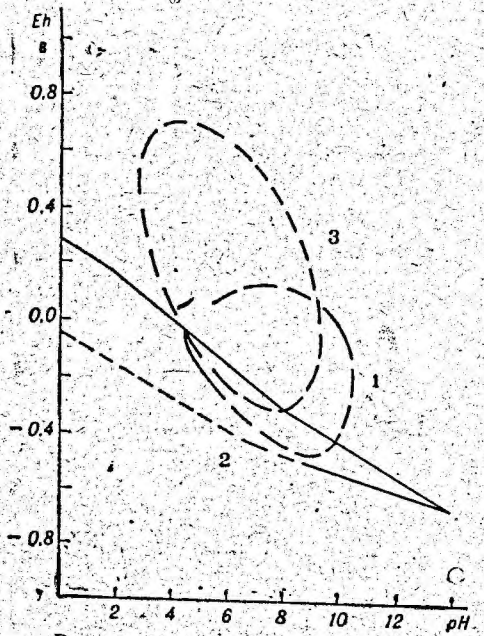


Рис. 9. Условия сульфатредукции и сульфидообразования в торфяниках: *1* — зона сульфатредуцирующих бактерий; *2* — зона устойчивости дисульфида; *3* — зона условий торфяных болот

Если обратиться теперь к анализу фактического материала, то легко убедиться, что случаи обнаружения сульфидов железа в торфяниках, действительно, сравнительно немногочисленны и относятся почти исключительно к низинным типам [127, 255, 262 и др.].

Подводя итог рассмотрению геохимии сульфидной серы в современных торфяниках, можно, таким образом, констатировать следующее: отсутствие или недостаточное количество сульфатов, усвояемых органических веществ, относительно высокий окислительный потенциал среды и реже — ее высокая кислотность являются основным препятствием широкому развитию процесса сульфидообразования. Эти факторы совместно или порознь ограничивают накопление сульфидной серы в современных торфяниках. Геологической перспективой большей части площадей современного торфонакопления являются преимущественно малосернистые угольные пласты. Иной была обстановка в некоторых древних геологических периодах, когда на очень больших территориях благоприятное сочетание условий имело следствием интенсивное сульфидообразование в торфяных болотах, приведшее к формированию угольных пластов с высоким содержанием серы. Примером такого рода являются Подмосковный, Донецкий, Кизеловский и некоторые другие бассейны.

Наличие сульфидов железа в современных торфяниках уже само по себе достаточно определенно решает вопрос о связи сульфидообразования с торфяной стадией формирования угольных пластов. К этому же выводу приводят все изложенные выше данные по геохимии и микробиологии процесса сульфатредукции.

Однако в угольной геологии до настоящего времени существует мнение о формировании сернистости углей в период перекрытия пласта минеральной кровлей или даже после образования последней. Это мнение основано на неправильной интерпретации связи между повышенной сернистостью угольных пластов и наличием в их кровле морских, чаще всего карбонатных пород. Факт связи между содержанием серы в углях и составом пород, вмещающих пласт, бесспорен и представляет большую теоретическую и практическую ценность, в связи с чем его обстоятельный анализ будет дан в последующем изложении. Здесь же представляется целесообразным усилить аргументацию в пользу преимущественного формирования сернистости (во всяком случае сульфидной серы) углей в торфяную стадию некоторыми дополнительными данными.

Наиболее полно образование сульфидов изучено в современных морских отложениях. В донных осадках Черного моря образование гидротроилита и пирита происходит уже на поверхности осадков, причем степень «пиритизации» гидротроилита* может провышать 90% [25]. Это подтверждает более ранние указания Н. М. Страхова [172] о том, что минералогические преобразования форм железа почти полностью завершаются в верхних 20 см восстановительной зоны осадков. В литературе

*. Эта величина показывает, какая часть серы, первоначально связанная в виде моносульфида железа, перешла в дисульфид (марказит, пирит) [143].

имеются сведения о присутствии пирита в поверхностных слоях прибрежно-морских и озерных отложений [227, 257].

Все эти данные с бесспорной очевидностью указывают на возможность образования сульфидов практически одновременно с осадконакоплением при благоприятной этому процессу геохимической обстановке.

Изучение превращений серы в разрезе черноморских осадков показало [25], что с глубиной происходит повсеместное увеличение степени пиритизации гидротроилита. В то же время изменение абсолютного содержания пиритной серы в разрезе не подчиняется определенной закономерности, и, во всяком случае, нельзя сказать, что оно систематически увеличивается.

Аналогичная закономерность была отмечена К. И. Лукашевым с соавторами [127] на примере некоторых торфяников Белоруссии. Им было показано, что для торфогенного слоя степень пиритизации моносульфида составляла лишь 80%. С глубиной практически весь моносульфид был преобразован в дисульфид.

Иными словами, факт преобразования (диагенеза) соединений серы в глубинных частях торфяных залежей, несомненно, имеет место.

Более сложно ответить на вопрос, идет ли сульфидообразование в толще торфа за счет поступления сульфатов и питательных веществ из поверхностных вод и торфогенного слоя, т. е. накапливаются ли новые массы сульфидов в погребенных слоях торфа. Н. М. Страхов [173] применительно к донным морским осадкам указывает, что содержание сульфидной серы в осадках обычно в несколько раз больше, чем могло образоваться при полном восстановлении сульфатов, захороненных в илах морской воды. Это избыточное количество серы образуется за счет диффузного подтока SO_4^{2-} из наддонной воды в глубинные слои отложений. Диффузное проникновение сульфат-иона, указывает Н. М. Страхов, подтверждается увеличением суммарного содержания серы до некоторой глубины, ниже которой содержание серы становится стабильным. С подобной аргументацией нельзя не согласиться. Однако столь же очевидно, что если распределение серы в разрезе подчиняется какой-либо другой закономерности (например, то уменьшается, то вновь увеличивается, или, тем более, систематически уменьшается с глубиной и при этом состав осадков существенно не изменяется), то имеются столь же веские основания отрицать диффузию вещества с поверхности отложений. Именно такое разнообразие типов распределения серы, характерное для современных торфяников (см. рис. 6), позволяет отрицательно оценить воз-

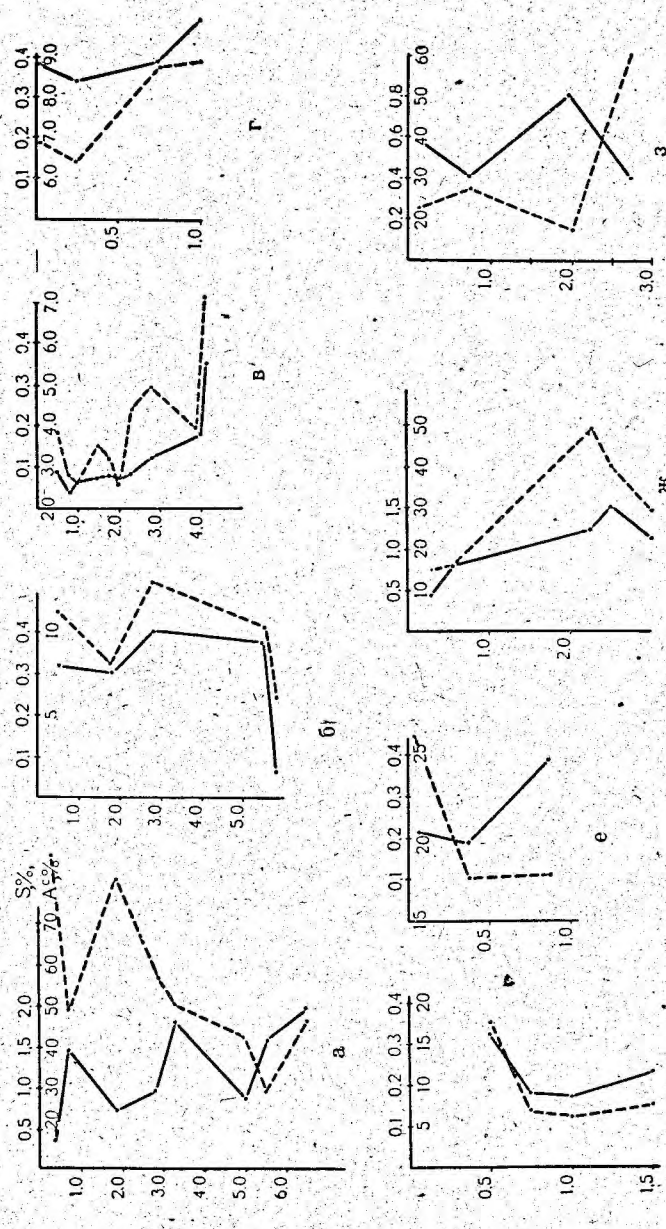


Рис. 10. Распределение серы в современных торфяниках:
а, ж — торфяные месторождения Колхидской низменности, *б, в, г* — торфяные месторождения средней полосы; *д* — торфяное месторождение Кольчиха (Московская обл.); *е* — торфяное месторождение Ленинградской обл.; *1* — содержание серы в торфе, %; *2* — содержание золы в торфе, %; *з* — торфяное месторождение Аукштумяле (Лит. ССР).

можность просачивания сульфатов в глубокие горизонты торфяной залежи (рис. 10).

Неравномерное распределение серы в вертикальном разрезе объясняется изменяющимся режимом торфонакопления, вследствие чего меняется концентрация в составе слоев минеральных соединений, интенсивность разложения органического вещества, значения pH—Eh и другие условия, регулирующие процесс бактериальной сульфатредукции и сульфидообразования в торфах.

Накопление основной массы сульфидной серы в торфяную стадию формирования угольных пластов (в период раннего диагенеза) представляется весьма важным обстоятельством, влияющим на многие аспекты общей теории генезиса серы в углях. Поэтому в дальнейшем в пользу этого вывода будут приведены дополнительные аргументы.

6. Геохимия органической серы в торфах

Геохимическая история органической серы в торфах может быть оценена значительно менее достоверно, чем сульфидной.

Напомним, что существует вполне обоснованное мнение о необходимости разделения органической серы на «конституционную» (первичную) и «неконституционную» (вторичную). Первая представляет собой более или менее преобразованные сернистые соединения растений-торфообразователей, вторая— результат синтеза сероорганических соединений непосредственно в торфяной залежи. Соображения о генезисе «конституционной» серы торфа приведены в разделе I настоящей главы, поэтому ниже будет обращено внимание на происхождение «неконституционной» органической серы.

Механизм образования органических соединений серы на раннедиагенетических стадиях формирования морских донных отложений схематично намечен Э. А. Остроумовым с соавторами [143]. Они полагают, что сероорганические компоненты формируются при взаимодействии свободной (элементарной) серы с продуктами распада органического вещества. В. А. Ларина и А. Д. Баранский [122, 123] считают, что образование вторичной органической серы происходит в результате взаимодействия сероводорода с разлагающимся растительным материалом в торфяной залежи.

По мнению автора, весьма вероятна концентрация серы в составе гуминовых кислот при их взаимодействии с сероводородом на торфяной стадии углеобразования. М. Котер и другие

[225] нашли, что от 49,1 до 67,6% серы в исследованных ими торфах входят в состав гумусовых кислот. При этом 80—90% общего содержания серы в гумусовых кислотах находится в гуминовой кислоте и 10—20% — в гиматомелановой и фульвокислотах. По данным Т. А. Кухаренко [119], содержание серы в гуминовых кислотах погребенного верхового торфа составило 1,92%, в некоторых землистых бурых углях — 3,23%, а в углях Черемховского месторождения — 4,74%. На высокое содержание серы в гумусовых кислотах бурых углей указывают данные М. В. Богдановой и И. Б. Волковой [15].

Можно полагать, что главным обстоятельством, определяющим баланс между сульфидной и органической серой, является концентрация реакционноспособного железа в среде торфа. При наличии избыточного количества железа преобладающее количество сероводорода расходуется на образование сульфидов и лишь сравнительно небольшая часть вступает в реакцию с органическим веществом торфа. При дефиците железа образование органической серы становится преобладающим процессом.

Значительное разнообразие исходных органических серосодержащих соединений, различия процессов их первичного преобразования в торфяной залежи и затем в составе угольного пласта при метаморфизме, а также отсутствие методов непосредственного определения органической серы делают при современном уровне знаний невозможной последовательную реконструкцию геохимической истории органической серы в углях. Тем не менее на основании приведенных выше косвенных соображений можно сделать некоторые предварительные выводы. 1. Источником первичной органической серы являются органические соединения, входящие в состав торфообразователей. В связи с этим первичная органическая сера обоснованно называется «конституционной». 2. Вторичная органическая сера представляет собой продукт взаимодействия сероводорода, образовавшегося при бактериальной редукции сульфатов с органическим веществом торфа. Таким образом, вторичная органическая сера углей имеет тот же источник (сероводород), что и сера сульфидов. 3. Формирование вторичной органической серы происходило на торфяной стадии углеобразования.

Предпринятый в настоящей главе экспериментальный разбор условий бактериальной редукции сульфатов в торфе свидетельствует о разнообразии генетических ситуаций, способствующих или препятствующих генерации сероводорода и, следовательно, сульфидообразованию. Проведенные опыты, естественно, не позволяют в полной мере воспроизвести природный

процесс, и поэтому их результаты следует рассматривать как модель значительно более сложных природных взаимодействий. Однако столь же ясно, что возможность выбора контрастных ситуаций, открываемая экспериментом, позволяет более наглядно выделить значение того или иного фактора природного процесса. В этой связи проведенные опыты и теоретические расчеты выявляют основные черты биогеохимии сульфидной и органической серы в торфяниках (угольных пластах).

Общий вывод может быть сформулирован следующим образом. Бактериальные процессы редукции сульфатов в современных и древних торфяниках приводили к концентрации сернистых соединений в виде сульфидов железа и сложных серо-органических комплексов в веществе торфа. Интенсивность редукции и масштаба накопления серы определяются окислительно-восстановительным потенциалом среды, составом органического вещества и концентрацией сульфатов. Можно полагать, что последний фактор играет ведущую роль.

Глава II

ХИМИЯ И МИНЕРАЛОГИЯ СЕРЫ В УГЛЯХ

1. Общие данные о содержании серы в углях

По А. П. Виноградову, содержание серы в земной коре составляет 0,047% [20].

Сопоставление многочисленных данных по сернистости ископаемых углей дает ориентировочно среднее содержание серы порядка 0,8—1,0%. Возможная ошибка этой величины вряд ли превысит $\pm 0{,}2\%$, вследствие чего становится очевидным, что уголь является составной частью литосферы, интенсивно концентрирующей серу. Пределы колебаний серы в углях весьма велики: от десятых долей до десяти процентов и более, отражая разнообразие геохимических и палеогеографических условий формирования угольных пластов.

Наиболее распространено определение так называемой «общей серы» в углях, проводимое по методу Эшка (ГОСТ 8608—68) [37].

Самое низкое из известных до сих пор содержание серы — менее 0,1% — отмечено в углях острова Роуд (Исландия) [199]. Максимальные значения, по-видимому, могут достигать 10—15%.

В ископаемых углях принято выделять три основные химические формы серы: сульфидную (иногда называемую пиритной или колчеданной), органическую и сульфатную. Специальные исследования [195, 73, 28] показали наличие в углях элементарной (свободной) серы.

2. Сульфидная сера

Сульфидная сера углей, часто обозначаемая как пиритная или колчеданная, определяется путем обработки угля азотной кислотой с последующим переводом раствора в солянокислый и осаждением серы в составе сернокислого бария (ГОСТ 8608—

68). При наличии в угле мелкодисперсного пирита полнота его растворения азотной кислотой зависит от степени измельчения вещества пробы, в большей или меньшей степени освобождающего минеральные зерна из окружающей их, устойчивой против воздействия кислоты, угольной массы.

По данным О. Г. Румянцевой [155, 156], после обработки азотной кислотой в угольном веществе остается до 2,0% пирита.

Автором установлено, что расхождение между результатами аналитического определения сульфидной серы и ее расчетным содержанием по концентрации пирита по тем же причинам заметно увеличивается с увеличением стадии метаморфизма.

Сульфидная сера в углях присутствует главным образом в составе сульфидов железа (пирита, реже — марказита). Имеются сведения о наличии в углях пирротина и мельниковита, а также в малых количествах сульфидов меди, никеля, цинка, свинца и ртути [33, 191]. Под термином «сульфидная сера», который будет применяться в дальнейшем, следует иметь в виду ту часть общей серы угля, которая входит в состав дисульфида железа. Необходимо отметить, что довольно широко распространенное понятие «пиритная сера» в подавляющем большинстве случаев не означает, что речь идет именно о сере пирита, а не марказита. Таким образом, в отношении характеристики минеральных форм сульфидов железа этот термин так же нейтрален, как и сульфидная сера. Поэтому понятия сульфидная и пиритная сера используются как синонимы.

Содержание сульфидной серы в углях колеблется в очень широких пределах, превосходя в этом отношении все остальные разновидности. Минимальное содержание сульфидной серы в углях Донецкого бассейна составляет 0,02%, максимальное — 6,45% [31, 32]. Аналогичные пределы для углей США [259] — 0,00—4,80%. Н. М. Караваев и И. А. Викман [76] указывают, что в некоторых образцах углей Болгарии пиритная сера отсутствует. Ниже дается краткая характеристика минералогических форм сульфидов в углях.

Мельниковит. По современным данным, мельниковит представляет собой метаколлоидную форму выделений FeS_2, являющуюся промежуточным членом ряда гидротроилит—мельниковит — гель — мельниковит — пирит.

Указания на наличие мельниковита в углях немногочисленны [33, 224]. По наблюдениям автора, минерал, напоминающий мельниковит, чаще всего встречается в ассоциации с фрамбоидами (см. главу III) в составе конкреций и реже образует самостоятельные или связанные с различными формами пирита

выделения. На его дебаеграммах межплоскостные расстояния и интенсивности близки к пириту, но линии нечетки (размазаны), что вполне соответствует представлению о мельниковите как метаколлоидной, слабо раскристаллизованной разновидности пирита или марказита. С помощью локального рентгеноспектрального микроанализа в составе этого минерала установлено переменное соотношение железа и серы, указывающее, вероятно, на сложную смесь различных сульфидов.

Пирит и марказит. Являются основными минералогическими формами сульфидов железа в углях. В литературе они часто описываются под общим названием «серный колчедан» или «железный колчедан». Трудно указать угольные месторождения, которые совершенно не содержат пирита или марказита. В некоторых случаях эти минералы образуют столь значительные скопления в угольных пластах, что являются предметом промышленной разработки. По описаниям А. Е. Ферсмана [187], в углях Боровичского района (Подмосковный бассейн) содержание пирита достигало местами 10—20%. Промышленная разработка пирита из угольных пластов ведется в ряде стран [233, 260].

Из двух описываемых форм сульфидов железа пирит в угольных пластах встречается значительно чаще. Указания на наличие марказита имеются в сравнительно небольшом числе работ [10, 33, 40, 62, 175, 188, 212, 224, 232].

Наиболее полно минералогический состав сульфидов железа исследован на примере конкреций [58, 62, 95].

Результаты исследований обнаруживают широкое варьирование минерального состава дисульфидов железа в одних и тех же пластах на ограниченной площади в углях одинаковой стадии метаморфизма, совместное присутствие пиритовых и марказитовых конкреций в пределах одного слоя или даже чередование участков пирита и марказита в одной конкреции.

Рентгеноскопический анализ рассеянных (дисперсных) сульфидов, проведенный автором, показал абсолютное преобладание во всех случаях пирита.

Марказит не был встречен в пластах антрацитов, что подтверждает мнение П. В. Зарицкого [60] о вероятности перехода марказита в пирит под влиянием метаморфизма. А. Эдвардс и Г. Бейкер [212] на основании анализа большого материала также пришли к выводу, что марказит более характерен для бурых углей.

Некоторые авторы отметили различия в составе конкреций из углей и вмещающих пород. В этой связи показательно сопоставление данных А. Эдвардса и Г. Бейкера [212] (в углях—

марказит, вмещающих глинах — пирит) с противоположными наблюдениями П. В. Зарицкого [60], указывающее на отсутствие определенных закономерностей.

В связи с тем, что Р. Бернер [204] и Г. Розенталь [239] пришли к выводу, что марказит образуется при кислых значениях pH, а пирит — нейтральных и слабощелочных, некоторые исследователи связывают ту или иную форму дисульфида в конкрециях с соответствующим варьированием pH торфа. В настоящее время есть основания подвергнуть эту гипотезу сомнению, поскольку пирит обнаружен автором в кислых торфяниках (например, в торфяниках Колхиды), а марказит — в торфяных месторождениях с нейтральными и щелочными значениями pH. Некоторые данные [64] свидетельствуют о том, что минеральный состав сульфидов определяется не только кислотностью среды, но и отношением концентраций ионов железа и серы, а также скоростью сульфидообразования. Вследствие того что причины варьирования минералогического состава сульфидов в углях в настоящее время не выяснены окончательно, имеющиеся в литературе попытки использовать соответствующие данные в генетических и палеогеографических построениях преждевременны.

Халькопирит, галенит, сфалерит. Перечисленные сульфиды являются безусловно экзотическими образованиями в углях. По-видимому, впервые все они были описаны А. Е. Ферсманом в углях Подмосковного бассейна (Боровичский район) [187].

Образование сульфидов меди, свинца и цинка в Подмосковном угольном бассейне А. Е. Ферсман считает сингенетичным торфонакоплению.

Довольно подробная характеристика сульфидов меди, свинца и цинка содержится в «Атласе верхнепалеозойских углей Кузнецкого бассейна» [6].

Киноварь. Присутствие киновари в углях Донецкого бассейна было обнаружено сравнительно недавно [17, 40]. Она приурочена главным образом к маломощным прожилкам, секущим конкреции сульфидов железа, и трещинам в угольных пластах. Есть основание считать, что киноварь в углях связана преимущественно с эпигенетическими процессами минералообразования.

3. Органическая сера

Методов непосредственного определения органической серы в углях не имеется. По ГОСТу 8608—68 [37] ее содержание равно разности между общей серой и суммой пиритной и сульфатной.

Наличие в углях тонкодисперсного пирита с размером зерен в несколько микрон приводит к тому, что при стандартном измельчении угольных проб некоторое количество сульфидных зерен остается скрытым в частицах угля и не растворяется вследствие этого азотной кислотой при определении содержания пиритной серы. Последнее приводит к соответствующему завышению содержания органической серы. Г. С. Калмыков [70] на примере углей Кизеловского бассейна показал, что при увеличении степени дробления угольных проб с 0,2 мм до 0,01 мм содержание органической серы понизилось в среднем на 0,19%, а для некоторых проб — на 0,52%. Близкие результаты получены для углей Донбасса [57].

Первые указания на присутствие в углях органической серы имеются в известной работе Р. Тиссена [255], который считает вероятным, что сера, как и азот, присутствует в углях в составе органических соединений. Р. Тиссен предположил, что по крайней мере часть органической серы связана с серосодержащими органическими соединениями, входящими в состав растений — торфообразователей. В дальнейшем эта составляющая органической серы получила название «конституционной».

Существует несколько, в равной мере ориентировонных, способов оценки возможной величины конституционной серы. Так, И. Р. Геблер [28], исходя из имеющихся данных о среднем содержании серы в древесных формах современных растений (около 0,005%) и считая, что сокращение массы органического вещества в результате углеобразования пропорционально росту и концентрации углерода (примерно от 44,4 до 90,0%), указывает на величину 0,009—0,01% конституционной серы в углях. А. З. Юровский [195] считает, что эта величина в принципе должна быть близкой к минимальному содержанию серы в угле (для Донецко-Макеевского района Донбасса она равна 0,36%). Самое низкое содержание органической серы в углях Донбасса, по данным «Геологохимической карты», равно 0,12% [31]. В США (угли штата Колорадо) отмечено еще более низкое содержание — 0,07 [259].

Автором совместно с С. В. Жаком разработан математический метод оценки генераций элементов в горных породах, который был использован для определения содержания конституционной серы в угле [98].

Исследование видов функций распределения содержаний элементов в горных породах и минералах показало [148], что в большинстве случаев они близки к логарифмически нормальному и нормальному законам.

Из сказанного ранее ясно, что накопление серы в угольном

веществе является результатом двух независимых генераций элемента: конституционная органическая сера связана с особенностями процессов жизнедеятельности растений — торфообразователей, вторичная органическая и сульфидная — с процессами биогенной редукции сульфатов. Разработанный метод позволяет количественно оценить эти генерации, если имеются данные о виде функции распределения каждой из них.

Предположение о виде функций распределения конституционной серы было сделано на основе анализа закона распределения элемента в современных верховых континентальных торфяниках [167], в которых сера имеет преимущественно конституционное происхождение. Обработка результатов 29 химических определений показала, что распределение серы согласуется с нормальным законом. Для второй генерации серы, образованной за счет поступления в торфяник серосодержащих соединений, была принята гипотеза о логнормальном распределении, наиболее вероятном для химических процессов концентрации [153].

Объектом исследований послужили данные о содержании общей серы в пласте i_3 Донецкого бассейна. Были использованы результаты 204 химических анализов. Среднее содержание серы в исследованных пробах составило 1,70%. Значение величины конституционной серы оказалось равным 0,36%.

Понятно, что поиск каких-либо точных и универсальных значений этой генерации серы не имеет смысла хотя бы потому, что сернистость самих торфообразователей варьирует в широких пределах.

Перейдем далее к рассмотрению генезиса «неконституционной» части органической серы — вторичной органической серы по терминологии А. З. Юровского [195], которую мы принимаем в дальнейшем.

Указания на присутствие органических соединений серы в углях имеются в ряде работ [226, 234].

Исследования большой важности в области генезиса органической серы выполнены советскими учеными [28, 70, 72, 73, 122, 195]. В основу исследований положена всесторонне изученная А. З. Юровским связь между пиритной и органической серой [195]. На основании анализа этой связи было сформулировано понятие о первичной и вторичной органической сере. Рост концентрации вторичной органической серы одновременно с увеличением содержания пиритной позволил А. З. Юровскому обосновать вывод о том, что начальным условием формирования той и другой формы серы является наличие сероводорода.

А. З. Юровский предполагает [195], что образование вторичной органической серы могло явиться результатом взаимодействия элементарной серы (см. ниже) с органическим веществом угля. Он считает, что основная масса вторичной органической серы возникает на стадии метаморфизма углей при повышенной температуре, указывая в качестве вероятной модели реакцию образования тетрафинил-тиофена (тионессаля) из стильбена и элементарной серы.

Принятию этой схемы препятствуют, однако, некоторые соображения геологического плана. Указанная реакция протекает при температуре около 100°С, что соответствует приблизительно температуре образования углей марки «Ж». Из этого следует неизбежность качественных изменений в распределении форм серы при переходе от низкометаморфизованных каменных углей к среднеметаморфизованным, чего в действительности не наблюдается. Трудно объяснить с этой точки зрения и очень высокую концентрацию органической серы в углях Иркутского (марки «Д», «Г») и Днепровского (марка «Б») бассейнов, которые не испытывали нагревания до подобной температуры. Аналогичные возражения могут быть выдвинуты и против предложенной И. В. Геблером [28] гипотезы образования органических сернистых соединений в углях по типу сернистых красителей.

Необходимо учесть, кроме того, и низкое содержание элементарной серы в углях даже на стадии малого метаморфизма. Так, например, в пласте k_8 шахты № 1—2 им. Мельникова в Донецком бассейне (марка «Д») при общей сернистости 6,33% и органической сере — 1,88% концентрация элементарной серы составила всего 0,15% [73].

Н. М. Караваев и И. А. Викман [76] на основании результатов изучения лигнитов болгарских месторождений Станино и Бели-Брег, характеризующихся высоким содержанием органической серы, считают, что сера находится в составе тиогуминовых кислот и тиокетонов.

Н. М. Караваев и Ю. В. Валибеков [75] исследовали состав продуктов сложной последовательной экстракции пробы бурого угля Александрийского месторождения Днепровского бассейна с содержанием серы в исходном угле 3,43%. В продуктах, экстрагированных бензолом (11,2% от веса пробы), содержание серы составило 1,17%, спиртом (2,8% от веса пробы) — 3,04%. В гуминовых кислотах (62,95—66,35% веса пробы) содержание серы колебалось от 3,12 до 3,48%. Таким образом, основная масса серы по результатам этих опытов находится в составе гуминовых кислот.

Эти данные совпадают с высказанным в предыдущей главе

предположением о преимущественной концентрации органической серы в составе гуминовых кислот на торфяной стадии углеобразования. Наиболее вероятным первичным источником серы можно считать сероводород, образовавшийся при бактериальной редукции сульфатов.

Процессы последующего метаморфизма трансформировали первичные сероорганические соединения вместе со структурным преобразованием всего угольного вещества. Можно полагать, что абсолютное количество органической серы при этом существенно не изменялось.

Для получения прямых данных о содержании органической серы (суммарно конституционной и вторичной) был применен рентгеноспектральный микроанализ, который позволяет получить количественные данные о распределении элементов с чувствительностью порядка 0,01%, локальностью точек измерения около 2 мк и эффективной навеской «пробы» менее 10^{-10} г. Исследования выполнялись на микрозонде MS-46 фирмы «КАМЕКА».

Среднее содержание серы в угольном веществе составляет 1,1—1,6%. Эти значения можно считать соответствующими содержанию органической серы. Заметим в этой связи, что содержание органической серы в угле по результатам химического анализа изученных образцов колеблется приблизительно в тех же пределах.

Важным результатом, полученным при локальном микроанализе, является отсутствие заметного обогащения серой угольного вещества в контактовых зонах сульфидных включений. Этот вывод в равной степени распространяется как на сравнительно крупные выделения сульфидов (конкреции), так и микронные объекты в форме фрамбоидов и мельчайших кристаллов.

Полученные данные показывают, что формирование конкреций и рассеянных сульфидов происходит без заметной мобилизации сернистых соединений из окружающего органического вещества, и, с другой стороны, наличие зон сульфидообразования не оказывает ощутимого влияния на сернистость прилегающих участков угольной массы. Из этого следует, что источником сернистых соединений могла быть лишь водная среда торфяной массы, — вывод, генетическое значение которого очевидно: сульфатредукция, сульфидообразование, накопление вторичных органических соединений серы не могли быть существенными в глубинных частях залежей с ограниченной циркуляцией торфяных вод и тем более после дегидратации торфяного вещества в ископаемом состоянии.

4. Сульфатная сера

Определение сульфатной серы в углях производится по методике ГОСТ 8608—68 [37]. Навеска угля обрабатывается разбавленной соляной кислотой с последующим осаждением сульфат-иона в виде сернокислого бария и его весовым определением.

Наиболее распространенной минеральной формой сульфатов в угольных пластах является гипс (сульфат кальция), реже и в меньших количествах отмечены сульфаты железа и магния [191].

Многочисленные данные свидетельствуют о том, что сульфатная сера играет незначительную роль в составе общей серы углей.

По данным «Геолого-химической карты Донецкого бассейна», содержание сульфатной серы очень стабильно и, как правило, не превышает 0,1—0,2% [31]. А. Вандлес [260] указывает на среднее содержание сульфатной серы около 0,03% в углях Великобритании.

Из 2854 анализов форм серы в углях США, опубликованных Ф. Валькером и Ф. Хартнером [259], только в одной пробе содержание сульфатной серы достигло 0,58%, в нескольких десятках — 0,1—0,2% и в остальных составило сотые доли процента. В сотнях проб содержание сульфатной серы оказалось ниже предела чувствительности анализа (0,01%).

В углях Иркутского бассейна, по данные О. Р. Шутова [192], максимальное содержание сульфатной серы по результатам 3065 анализов составляет 0,8%. Наблюдается рост сульфатной серы пропорционально увеличению серы общей.

Повышение концентрации сульфатной серы, обычно обнаруживаемое в зоне выветривания угольных пластов, связано с окислением сульфидных минералов. Это не означает, однако, что сульфатная сера в углях не имеет других источников. Сульфаты, являющиеся необходимым элементом минерального питания растений, частично восстанавливаясь в процессе их жизнедеятельности, включаются в компоненты белка, ферментов и других органических соединений. Это дает основание выделить конституционную сульфатную серу углей.

Дегидратация торфа при его переходе в ископаемое состояние сопровождается накоплением сульфатов в виде сухого остатка торфяных вод. Угольные пласты, образовавшиеся из торфяников различных фациальных типов, содержат разное количество сульфатов. Это, естественно, объясняется большей концентрацией сульфатов в морских водах по сравнению с континентальными.

Интересные результаты в связи с этим получены автором при сравнении содержаний сульфатной серы в пласте k_2 и i_3 Каменско-Гундоровского района Донбасса. Первый пласт, имея в кровле известняк, является типичным примером прибрежно-морского торфонакопления; второй перекрывается пластом аргиллита с многочисленными крупными, прекрасно сохранившимися отпечатками растений, позволяющими предположить континентальные условия накопления торфа. Среднее содержание сульфатной серы в пласте $k_2^в$ (61 проба) составляет 0,33%, в пласте i_3 (56 проб) — 0,06%. Опробование в обоих случаях производилось весьма тщательно, бесспорно, вне зоны окисления угля, и полученные результаты, очевидно, отражают более высокую концентрацию сульфата в водах прибрежно-морского торфяника. А. З. Широков [189] первый обратил внимание на отчетливое увеличение содержания сульфатной серы в углях Донбасса в северном направлении параллельно с увеличением общей сернистости.

Все это позволяет заключить, что если при решении различных технологических проблем использования углей в большинстве случаев можно обоснованно пренебречь содержанием сульфатной серы, то в палеогеографических и геохимических вопросах изучение закономерностей ее распределения и концентрации может оказаться вполне целесообразным.

5. Элементарная [свободная] сера

Методика определения элементарной серы в углях была разработана В. С. Каминским, А. Л. Рубинштейном и А. З. Юровским [73]. Применив экстракцию сульфитом натрия, они установили наличие элементарной серы в некоторых угольных пластах Донецкого бассейна.

А. З. Юровский [195] предполагает, что образование элементарной серы происходит при взаимодействии сульфата железа с сероводородом.

До настоящего времени совершенно не изучена и даже не упоминается возможность образования элементарной серы в результате бактериального окисления сероводорода анаэробными тионовыми бактериями. Заметим, что К. И. Лукашев [127] указывает на присутствие свободной серы в торфяниках Белоруссии.

Особой функцией элементарной серы является стимулирование перехода моносульфида в дисульфид (пирит, марказит) по известной реакции $Fe + 2S = FeS_2$. Интенсивность процесса «пиритизации» моносульфида, как показано на примере донных морских осадков, определяется соотношением элементарной и сульфидной серы. И. И. Волков [25] указывает, что образование элементарной серы происходит в результате окисления сероводорода и «продуктивность свободной серы» находится в зависимости от количества последнего.

При рядовых технологических анализах углей элементарная сера специально не определяется и поэтому входит в состав серы органической.

6. Изотопный состав серы

Основные данные, касающиеся причин и характера варьирования изотопного состава серы в гипергенных условиях, изложены в многочисленных специальных исследованиях [22, 215, 253]. Напомним, что главным процессом, ответственным за изотопное фракционирование серы, является бактериальная редукция сульфатов.

Работы по изотопному составу серы углей единичны. Т. Рафтер [235] приводит данные по составу органической серы в углях Новой Зеландии. Изотопный состав серы оказался сдвинутым в сторону обогащения тяжелым изотопом S^{34} (δS^{34} от +13,8 до +14,2‰). В той же работе указано, что изотопный состав серы в углях Северной Америки, напротив, смещен в сторону обогащения легким изотопом S^{32}.

Автором совместно с В. И. Виноградовым был изучен изотопный состав серы в углях свит C^4_2, C^5_2 Каменско-Гундоровского района Донецкого бассейна (21 проба) [23]. Пробы отбирались бороздовым методом из всех макроскопически выделяемых угольных пачек и, кроме того, из зон контакта пластов с вмещающими породами. В последнем случае имелось в виду выявить закономерности изменений общей сернистости угля и изотопного состава серы в начальный момент перехода от терригенной седиментации к торфонакоплению (контакт с почвой) и от торфонакопления к терригенной седиментации (контакт с кровлей). Во всех пробах по стандартной методике определялось содержание общей серы по разновидности (пиритной, сульфатной и органической).

Полученные данные показали, что изотопный состав серы углей колеблется в очень широких пределах—от +12,5 до —18,2‰, хотя большая часть значений δ^{34} лежит в области отрицательных величин (легкая сера). Никакой определенной корреляции изотопного состава и содержания серы в углях на имеющемся

материале не выявляется. Можно отметить, что наиболее тяжелая сера (+10,5 и +12,5‰) обнаружена в образцах углей с относительно низким ее содержаниме (2,3 и 2,7%).

Возможно, что низкое содержание серы в углях было связано с относительной изолированностью угольного пласта от водных масс бассейна и, как следствие этого, ограниченным запасом сульфатной серы в пласте, которая подвергалась восстановлению. Полное или почти полное восстановление исходного сульфата и привело к возникновению и накоплению тяжелого изотопа серы преимущественно в низкосернистых углях.

Анализ изотопных соотношений серы в сульфидах, выделенных из угольного вещества путем фракционирования в тяжелых жидкостях (6 образцов) обнаружил картину варьирования изотопных отношений, принципиально не отличающуюся от результатов, полученных для общей серы, хотя пределы колебаний несколько более узки. Однако сравнительная малочисленность определений не дает основания придать этому факту генетическое значение.

Наиболее легкая сера здесь установлена в зоне контакта угольного пласта с породами кровли. Это обстоятельство, имеющее важный геохимический смысл, будет рассмотрено в главе V.

Большой разброс изотопных отношений серы в углях и преимущественное накопление в них легкого изотопа δ^{32}, как и многие другие независимые факты, однозначно свидетельствуют о биогенном происхождении серы углей. Вместе с тем из приведенных данных следует, что процесс торфонакопления происходил в обстановке чрезвычайного разнообразия, сложности и локальности проявления факторов, влияющих на ход сульфатредукции, что нашло отражение в широком варьировании показателей изотопного фракционирования.

Приведенный в настоящей главе обзор литературы и новые данные, полученные автором, показывают, что уголь является горной породой с ясно выраженным свойством концентрировать серу по сравнению с кларковыми значениями для литосферы. Преимущественная концентрация серы в форме сульфидов железа и в меньшей степени — сероорганических соединений определяет необходимость акцентировать на них в дальнейшем основное внимание.

Глава III

МОРФОЛОГИЯ ВКЛЮЧЕНИЙ СУЛЬФИДОВ ЖЕЛЕЗА В УГЛЯХ

При изучении условий сульфидообразования в углях особое значение приобретают наблюдения над формой локализации сульфидов железа и их связью с различными микрокомпонентами. Такие наблюдения являются важным источником сведений об условиях бактериальной сульфатредукции в древних торфяниках и позволяют объяснить причину неравномерного распределения сульфидов в угольном веществе.

Автором были детально изучены формы выделения сульфидов в угольных пластах Донецкого бассейна. Они встречаются здесь практически повсеместно, достигая особенно большой концентрации в высокосернистых углях, где образуют весьма разнообразные ассоциации.

Микроскопические исследования производились в аншлифах при увеличениях порядка 1000—1500 раз в масляной иммерсии. Для выявления тонких деталей внутренней структуры сульфидов был использован метод травления смесью азотной кислоты и фтористого кальция.

1. Сульфиды стадии диагенеза

Фрамбоидальные формы сульфидов

Среди разнообразных выделений сульфидов в угольных пластах особенно распространены так называемые «фрамбоидальные» формы. Термин «фрамбоидальные» впервые введен С. Ростом [240] для обозначения шаровидных скоплений мельчайших кристалликов.

Синонимом этого термина в отечественной литературе являются «сферолиты» и «глобулиты». У немецких авторов эти образования известны под названием «колчеданные шарики» — Kieskügelchen [230] или «икряной пирит» — Rogenpyrit [214].

Масштаб распространения фрамбоидальных форм в значительной степени определяет величину содержания серы в пластах, вследствие чего их генезис и закономерности распространения приобретают определенный практический интерес.

Фрамбоиды пирита в углях имеют сфероидальную, реже — овальную форму диаметром 20—50 мк с гладкой или неровной поверхностью (рис. 11, *1, 2, 3**). Частота распределения длин диаметров, насколько об этом можно судить по измерениям в аншлифах, близка к логарифмически-нормальному закону. Следует отметить, что измерения фрамбоидов в срезах (аншлифах) не позволяют судить об их истинном размере, поскольку случайные сечения лишь в редких случаях проходят через центр сферы. Достоверные измерения, которые могут быть выполнены только при извлечении фрамбоидов из вмещающей породы, весьма трудоемки и до сих пор не производились. Размеры кристалликов, слагающих фрамбоиды, — 0,5—1,5 мк. Они обычно имеют близкую к тетраэдрической и кубической форму (рис. 11, *3, 7*). Иногда кристаллики внутри фрамбоида прилегают друг к другу (рис. 11, *3*, верхний справа), но чаще пространство между ними заполнено массой некристаллического пирита.

Размер и форма кристалликов внутри отдельных фрамбоидов варьирует, что отчетливо выявляется на электронномикроскопических снимках (рис. 11, *11*).

Фрамбоиды пирита в углях встречаются изолированно друг от друга или образуют скопления, вытянутые параллельно плоскости напластования. Структура фрамбоидов, находящихся внутри скопления и даже соприкасающихся друг с другом, обычно бывает существенно различной (рис. 11, *3, 8*).

Структурное травление вскрывает тонкие детали внутреннего строения фрамбоидов. Так, например, иногда обнаруживается оболочка, которая в отраженном свете имеет вид темного кольца шириной порядка 0,5—5,0 мк (рис. 11, *6, 9*). Встречаются группы фрамбоидов, окруженные одной оболочкой (рис. 11, *4, 7, 10*).

Элементарные зерна, слагающие фрамбоиды, при травлении обнаруживают сферическое строение, имея в центре отверстие размером в десятые доли микрона (рис. 11, *9*).

Фрамбоиды, образующие значительные скопления, часто погружены в совершенно однородную и как бы цементирующую их массу пирита (рис. 11, *3*). Последняя или вовсе не поддается травлению, или обнаруживает только слабо заметные следы блочного строения. Поскольку она выполняет также разрывы в фрамбоидах (рис. 11, *5*), можно считать ее принадлежащей к

* В тексте курсивом обозначены номера микрофотографий на рис. 11, 12, 13.

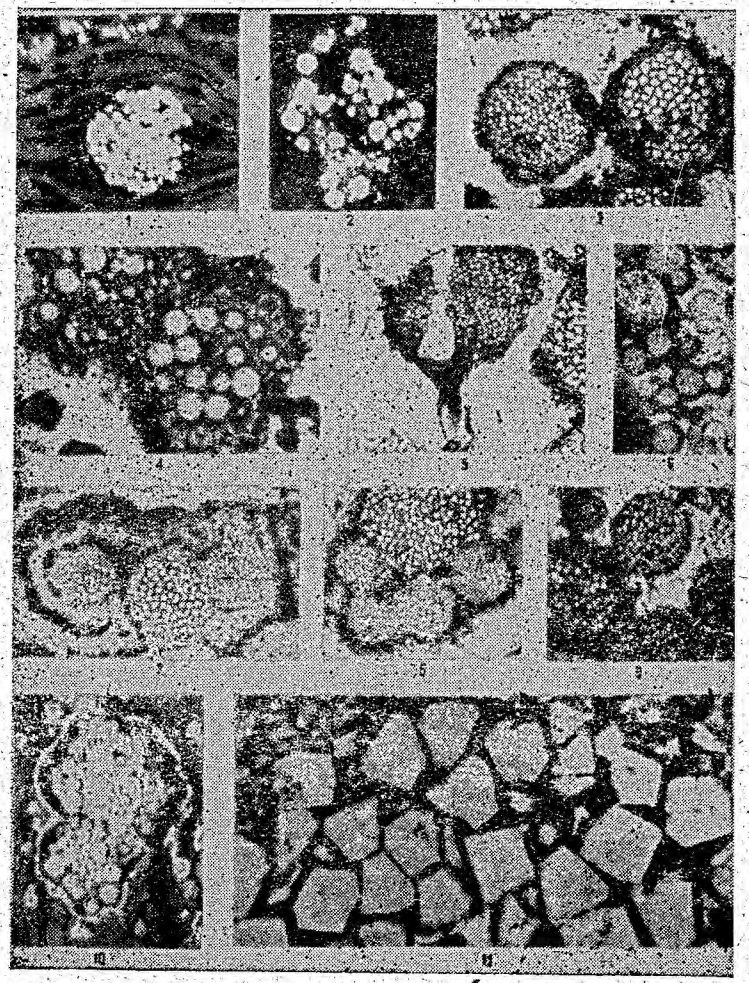


Рис. 11. Фрамбоидальные формы сульфидов железа в угольных пластах.

Увеличения: *1* — 2000; *2* — 400; *3* — 1000; *4* — 400; *5* — 1000; *6* — 600; *7, 8, 9,* — 1000; *10* — 300; *11* — 3000

более поздней генерации раннедиагенетического пирита. Такого рода «некристаллический» пирит получил в литературе название «мельниковит-пирит» [236] или «гель-пирит» [166].

С увеличением стадии метаморфизма вследствие перекристаллизации внутренняя структура фрамбоидов становится все более однородной, и в конечном счете они могут превратиться в правильные кристаллы. Характерно, что процесс перекристаллизации даже соседних фрамбоидов идет крайне неравномерно, в результате чего вместе с полностью перекристаллизованными формами находятся практически совершенно неизмененные. Вообще говоря, перекристаллизация фрамбоидов даже в антрацитовых углях развита сравнительно слабо и поэтому чаще всего они мало отличаются от аналогичных форм в углях с меньшей степенью метаморфизма.

Микроанализ не обнаруживает закономерного увеличения или уменьшения концентрации серы и железа в угольном веществе на контакте с фрамбоидами.

Проблема происхождения фрамбоидальных форм является предметом длительной дискуссии в отечественной и зарубежной литературе.

Первые исследования фрамбоидального пирита были проведены Науманом в пресноводных осадках [258] и Р. Тиссеном в углях [255]. Позднее они были описаны Х. Шнейдерхеном [242] в мансфельдских медистых сланцах, где фрамбоиды представлены халькопиритом, борнитом и пиритом. Впоследствии подобные образования отмечены в самых различных осадочных и метаморфических породах [84, 151, 166, 202, 211, 214, 220, 223, 228, 230, 240, 244, 258].

Суммируя точки зрения отдельных исследователей, можно сформулировать две основные гипотезы образования фрамбоидов: биогенную и небиогенную. Наиболее развита биогенная гипотеза, впервые выдвинутая Р. Тиссеном [255] и Х. Шнейдерхеном [242], получившая поддержку многих исследователей [166, 211, 214, 230]. Наиболее полно она развита в работах Л. Лава [227], который выделил из фрамбоидов нижнекаменноугольных сланцев в Шотландии (путем растворения пирита в концентрированной азотной кислоте) коричневые шаровидные ячеистые тела, диаметр которых и размеры отдельных ячеек практически совпали с размерами фрамбоидов и слагающих их кристаллов. Он пришел к выводу, что эти тела состоят из органического вещества и представляют собой ископаемые микроорганизмы, выделявшие сульфид железа в процессе жизнедеятельности. Позднее аналогичные формы были открыты в пиритах разнообразных пород от докембрия до современных.

Изучение фрамбоидов из современных осадков, проведенное Д. Валлентайном [258], показало низкое содержание органического углерода — 0,009%. Выделенное при растворении пирита вещество малозаметно изменялось при нагревании и взаимодействии с органическими красителями, что привело этого исследователя к выводу о его небиологическом и даже неорганическом происхождении. Надо отметить, что в последних работах и сам Л. Лав уже не рассматривает эти образования как микроорганизмы [228]. Он считает, что это растворенное органическое вещество, включенное в фрамбоид и затвердевшее вокруг кристаллов пирита.

По-видимому, наиболее активным сторонником биогенной теории происхождения фрамбоидальных форм является в настоящее время Н. С. Скрипченко [166], который считает их образовавшимися в результате самоконсервации сульфидом железа особой группы сульфатвосстанавливающих микроорганизмов, возвращаясь, таким образом, к старой идее Л. Лава.

Исследования процессов образования сульфидов при бактериальной сульфатредукции, проведенные автором совместно с Л. Г. Минаевой, позволили получить новые данные о происхождении фрамбоидальных структур. Основной вывод состоит в том, что фрамбоидальным формам генетически предшествует образование коацерватных капель гидрата закиси железа, которые в результате воздействия сероводорода постепенно замещаются сульфидами железа [102].

Образование капель происходит в результате понижения растворимости закисных солей железа при pH среды свыше 5,5. Присутствие в растворе органического вещества оказывает стабилизирующее действие на гидрат закиси железа, что создает условия для формирования коацерватной системы, являющейся, как известно, промежуточной стадией между осадком и раствором.

Коацерватные капли гидрата закиси железа представляют собой сферические образования светло-зеленого цвета размерами от 10 до 30 мк в диаметре.

Длительные (более года) наблюдения за коацерватными каплями в накопительной культуре сульфатредуцирующих бактерий показали, что они постепенно чернеют и теряют прозрачность в результате образования сернистого железа (моносульфида) при взаимодействии $Fe(OH)_2$ с сероводородом, диффундирующим внутрь капли. Вместе с этим происходит увеличение отражательной способности вещества капли, и оно приобретает

отчетливо заметную в отраженном свете мелкозернистую структуру, напоминающую внутреннее строение фрамбоидов. Замещение капель сульфидом железа происходит с неодинаковой скоростью, в результате чего в одних и тех же препаратах находятся капли с разной степенью почернения.

В экспериментах не наблюдалось перехода моносульфида, заполняющего коацерватную каплю, в пирит, что указывает на сравнительную длительность соответствующего преобразования вещества.

Фотометрическими измерениями оптической плотности установлена обратная зависимость между размерами коацерватных капель и концентраций в них гидрата закиси железа. Этот факт, являющийся закономерным для коацерватных систем [44], объясняет установленную для фрамбоидального пирита статистическую закономерность: увеличение размеров элементарных кристаллов, слагающих фрамбоиды, с ростом диаметра последних [166]. Легко понять, что кристаллизация менее концентрированного раствора приводит к формированию сравнительно крупнокристаллических структур.

Возможность образования фрамбоидальных форм в природных средах определяется физико-химической обстановкой (pH—Eh) и закономерностями миграции и накопления железа в зоне гипергенеза [171, 173]. Главным условием возникновения коацерватов гидрата закиси железа является, несомненно, восстановительный характер среды, в которой растворенное окисное железо испытывает более или менее значительную, часто — полную трансформацию в закисную форму [173]. Формирование коацерватных капель $Fe(OH)_2$ происходит при pH более 5,5 и наличии соединений, стабилизирующих коллоидные растворы гидрата закиси железа. В роли таких стабилизаторов могут выступать растворенные органические вещества, сероводород, коллоидный кремнезем и, вероятно, некоторые другие соединения.

Сероводород, преобразуя минеральное вещество коацерватных капель в сульфиды железа, придает им химическую и механическую устойчивость в изменяющихся условиях диагенеза и эпигенеза. Благодаря этому реликты коацерватных капель в виде фрамбоидальных форм пирита сохраняются в ископаемом состоянии. В болотах, бедных SO^2_4 и слабой бактериальной редукцией сульфатов, условия для образования подобного рода псевдоморфоз отсутствуют и коацерваты разрушаются при дегидратации и уплотнении осадков.

Задачей дальнейших исследований фрамбоидальных форм является выяснение причин варьирования их размеров в зависимости от геохимических условий среды с последующим использованием полученных данных для реконструкции условий древнего торфонакопления.

Автором совместно с Л. Г. Минаевой было установлено, что размеры коацерватных капель гидрата закиси железа, получаемых в лабораторных условиях, зависят от концентрации NaCl в среде. Последнее позволило предположить связь между размерами фрамбоидальных форм пирита и соленостью водной среды на стадии раннего диагенеза осадков.

Эта гипотеза получила положительное подтверждение при исследованиях размеров фрамбоидальных форм из донных морских осадков разной солености.

Были изучены фрамбоидальные формы из современных прибрежно-морских торфяников Колхидской низменности и внутриконтинентальных торфяных месторождений Прибалтики. Средние размеры фрамбоидов оказались равными соответственно 14,8 и 12,4 мк, что определенно согласуется с большей соленостью торфяников прибрежных условий формирования, подвергавшихся влиянию морских вод.

Другим примером являются фрамбоиды в двух угольных пластах Донецкого бассейна (Каменско-Гундоровский геолого-промышленный район).

Пласт $к^в_2$ имея известняк в кровле и высокое содержание серы, является характерным примером прибрежно-морского типа торфонакопления. Средний размер фрамбоидов в нем — 17,4 мк.

Пласт i_3, перекрытый толщей аргиллитов, содержащей многочисленные хорошо сохранившиеся растительные остатки, и имеющий низкое содержание серы в угле, служит показательным примером внутриконтинентальных условий торфонакопления. Размеры фрамбоидов составляют в среднем 8,1 мк.

На основании приведенных данных можно полагать, что размеры фрамбоидальных форм при достаточном объеме фактического материала (сотни измерений) могут быть использованы для оценки солености вод торфяной стадии формирования угольных пластов.

Самостоятельный научный интерес представляет концентрация коацерватными каплями гидрата закиси железа разнообразных органических соединений [102, 134].

Концентрирование органических соединений объясняется наличием у коацерватных капель гидрата закиси железа положительного заряда, компенсируя который они могут поглощать из раствора определенное количество противоположно заряженных ионов.

Полученные данные могут быть сопоставлены с известными фактами концентрации органического вещества и фрамбоидальных формах пирита.

Автор совместно с Л. Г. Минаевой провел исследования с целью выяснить наличие и состав аминокислот в каменных углях Донбасса и содержащихся в них сульфидах железа (пирите), а также получить соответствующие сравнительные данные [100]. Объектом изучения явились пробы угля, мелкокристаллический (преимущественно фрамбоидальный), рассеянный в угольном веществе пирит, извлеченный путем фракционирования в тяжелой жидкости, и конкреции пирита. Аминокислоты определялись по методике, разработанной Э. Дегенсом и М. Байором [208].

В результате проведенных анализов в углях установлены следующие аминокислоты: гистидин, аргинин, аспарагиновая и глутаминовая кислоты, глицин, аланин, пролин, валин, лейцин и изолейцин. Кроме аминокислот в пробах угля обнаружены моносахара. В рассеянном пирите и конкрециях обнаружена та же ассоциация аминослот и, кроме того, лизин и фенилаланин. Содержание аминокислот в этих пробах оказалось в среднем в 2—3 раза более высоким.

Открытие повышенной концентрации и более широкого набора аминокислот в сульфидах по сравнению с вмещающим их угольным веществом представляется наиболее интересным результатом проведенных работ. Очевидно, накопление аминокислот является результатом особых концентрирующих свойств коацерватных систем и исключительно благоприятных условий для сохранения органического вещества в насыщенной сероводородом восстановительной среде зон интенсивного сульфидообразования.

Концентрация органического вещества могла происходить еще на стадии формирования коацерватных капель $Fe(OH)_2$. Быстрое замещение капель сульфидом железа консервировало органические соединения в условиях восстановительной среды, обеспечивая их неограниченно длительное сохранение в ископаемых осадках.

Установление концентрирующей способности коацерватных капель гидрата закиси железа по отношению к органическим соединениям представляет интерес в связи с коацерватной теорией происхождения жизни академика А. И. Опарина [142]. В начальный период абиогенного синтеза органических соединений их концентрация в Мировом океане могла быть недостаточной для образования органических коацерватных капель. В то же время геохимическая обстановка (восстановительная среда, pH

около 7, высокие концентрации закисного железа [21, 171, 174]) благоприятствовала формированию коацерватов гидрата закиси железа. Роль стабилизирующих агентов могли выполнять различные соединения кремния и сероводород. Коацерватные капли $Fe(OH)_2$, образовавшиеся в первичном океане, явились объектами, в которых происходили начальная концентрация абиогенных органических соединений и их взаимодействие.

Важным обстоятельством, указывающим на возможное участие коацерватов $Fe(OH)_2$ в возникновении жизни, является та исключительная роль, которую играет железо в регулировании целого ряда биохимических процессов в живом организме. Известно, что железо само по себе является довольно сильным катализатором многих химических реакций, а сочетание его с органическими молекулами увеличивает каталитическое действие новых соединений на 8—9 порядков [71, 142]. Взаимодействие железа коацерватных капель $Fe(OH)_2$ с молекулами поглощенных органических соединений могло привести к возникновению примитивных железосодержащих ферментов, катализирующих простейшие окислительно-восстановительные реакции, связанные с переносом водорода или электрона. Именно такие реакции были наиболее ранними звеньями зарождающегося обмена веществ в восстановительных условиях первичной гидросферы Земли [71, 142].

Обнаружение аминокислот в сульфидах имеет особое значение в связи с тем, что выявляет новые, до настоящего времени не изученные, объекты, сохраняющие первичное органическое вещество в ископаемом состоянии.

Органические соединения, накопленные в составе коацерватов, по-видимому, играют определенную роль в организации их внутренней кристаллической структуры. Представляя собой поверхностноактивные вещества, они, осаждаясь на гранях кристаллов, препятствовали их дальнейшему росту и взаимному поглощению. Под влиянием диагенеза и метаморфизма эти соединения приобретают характерную для ископаемой органики кислотоустойчивость и могут быть выделены при растворении сульфида в виде шаровидных ячеистых тел, описанных Л. Лавом [227] и другими исследователями.

После образования коацерватов в растворе остается еще значительное количество гидрата закиси, концентрация которого, естественно, снижается. Взаимодействие этой фракции $Fe(OH)_2$ с сероводородом приводит к формированию бесформенных моносульфидных сгустков.

Их дальнейшая кристаллизация ведет к образованию скоплений мельчайших кристалликов или отдельных кристаллов,

которые иногда ассоциируют с фрамбоидами, окружая их мелкозернистой массой.

При достаточной концентрации выделения сульфидов могут подвергнуться в дальнейшем собирательной кристаллизации, приводящей к объединению беспорядочно ориентированных дисперсных фаз в агрегат относительно крупных зерен с единой кристаллической решеткой. Так формируется масса «гельпирита», цементирующего иногда скопления фрамбоидальных форм в конкрециях. Взаимоотношение фрамбоидов с крупнокристаллическими сульфидами указывает на более позднее выделение последних.

Развиваемая концепция коацервации гидрата закиси железа позволяет легко объяснить образование фрамбоидальных форм в породах эндогенного происхождения [151, 202, 229, 240, 244]. При иных источниках вещества образование коацерватов и их дальнейшее замещение сульфидом приводит к тем же результатам, что и в зоне гипергенеза.

Псевдоморфозы сульфидов по растительным тканям

Исследование псевдоморфоз сульфидов по растительным фрагментам, сохранившим морфологическое и анатомическое строение, позволяет выявить зависимость микробиального процесса сульфатредукции и последующего сульфидообразования от структуры и химических особенностей органического вещества, используемого в качестве источника энергии и углерода и, таким образом, получить информацию об одном из наиболее важных условий развития бактериальной сульфатредукции в древних осадках.

Напомним, что каждая растительная клетка состоит из оболочки, отделяющей ее от соседних клеток, и заполняющего живого вещества — протопласта, который может отсутствовать в механических и некоторых покровных тканях. Протопласт клеток имеет сложный химический состав, слагаясь белковыми веществами, нуклеиновыми кислотами, углеводами и минеральными соединениями.

Оболочка растительных клеток резко отличается по составу отсутствием белковых веществ. Она состоит из сложных углеводов, главным образом целлюлозы, гемицеллюлозы, пектиновых веществ и лигнина. Наличие лигнина вызывает «одревеснение» клеток и придает им большую прочность, твердость, а также, что в данном случае особенно важно, относительную устойчивость к разрушающемуся действию микроорганизмов.

Клеточная оболочка имеет слоистую структуру. Обычно в

ее составе выделяют две части: первичную оболочку (внешнюю) и вторичную (внутреннюю). Вторичная оболочка, в свою очередь, состоит из трех различных по составу слоев: наружного, среднего и внутреннего [138]. Лигнин пропитывает слои оболочки неравномерно. Более всего лигнифицируется первичная оболочка, несколько менее — наружный слой вторичной, еще слабее — внутренний и в особенности средний слои вторичной оболочки. В приведенной последовательности происходит микробное разрушение клеточной стенки.

Ранее уже указывалось, что сульфатвосстанавливающие бактерии не могут самостоятельно усваивать сложные органические вещества, входящие в состав неизменных растительных тканей, в связи с чем развитие этих бактерий в природных условиях возможно лишь совместно с бактериальной и грибной микрофлорой, осуществляющей разложение растительной органики на более простые соединения. Среди продуктов разложения белка и целлюлозы многие могут быть использованы сульфатвосстанавливающими бактериями в качестве окисляемого субстрата (энергетического материала) и источника углерода. Это обстоятельство приводит к важному выводу: в торфяной залежи сначала происходит разрушение протоплазмы и вещества стенок клеток с образованием простых органических соединений, а затем развитие сульфатвосстанавливающих бактерий на продуктах метаболизма и образование сульфидов в результате взаимодействия биогенного сероводорода с водорастворимыми соединениями железа. Из этого, в свою очередь, следует, что пирит должен локализоваться в зонах распада органического вещества, а распределение пиритизации в целом наследовать внешние особенности анатомической деградации растительной ткани.

Анатомическая картина разложения клеток может быть весьма разнообразной в зависимости от времени воздействия, а также химической и механической устойчивости клеточных стенок. Обычно она проявляется в утончении, нарушении целостности и сплющивании клеточной оболочки и в дальнейшем — полной деформации ткани вокруг места заражения [154].

Одним из важных внешних признаков микробиальных процессов является локальность их воздействия на растительную ткань, в результате чего разложение может захватывать лишь ограниченную группу клеток или даже отдельную клетку, оставляя соседние совершенно неизменными [154]. Неравномерное разложение — очень характерная черта преобразования растительных тканей в ископаемом состоянии. Оно проявляется

как в описываемых выше местных изменениях их анатомической структуры, так и химических свойств. Последнее установлено многими исследователями, в частности Н. М. Караваевым и И. А. Викман [76] на примере неравномерного образования гуминовых кислот в клетках лигнитов.

Для выяснения основных закономерностей сульфидной минерализации растительных тканей автором [87] был изучен образец древесины, захороненный (более 100 лет назад) на дне Татарского пролива и подвергшийся за это время интенсивной пиритизации (образец любезно предоставлен чл.-корр. АН СССР Н. М. Караваевым), углефицированные обломки древесины из толщи аргиллитов мелового возраста (Северный Кавказ, бассейн Лабы) и микрокомпоненты углей с хорошо сохранившимся клеточным строением. Последние представлены фюзеном и семифюзеном в (дальнейшем для простоты они объединены общим термином «фюзенизированные ткани»). Подготовка древесины к микроскопическим исследованиям заключалась в изготовлении полированных срезов по трем основным направлениям (поперечному, радиальному и тангентальному), характеризующим анатомическое строение. Из угольных образцов были изготовлены аншлифы по обычной методике.

Отсутствие явлений перекристаллизации пирита, хорошая сохранность клеточного строения и возможность изучения трех основных сечений в одном фрагменте делают образец древесины из морских осадков удобным объектом, с которого целесообразно начать описание основных закономерностей пиритизации растительных тканей.

Указанный образец представляет собой обломок древесины хвойного растения (вероятно, сосны), что выясняется по характерным особенностям его анатомического строения. Цвет—темно-коричневый, почти черный. На поперечном срезе отчетливо видны годичные слои толщиной от 1,5 до 2,5 мм. В пределах годичных слоев ранняя древесина имеет более светлую окраску и матовую поверхность, поздняя — значительно темнее и обладает сильным блеском. Примерно такие же различия наблюдаются между ранней и поздней древесиной на тангентальном и радиальном срезах, однако разница в цвете и блеске здесь менее существенна. Макроскопические выделения пирита распределены неравномерно и приурочены в основном к участкам ранней древесины.

Изучение древесины под микроскопом позволяет выделить основные закономерности распространения пирита, иллюстрируемые рисунками 12, *1—20*.

Распределение пирита, видимое на поперечном срезе, пока-

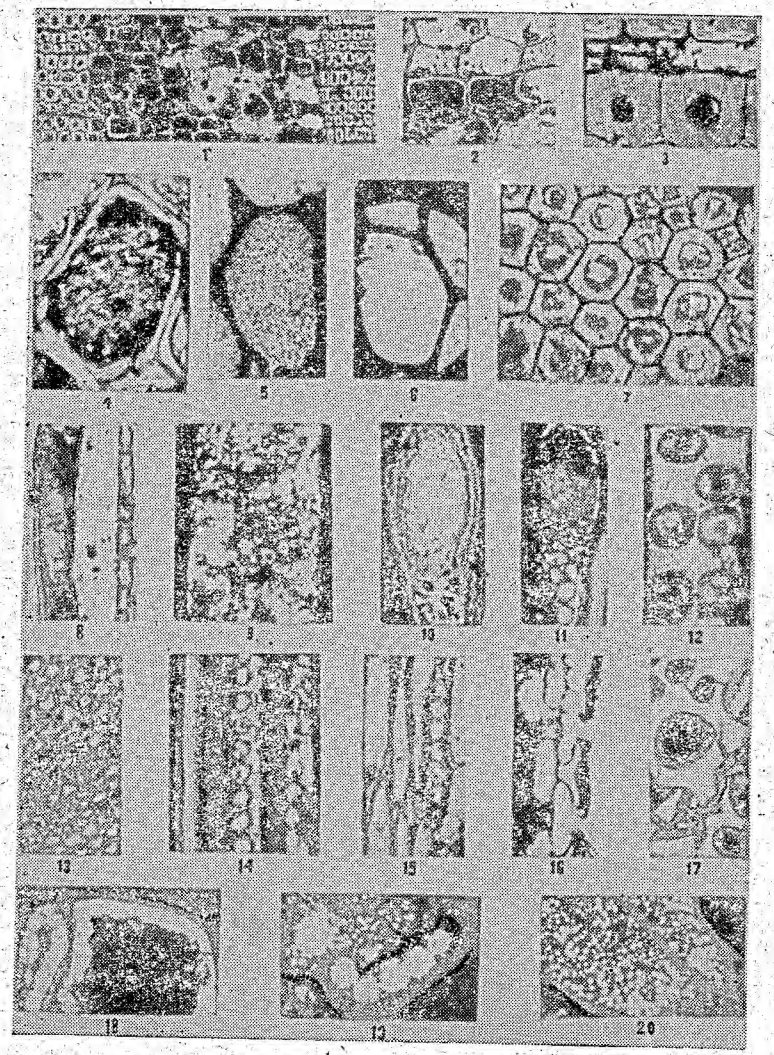


Рис. 12. Сульфиды железа в растительных тканях
Увеличения: *1* — 50; *2* — 100; *3, 4, 5, 6* — 500; *7* — 200; *8* — 200; *9* — 1200; *10, 11* — 500; *12* — 400; *13, 14* — 200; *15* — 100; *16* — 400; *17* — 500; *18* — 1200; *19, 20* — 400

зано на рис. 12, *1—7*. Ранняя и поздняя древесина отчетливо различаются здесь по величине и форме клеток, а также толщине клеточных стенок. Рис. 12, *1* показывает, что основная масса пирита приурочена к крупным клеткам ранней древесины. Обращает на себя внимание крайне неравномерное распределение пирита по отдельным клеткам. Часто можно наблюдать, как клетка, совершенно свободная от пирита, расположена рядом с клеткой, полностью пиритизированной (рис. 12, *2*). Сравнительные наблюдения позволяют выделить разные стадии процесса пиритизации. Начальная стадия (рис. 12, *4*) характеризуется появлением во внутренней полости клетки отдельных, очень мелких (1,0—1,5 мк), зерен пирита. Следующая стадия представляет собой частичное или полное замещение клетки пористой массой пирита (рис. 12, *5*); наконец, в последнюю стадию клетка заполнена плотной однородной массой пирита (рис. 12, *6*). Аналогичные этапы минерализации можно видеть и в клетках поздней древесины, однако, как указывалось, пирит встречается здесь значительно реже и лишь в отдельных клетках (рис. 12, *7*). Все рисунки, характеризующие поперечный срез, демонстрируют одно очень важное обстоятельство; пиритизация охватывает только внутреннюю полость и вторичную оболочку клеток, совершенно не касаясь первичной оболочки.

Изучение тангентального среза выявляет неравномерное распространение пирита по длине трахеид и зачастую совершенно различную степень пиритизации соседних клеток (рис. 12. *8*). Интересно, что в некоторых случаях на внутренних стенках трахеид удается наблюдать выделения пирита, вероятно, наследующие по форме микробиальные структуры, — возможно, остатки грибов или колонии микробов (рис. 12, *9*). Обычно весьма интенсивна пиритизация сердцевинных лучей (рис. 12), *10, 11*), однако степень этого процесса различна даже в отдельных клетках одного луча.

Аналогична картина пиритизации, наблюдаемая на радиальном срезе. Здесь показательны структуры пирита, образующиеся в связи с наличием окаймленных пор (рис. 12, *12*). Окаймленные поры, расположенные рядом на микронных расстояниях, часто обладают совершенно разной степенью пиризатизации. Так же как и на поперечном срезе, на тангентальном и радиальном не наблюдается полного замещения пиритом клеточных стенок.

Неравномерная пиритизация древесины, в частности неодинаковая пиритизация смежных клеток, отсутствие замещения пиритом первичной оболочки, неравномерное заполнение полостей клеток, особенности выделения пирита в окаймленных порах и сердцевинных лучах — все это показывает, что пиритизация развивается в соответствии с биохимическими особенностями строения растительной ткани и последовательностью ее разложения в ископаемом состоянии.

Перейдем далее к рассмотрению процессов пиритизации фюзенизированных тканей из угольных пластов.

Характер распределения пирита на поперечных срезах фюзена (рис. 12, *13*) показывает принципиальное сходство с пиритизацией аналогичных срезов древесины. Иногда пирит заполняет сплошь все клеточные полости фюзенизированного фрагмента. Однако чаще его распределение остается таким же неравномерным, как и в древесине. Вследствие этого рядом с полностью минерализованными клетками могут располагаться совершенно свободные от пирита. Особенностью фюзенизированных тканей является характерная деформированность отдельных участков с образованием «звездчатой структуры». Щели и полости между обломками клеточных стенок в таких случаях также заполнены пиритом, причем форма его выделений (рис. 12, *13*) показывает, что разрушение клетки предшествовало пиритизации. Пирит в клетках образует плотную бесструктурную или пористую массу.

Характер распределения пирита на радиальных и тангентальных срезах фюзена ничем существенным не отличается от описанных в древесине. Заполнение пиритом окаймленных пор в фюзене и древесины вполне аналогично (рис. 12, *14, 15*).

Показательна структура пиритизации растительных тканей при наличии окаймленных пор. Если срез (поверхность аншлифа) не вскрывает внутренней полости клеток (трахеид), окаймленные поры, заполненные пиритом, отчетливо выделяются на фоне непиритизированной внешней поверхности клетки (рис. 12, *14*). В случае вскрытия клетки обнаруживается сплошная масса пирита, заполняющего внутреннюю полость (рис. 12, *14* — сплошные полосы пирита у правого края фотографии). На тангентальном срезе видно проникновение пирита во внутреннюю полость окаймленных пор и пиритизация торуса (рис. 12, *17*). Выделения пирита в сердцевинных лучах в большинстве случаев также ограничивается внутренней полостью клеток (рис. 12, *15*).

Рисунок 12, *18* очень отчетливо демонстрирует распространение пиритизации только на вторичную оболочку. Этот факт интересно сопоставить с обнаруженными в ряде случаев фюзенизированными тканями, где полости клеток с внутренней сто-

роны концентрически опоясываются зоной измененной (более темной и пористой) ткани, очевидно являющейся продуктом микробной переработки вторичной оболочки (рис. 12, *17*). Довольно обычными формами выделения сульфидов внутри клеток являются фрамбоиды и кристаллики (рис. 12, *19*, *20*).

Приведенные выше данные могут быть суммированы следующим образом. Распределение пирита во всех растительных фрагментах чрезвычайно неравномерно. Эта неравномерность находится в определенной связи с различиями анатомического строения отдельных участков растительных тканей (в наших образцах, например, различная пиритизация годичных слоев). Однако она проявляется не менее контрастно и в пределах анатомически совершенно однородной ткани, где неодинаковая пиритизация зачастую смежных клеток не может быть объяснена какими-либо их внешними или внутренними различиями. Отчетлива определенная гистохимическая закономерность распределения пирита, которая проявляется в том, что в первую очередь подвергаются минерализации наиболее богатые легкоусвояемыми питательными веществами внутренние полости клеток и внутренние слои оболочек.

Исходя из известных особенностей биохимии сульфатвосстанавливающих бактерий, можно предполагать, что образованию сульфидов железа предшествовала стадия микробиальной переработки растительных остатков разнообразными сапрофитными организмами. Последующая пиритизация участков разложения приводила к псевдоморфному наследованию анатомической картины разрушения растительной ткани. В зависимости от степени разложения органического вещества и масштабов бактериальной сульфатредукции замещение пиритом распространяется либо на наименее устойчивые и легкоусвояемые ткани вторичной оболочки и протопласта, либо (при соответственно продвинувшемся разложении) захватывает и первичные оболочки клеток, что приводит к полной пиритизации растительных остатков.

Исследуя закономерности распределения пирита в фюзенизированных тканях и отдельных растительных фрагментах, приходится априори исходить из предположения, что указанные объекты представляли собой среду, пригодную для жизнедеятельности сапрофитных микроорганизмов. Такое предположение может считаться правомерным только исходя из биохимической гипотезы происхождения фюзена [2, 55, 165]. Сохранность тончайших гистологических структур, обнаруживаемых при «просветлении» фюзена по методу, разработанному автором совместно с А. И. Егоровым [49],

является безусловным подкреплением биохимической гипотезы.

Концепция микробиального происхождения псевдоморфоз позволяет достаточно определенно судить о времени отложения пирита относительно основных этапов формирования угольного пласта. Вынужденная ассоциация сульфатвосстанавливающих бактерий с сапрофитной микрофлорой, разлагающей растительный материал, свидетельствует о том, что сульфидообразование происходит в торфяную стадию угленакопления. Вероятнее всего, этот процесс наиболее активен в верхних горизонтах залежи, поскольку с глубиной микробиологическая деятельность практически полностью прекращается. Сульфидообразованию в глубинных слоях торфа препятствует также недостаток сульфатов, возникающий из-за низкой фильтрационной способности.

Приведенные факты и соображения не имеют целью категорически исключить возможность какого-либо другого пути пиритизации растительных тканей, кроме биогенного. Повышенная проницаемость фюзенированных компонентов углей не исключает, например, вероятности отложения пирита таким же путем, как это происходит в трещинах и разнообразных пустотах, т. е. в результате низкотемпературного гидротермального эпигенетического процесса. Можно предполагать, однако, что претерпевшее углефикацию и метаморфизм органическое вещество утрачивает свою тонкую биохимическую дифференцированность и поэтому образование в эпигенезе структур, подобных описанным, представляется маловероятным.

Псевдоморфозы сульфидов железа по микроорганизмам

При петрографических исследованиях углей были обнаружены разнообразные формы ископаемых микроорганизмов (преимущественно бактерий), псевдоморфно замещенных пиритом. Их морфологическая сохранность во многих случаях оказалась достаточной для ориентировочных систематических определений [107, 147]. Ниже приведены описания микроорганизмов, их сопоставления с морфологически и экологически близкими современными формами, а также изложены соображения относительно механизма возникновения псевдоморфоз.

Среди различного рода органических объектов, используемых в палеонтологических и палеофациальных целях, фоссилизированные микробы практически отсутствуют. Это объясняется, с одной стороны, чрезвычайно плохой сохранностью микроорганизмов, в связи с чем случаи их обнаружения в ископаемом состоянии немногочисленны. С другой стороны, существуют значительные трудности в диагностике микроорганизмов на

основании только морфологических признаков, исключающие во многих случаях однозначность определений. В результате мир ископаемых микробов плохо изучен и возможности использования микроорганизмов для стратификации, корреляции и фациальной характеристики вмещающих отложений выяснены в далеко неполной мере.

Актуальность дальнейших исследований ископаемых микроорганизмов, кроме чисто палеонтологических целей, определяется еще и следующими важными обстоятельствами.

Ископаемые микроорганизмы могут служить источником информации о геохимических условиях среды их обитания, в частности среды торфонакопления. Последнее вытекает из весьма прочной взаимосвязанности важнейших в геологическом отношении групп бактерий (сульфатредуцирующих, железных, серных) с физико-химической обстановкой обитания. Сводный материал, иллюстрирующий эти связи, можно найти в ряде известных работ [11, 117].

Жизненный цикл многих микробов построен таким образом, что они накапливают в своем теле или в окружающей среде минеральные соединения иногда в масштабах, приводящих к образованию промышленных месторождений полезных ископаемых. Широкоизвестными примерами являются месторождения самородной серы, некоторые железорудные месторождения, скопления озерных железомарганцевых конкреций, гипергенные сульфидные месторождения. Бактериальные процессы играют решающую роль в формировании сульфидной минерализации в угольных пластах.

Как было показано выше, минерализация сульфидами железа различных органических остатков на стадии раннего диагенеза способствует консервации входящих в их состав сложных органических соединений. Последнее при достаточно разработанной систематической диагностике открывает принципиальную возможность изучения биохимии и биохимической эволюции древнего микромира.

Остатки фоссилизированных микробов в древних отложениях описаны в нескольких работах. Они представлены обычно отдельными клетками или колониями клеток, пропитанных минеральными соединениями. Среди известных описаний микроорганизмы, минерализованные пиритом (или другими сульфидами), играют сравнительно скромную роль.

Вероятно, наиболее интересные данные по этому вопросу в последнее время приведены Д. Шопфом [243] и Е. Эхлерсом с соавторами [213]. Последние обнаружили и описали остатки бактерий в пирите из угольных пластов пенсильванского возраста штата Огайо (США). Эти бактерии, по их мнению, сопоставимы по морфологическим признакам с некоторыми современными железобактериями.

Интерес к пиритизации как форме сохранности микроорганизмов в ископаемом состоянии усиливается в связи с сообщением Е. Бархорна и С. Тайлера [203] о широкой ассоциации пиритизированных органических остатков в докембрийских кремнистых сланцах формации Ганфлинт.

Пиритизированные микроорганизмы в углях представлены обычно очаговыми скоплениями или микроколониями, которые являются самой распространенной формой существования бактерий в почве и торфах.

Часто ископаемые микроколонии состоят из такого густого скопления клеток, что рассмотреть морфологические особенности последних не представляется возможным. Иногда микроорганизмы утрачивают свойственные им очертания вследствие кристаллизации пирита. Однако во многих случаях вследствие составляющих микроколонии клеток вполне различима.

Предлагаемая ниже классификация микроорганизмов должна рассматриваться как наиболее вероятная, но не единственно возможная. Это объясняется тем, что она основана преимущественно на таких систематических признаках, как размеры и форма клеток, а также структура колоний. Между тем современный уровень развития систематики микроорганизмов далеко не всегда позволяет, пользуясь только морфологическими признаками, производить надежную диагностику на уровне достаточно дробных таксономических единиц. Следует отметить, однако, что число возможных вариантов определений во многих случаях значительно снижалось при сравнении экологических особенностей конкурирующих форм с вероятными условиями среды древних торфяников, а также учете обычного состава бактериальных ассоциаций современных торфяных болот.

Приводим описание пиритизированных микроорганизмов в угольных пластах и их сопоставление с современными формами.

1. Очень мелкие шарообразные клетки, диаметр которых не превышает долей микрона, располагаются чаще всего беспорядочно, образуя неправильной формы скопления в гелифицированных микрокомпонентах (рис. 13, *1*). Иногда вследствие замещения пиритом только оболочки клеток они имеют кольцевидную форму (рис. 13, *2*). На рисунках 13, *3, 4* приведены электронномикроскопические снимки этих клеток. Кокковидная форма очень широко распространена среди микроорганизмов. У одних видов (преимущественно одноклеточных) она является по-

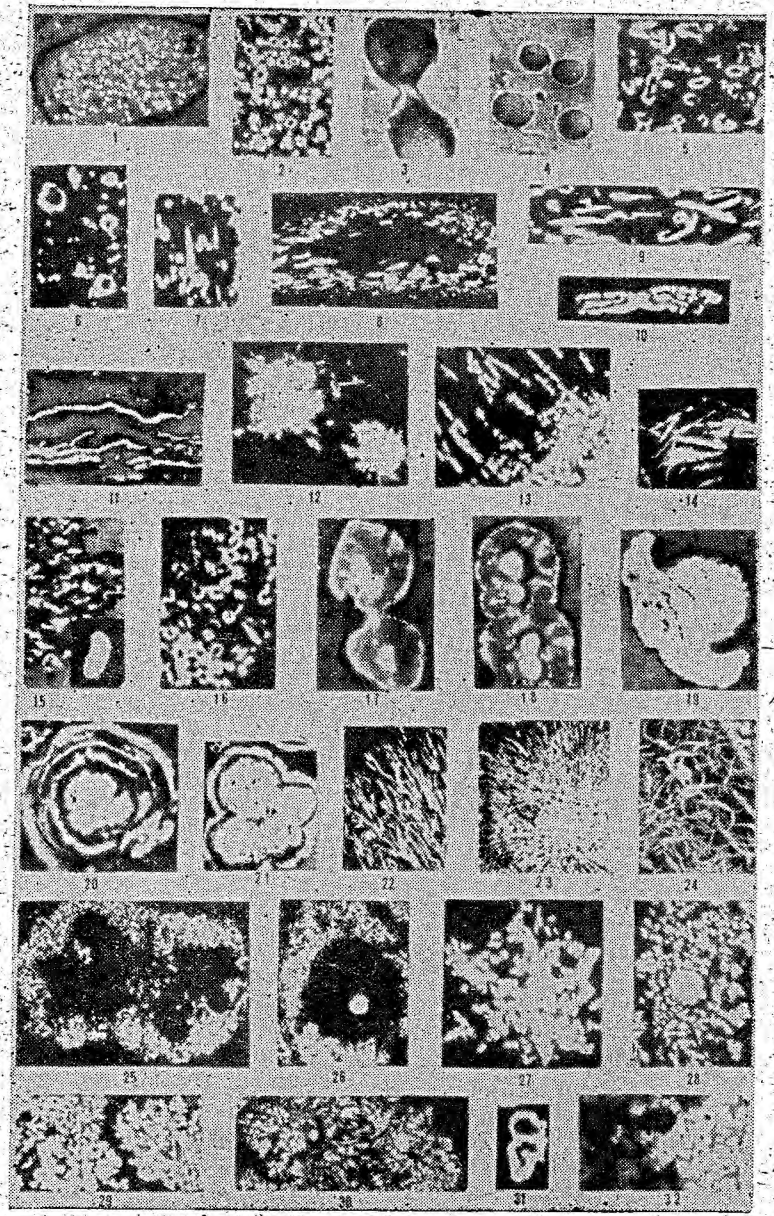


Рис. 13. Псевдоморфозы сульфидов железа. Увеличения: *1, 2, 7, 9* — 1000; *3, 4* — 8000; *5, 10, 13, 15, 21* — 1300; *6, 14, 16, 28* — 800; *8, 12, 17, 20, 24, 30* — 400; *11*, — *80; 18, 19* — 600; *21, 22, 23, 27, 29* — 200; *25, 26* — 100

стоянным и характерным признаком, у других шаровидные клетки образуются лишь на определенной стадии жизненного цикла в виде цист, спор, гонидий.

2. Шаровидные клетки одиночные или образующие цепочки из 2—3 форм. Диаметр клеток 1—3 мк. Пиритизирована только оболочка (рис. 13, *5*). Иногда встречаются клетки неправильной формы, размером от 4 до 7 мк (рис. 13, *6*). Находятся в гелифицированных компонентах угольного вещества и, по-видимому, также могут быть отнесены к кокковым бактериям.

3. Палочковидные микроорганизмы размером от долей микрона до 1—2 мк, образующие скопления в гелифицированных микрокомпонентах (рис. 13, *7—9*). Кроме обычных палочек с закругленными концами изредка попадаются бактерии, имеющие веретенообразную форму с заостренными концами. Часто они ассоциируют с микрококками. Описываемые микроорганизмы можно отнести к целлюлозоразрушающим бактериям. Эти бактерии проходят в своем развитии сложный цикл морфологических изменений. Вегетативные палочковидные клетки, постепенно укорачиваясь, становятся шаровидными. Следствием этого, вероятно, и является большое разнообразие ассоциирующих форм.

Интересно отметить, что палочковидные бактерии вместе с сопутствующими им кокками встречаются исключительно в овальных гелифицированных микрокомпонентах углей, всегда отчетливо обособленных в пределах остальной угольной массы. В отечественной углепетрографической литературе эти микрокомпоненты получили название «овальных тел невыясненной природы». Аналогичные пиритизированные микроорганизмы в таких телах обнаружены также О. Бургхардом [206].

4. Овальные клетки размером 3×5 мк (рис. 13, *10*). Отчетливо видна пиритизация оболочки и внутреннего содержания клеток (протоплазмы). Часто встречаются сдвоенные клетки, образование которых может быть связано с нерасхождением дочерних особей в результате клеточного деления.

Среди современных бактерий имеются виды, для которых форма клеток в виде диплобацилл является характерным признаком. В связи с этим описанный организм можно сравнить с некоторыми железобактериями. Клетки этих бактерий окружены резко очерченной слизистой капсулой, в которой отлагаются окислы железа, впоследствии замещенные пиритом.

5. Палочковидные формы с закругленными или заостренными концами, слабо искривленные; толщина 10—30, длина до нескольких сот микрон. Расположены в основной массе угля (см. рис. 13, *11*). Такие гигантские формы в мире микроорга-

низмов могут встречаться у серобактерий, железобактерий (нитчатые формы, покрытые толстыми слизистыми капсулами, пропитанными гидратом окиси железа) и особенно часто у водорослей.

6. Колонии округлой формы, размером в несколько десятков микрон, образованы цепочками кокковидных клеток (стрептококками) (рис. 13, *12—14*). В центре клетки расположены гораздо плотнее, чем по периферии. Встречаются в однородной массе угля.

7. Особое место занимают бактерии, изображенные на рисунке 13, *15, 16*. Они имеют палочковидную, слегка изогнутую форму. Длина 2—4 мк. Встречаются в виде более или менее плотных скоплений в ассоциации с бесформенными зернами или отдельными кристалликами пирита. В редких случаях удавалось наблюдать непиритизированные или частично пиритизированные формы, которые тем не менее отчетливо различимы на фоне вмещающего их угольного вещества.

Можно предположить, что описанные палочковидные формы являлись сульфатвосстанавливающими бактериями, сохраняющимися в ископаемом состоянии в результате прижизненного заполнения их тел сульфидом железа.

8. Шарообразные клетки, расположенные одиночно или собранные по нескольку штук в небольшие скопления (рис. 13, *17, 18*), окружены толстой пористой оболочкой. Колонии такого типа очень характерны для многих микроорганизмов: серобактерий, железобактерий, водорослей.

9. Организмы причудливой формы размером около 20 мк в диаметре (рис. 13, *19*). Состоят из двух частей, одна из которых имеет шаровидную форму, а другая примыкает к ней в виде полусферы. Такая асимметричная грибовидная форма мало распространена в мире современных микроорганизмов. Лишь среди пирофитовых водорослей встречаются морфологически близкие организмы, обитающие в водоемах со стоячей водой — прудах и озерах. Организмы аналогичной формы встречаются и среди десмидиевых водорослей, у которых при неблагоприятных условиях нарушается нормальное клеточное деление, в результате чего образуются клетки с несимметричными половинками.

10. Шаровидные образования диаметром 10—75 мк, окруженные концентрическими оболочками (рис. 13, *20*), иногда несколько образований расположены рядом и имеют одну общую оболочку (рис. 13, *21*). Последняя часто многослойна. Толщина оболочки от 2 до 7 мк. Находятся исключительно в однородной и аттритовой массе угля. По своему морфологическому строению сходны с некоторыми представителями сине-зеленых водорослей.

Приблизительно аналогичное строение имеют отдельные группы пирофитовых водорослей. Последние характерны для торфяных болот, являясь типичными сфагнофиллами.

11. Тела шаровидной или неправильной формы, состоящие из отдельных нитей, радиально отходящих от центральной зоны (рис. 13, *22, 23*). Иногда наблюдаются обрывки нитей. Диаметр тел 100—150 мк, толщина нитей — 1—2 мк. Встречаются чаще всего в составе конкреций. Своеобразное радиальное расположение нитей, а также их размеры позволяют отнести описываемые образования к актиномицетам, колонии которых в естественных средах (например, в почве) имеют лучистое строение.

12. Сплетение нитей толщиной 10—15 мк, образующих плотный, неправильной формы клубок (рис. 13, *24*). Среди нитей встречаются шаровидные тела диаметром 15—20 мк. Приурочены преимущественно к гелифицированным микрокомпонентам. Аналогичное строение имеют плесневые грибы из классов аскомицетов и фитомицитов, на ветвящихся гифах которых находятся плодовые тела в виде маленьких шариков с плотной оболочкой.

13. Скопления разнообразной причудливой формы, клетки в которых расположены не сплошной массой, а отдельными участками, чаще всего по периферии колоний, в результате чего последние кажутся более или менее продырявленными или даже сетчатыми (рис. 13, *25, 26*). Такая структура типична для микроорганизмов из родов микроцистис и лампроцистис.

14. Микроскопические колонии разнообразной формы и структуры: шаровидные, эллипсовидные, часто бесформенные (рис. 13, *27—30*). Составляющие такие колонии клетки не различимы. Иногда они настолько густо располагаются в центральной части, что формируют нечто вроде центрального ядра довольно крупных размеров (рис. 13, *28*). Колонии такого типа образуются многими микроорганизмами вследствие неравномерного деления клеток в разных направлениях.

15. Причудливой формы, мелкие (до 10 мк) микроорганизмы, состоящие из соединенных друг с другом камер. Среди современных бактерий подобные образования неизвестны (рис. 13, *31*).

Приведенные описания показывают, что в угольных пластах содержится весьма широкая в систематическом отношении ассоциация пиритизированных микроорганизмов. Продолжающиеся углепетрографические исследования приводят к выявлению все новых разновидностей, и, таким образом, есть все ос-

нования полагать, что описанными формами не исчерпывается все их действительное многообразие в углях.

Самостоятельный интерес представляет рассмотрение геохимической стороны процесса формирования псевдоморфоз пирита по микроорганизмам. Большая часть органических окаменелостей растительного и животного происхождения сохраняется в ископаемом состоянии либо благодаря прижизненной минерализации тканей и органов (створки раковин), либо благодаря накоплению биохимических устойчивых органических соединений (хитин в панцирях ракообразных, липиды в покровных тканях растений, лигнин и антисептики в древесине).

В этом отношении пиритизированные микроорганизмы, как и все другие минерализованные сульфидом ископаемые органические остатки, занимают особое место. Действительно, для подавляющего большинства из них сульфиды железа не являются прямым или косвенным продуктом жизнедеятельности. В то же время сохранность весьма тонких элементов строения показывает, что фоссилизация произошла вскоре после гибели организмом, во всяком случае до их распада.

Из огромного числа известных в настоящее время микроорганизмов только сульфатвосстанавливающие бактерии способны к автоконсервации сульфидом железа, образующимся в результате биогенного восстановления сульфатов. Некоторые особенности метаболизма этих бактерий, на которые выше уже обращалось внимание, — в частности, способность использовать только легкоусвояемые простые органические соединения, — позволяют прийти к выводу, что описанные выше псевдоморфозы образовались в результате переработки сульфатвосстанавливающими бактериями и одновременного замещения сульфидом вещества тел различных микроорганизмов, обитавших в древних торфяниках. Подобная локализация сферы деятельности сульфатвосстанавливающих бактерий объясняется тем, что продукты распада микроорганизмов усваиваются ими значительно легче, чем более устойчивые соединения, входящие в состав растительного вещества торфа. Вероятно, процессу псевдоморфного замещения предшествует во многих случаях биохимическое разложение органического вещества сапрофитными микроорганизмами до более простых соединений. Иногда такую последовательность удается наблюдать в ископаемых объектах. Так, например, на рисунке 13, *32* видны участки разложения гелифицированного вещества торфа с образованием темных (в отраженном свете) зон распада и последующая пиритизация последних.

В настоящее время из-за отсутствия соответствующих наблюдений в разных угольных пластах и разных месторождениях трудно оценить все возможности практического использования приведенных в настоящей работе данных. Но во всяком случае ясно, что это — один из немногих путей изучения микробиальных ассоциаций в древних торфяниках.

При исследовании углей Донбасса было установлено, что некоторые формы являются характерными для отдельных пластов или даже пачек пласта. Таким образом, появляется возможность корреляции пласта на разных участках [82, 107]. Для более полной оценки возможностей использования фоссилизированных микроорганизмов требуется накопление дополнительного фактического материала.

Псевдоморфозы сульфидов железа по фаунистическим остаткам

Среди разнообразных типов сульфидной минерализации органических объектов сравнительно небольшим распространением в углях пользуются псеводоморфозы сульфидов железа по раковинам моллюсков.

Современные и ископаемые раковины, частично или полностью замещенные сульфидами железа, встречаются в разнообразных осадочных породах, условия формирования которых допускали широкое развитие сульфатредуцирующих бактерий и термодинамическую устойчивость продуцируемого ими сероводорода в стадию раннего диагенеза.

Для более полного выяснения особенностей образования псевдоморфоз по раковинам автором были проведены наблюдения за начальными стадиями этого процесса на примере раковин кардиумов из поверхностных и погребенных отложений Азовского моря.

Было установлено, что выделение сульфидов железа начинается с образования на поверхности раковин вначале изолированных темных пятен моносульфида, который в дальнейшем распространяется на всю наружную и внутреннюю поверхность створок.

Напомним коротко основные элементы структуры раковин. Наружный слой раковин-периостракум состоит из белкового вещества — конхиолина. Под ним расположен так называемый призматический слой, состоящий из тесно прилегающих друг к другу и перпендикулярных к поверхности раковины призмачек арагонита (в ископаемых образцах — кальцита). Внутренний слой, называемый перламутровым, слагается тончайшими карбонатными пластинками, параллельными поверхности раковины.

Важно отметить, что конхиолин не только образует поверхность раковины, но и находится внутри призматического слоя в виде тончайших пленок между отдельными кристаллами карбонатов (межпризматический конхиолиновый слой по терминологии Д. Тейлора и соавторов [256]).

Микроскопические наблюдения показывают, что выделения сульфидов железа приурочены преимущественно к поверхностному конхиолиновому слою раковины, откуда распространяются во внутренние части створки, но и здесь в первую очередь по конхиолиновым пленкам, обволакивающим отдельные кристаллы арагонита.

Эта особенность распределения сульфидов в раковинах позволяет предположить, что основным источником питания, поддерживающим бактериальную сульфатредукцию в скелетах азовского кардиума, является белковое вещество конхиолин, способный длительное время сохраняться после гибели и захоронения раковины в отличие от органического вещества тела моллюска, подвергающегося быстрому гидролизу и полному распаду.

Прямые доказательства связи сульфидообразования с органическим веществом раковин были получены в результате исследования конхиолина, выделенного путем полного растворения минерального вещества в 10-процентной уксусной кислоте [96].

Содержание сульфидов в конхиолине, определенное путем подсчета под микроскопом площадным методом, колеблется от 15 до 50%. Значительность этих цифр указывает на возможность полной пиритизации органического вещества при соответствующей длительности и интенсивности процесса сульфатредукции.

В качестве примера сульфидной минерализации карбоновых ископаемых раковин было изучено несколько образцов углей и аргиллитов из угленосной толщи Донецкого бассейна (свита C_2^4), содержащих пиритизированные створки мелких остракод и гастропод. Замещению сульфидом в первую очередь подвергается поверхностный конхиолиновый слой, а также межпризматический конхиолин. При далеко продвинувшейся минерализации пирит захватывает более или менее значительные участки призматического слоя. Иногда пиритизация распространяется на всю створку, результатом чего является полное замещение сульфидом карбонатного вещества.

При изучении современных и карбоновых раковин, как указывалось, не было отмечено полного замещения сульфидом тела моллюсков. Имеются, однако, многочисленные указания на наличие подобным образом минерализованных раковин в породах различного возраста и состава.

Образование полностью пиритизированных раковин, несомненно, свидетельствует о том, что разложение органического вещества происходило в условиях анаэробной восстановительной среды, допускавшей развитие сульфатредуцирующих бактерий и последовательное замещение сульфидом тела раковины. Учитывая быстрый распад белковых веществ тела моллюска в аэробной среде, следует предположить, что переход к анаэробным условиям должен был осуществляться за весьма короткий промежуток времени. Такие условия создаются при резком изменении гидрологического режима бассейна или отдельных его частей с возникновением застойных участков сероводородного заражения или в результате быстрого погребения раковин в толще минеральных осадков.

Детальное изучение особенностей замещения сульфидами железа раковин ископаемых моллюсков позволяет, таким образом, получить весьма ценные данные о палеогеографической обстановке среды их обитания и захоронения. Наличие полного псевдоморфного замещения указывает в этой связи на анаэробную восстановительную среду в момент гибели раковины (возможно, гибель в результате наступления анаэробиза). Сульфидообразование, ограниченное пределами конхиолинового слоя, свидетельствует о более или менее длительном периоде аэробного разложения с последующим переходом в анаэробную обстановку.

Конкреции сульфидов железа

Наличие весьма полных монографических исследований конкреций [58, 63, 129] и большое количество статей в периодических изданиях, посвященных различным сторонам их строения и генезиса, позволяет остановиться ниже лишь на отдельных вопросах, имеющих, по мнению автора, принципиальное значение.

Многочисленные наблюдения показывают, что конкреции в углях формируются преимущественно из замещенных сульфидом растительных тканей, фрамбоидов и шаровидных тел, состоящих из отдельных нитей, радиально расходящихся от центральной зоны [86, 95]. Подробное описание всех перечисленных морфологических форм выделений сульфидов имеется в предшествующих разделах главы.

Чаще всего конкреции сульфидов железа в углях сложены пиритом, реже — марказитом [40, 63]. В пластах антрацитов марказит в составе конкреций не встречается в результате его перехода в пирит под влиянием метаморфизма [60]. А. Эдвардс и

Г. Бейкер [212] на основании анализа большого материала показали, что марказитовые конкреции более характерны для бурых углей.

В сульфидных конкрециях из углей Ангренского месторождения А. И. Гинзбург [33] отметила присутствие мельниковита.

Важным фактом при анализе закономерностей образования минеральных форм сульфидов является совместное присутствие пиритовых и марказитовых конкреций в пределах одного слоя или даже чередование участков пирита и марказита в одной конкреции [40, 232]. В последнем случае наблюдается явная связь минеральной формы сульфида со структурными особенностями участков конкреций. Марказит чаще всего слагает шаровидные тела (см. выше), причем секущие прожилки или участки иного строения в этих конкрециях обычно состоят из пирита. В. Нейхауз [232] описал конкреции, в которых сульфид, замещающий растительные ткани, представлен марказитом, а пересекающие эти ткани трещины выполнены пиритом.

Многочисленные исследования сульфидных конкреций в угольных пластах не касались вопроса об их влиянии на состав окружающего угольного вещества. Использование локального рентгеноспектрального анализа позволило установить отсутствие какого-либо обогащения контактов конкреции серой [99].

Контакты конкреций, сложенных фрамбоидальными формами, с окружающим угольным веществом, как правило, постепенны. Характерно, что они обычно приурочены к слоям, обогащенным сульфидами на большом протяжении, и поэтому по плоскости наслоения сменяются участками угольного вещества, в разной степени насыщенными дисперсно расположенными фрамбоидами.

Другие типы конкреций могут иметь как постепенные, так и резкие контакты. Характер контактов определяется степенью локализованности зон интенсивной бактериальной редукции сульфатов, которая зависит от проницаемости прилегающих к конкреции микрокомпонентов угольного вещества.

Несмотря на более чем столетнюю историю изучения конкреций в углях, в общей проблеме их генезиса остаются не вполне ясными два принципиальных вопроса: время образования конкреций относительно основных стадий формирования вмещающих пород; механизм образования конкреций, включая состав и источники исходных компонентов.

Вопросы генезиса сульфидных конкреций в угольных пластах и вмещающих породах по существу не отделимы от общей проблемы сульфидного минералообразования в этих средах. Концентрированное выделение сульфидов в ограниченном объеме, приводящее к формированию конкреций, отличается от рассеянной сульфидной минерализации только масштабами процесса. Поэтому конкрециеобразование в торфяных залежах регулируется теми же факторами, что и образование сульфидов вообще.

При решении вопроса о времени формирования конкреций основная аргументация базируется на следующих фактах: конкреционные прослои в углях располагаются параллельно слоистости; в конкрециях сохраняются тонкие детали строения органических фрагментов.

Указания на послойное расположение конкреций в углях весьма многочисленны [58, 199, 232 и др.]. Приуроченность конкреций к определенным стратиграфическим интервалам, протяженным иногда на десятки километров, трудно объяснить проникновением исходных сульфидообразующих компонентов в погребенный торфяник [58] или угольный пласт [42], поскольку не могут быть указаны убедительные причины, приводящие к локализации сульфидов в строго определенных горизонтах угольных пластов, не отличающихся какими-либо особенностями микрокомпонентного и петрографического состава от смежных слоев угля, в которых нет конкреций и мало сульфидов. К этому можно добавить, что проникновение серосодержащих растворов из кровли в торфяник неизбежно должно было вызвать такую ориентировку зон пиритизации и конкреций, которая в какой-то степени соответствовала направлению передвижения водных растворов, — нормальному к поверхности торфяного (угольного) пласта. Между тем подобная ориентировка конкреционных прослоев никогда не отмечалась.

В. Нейхауз [232] считает, что образование и рост конкреций внутри консолидированного осадка должно было вызвать деформацию окружающей породы не только в вертикальном, но и горизонтальном направлениях. Отсутствие подобного рода фактов, по его мнению, безусловно указывает на рост конкреций в пластической массе торфа.

Из приведенных фактов видно, что послойное расположение конкреций в угольных пластах служит доказательством их формирования в торфяную стадию угленакопления (стадию раннего диагенеза).

Серьезные дополнительные аргументы представляют детальные исследования микроскопического строения конкреций [40, 58—63, 146, 147, 188, 212, 245]. В этом отношении наиболее интересны конкреции, сложенные пиритизированными растительными тканями, пользующиеся, по-видимому, наиболее широким распространением в угольных пластах [146, 147, 233].

Тонкая сохранность растительного материала, заключенного в конкрециях, и гистохимическая наследованность процесса пиритизации являются бесспорным свидетельством того, что сульфидо- и конкрециеобразование прошло раньше, чем органическое вещество было деструктировано до такого же уровня, что и в окружающей угольной массе.

Изложенные выше соображения о генезисе фрамбоидальных и шаровидных радиально-лучистых форм также приводят к выводу о формировании соответствующих типов конкреций в стадию диагенеза торфяной залежи.

Перейдем к рассмотрению механизма формирования конкреций. Активность сульфатвосстанавливающих бактерий, которые, как указывалось, являются главной действующей силой сульфидообразования, определяется наличием необходимого количества сульфатов, усвояемого органического вещества и физико-химическими условиями (pH—Eh) среды.

Принимая это во внимание, образование конкреционного прослоя или изолированных конкреций следует рассматривать прежде всего как результат возникновения в региональных или локальных зонах оптимальных условий сульфатредукции и сульфидообразования.

Бактериальное восстановление сульфатов до сероводорода, взаимодействие последнего с растворенным двухвалентным железом и образованием практически нерастворимого моносульфида приводило к дефициту сульфат- и железо-ионов в ближайшем объеме окружающей среды (градиенту концентраций, по Р. Бернеру [205]). Это стимулировало диффузную миграцию соответствующих ионов в зону конкрециеобразования. Важным фактором, определяющим возможность формирования конкреций, помимо локального и интенсивного образования сероводорода, является эквивалентно равная или избыточная концентрация растворенного железа в среде. Только в таком случае происходит немедленное осаждение сульфида и образование компактного сгустка. Правильная (шаровидная или эллипсоидальная) в большинстве случаев форма сульфидных конкреций в угольных пластах указывает соответственно на равномерное всестороннее поступление исходных компонентов (сульфатов, железа) или на некоторое преимущество диффузии в горизонтальном направлении.

Отсутствие заметного уменьшения содержания серы в контактовых зонах конкреций, установленное по результатам микрозондирования, является фундаментальным вкладом в теорию конкрециеобразования. Действительно, становится очевидным, что источником серы были не органические компоненты торфяного вещества, а водная среда торфа. Из этого следует, что в глубинных частях залежей в процессе торфонакопления и во всей залежи после ее перекрытия породами кровли вследствие дегидратации вещества и ограниченной циркуляции водных растворов отсутствуют условия для образования и роста конкреций.

Заключительные стадии формирования конкреций могли заметно отличаться от начальных, например падением продукции сероводорода, концентрации железа и сульфатов. Это находило отражение в структурных и минералогических особенностях внешних зон конкреций: радиально-лучистом и концентрически-зональном строении, смене пирита марказитом, нечетком контакте с окружающей средой и пр.

Кристаллы сульфидов железа в угольном веществе

В массе угольного вещества, как правило, рассеяно большое количество кристаллов пирита (марказит автором не был отмечен), имеющих чаще всего форму довольно правильных октаэдров и пентагондодекаэдров, и всегда очень мелких — размеры в подавляющем большинстве случаев составляют единицы микрон.

Кристаллы пирита, как и все остальные формы, располагаются в угольном веществе послойно; степень их концентрации в в слоях может варьировать в широких пределах. Необходимо отметить, что ничтожные размеры отдельных кристалликов сохраняются и в тех случаях, когда они образуют концентрированные скопления, т. е. при очевидном избытке исходного вещества.

С этим интересно сопоставить следующие наблюдения. В некоторых (довольно редких) случаях при микроскопических наблюдениях можно обнаружить в угле небольшие полости, заполненные кварцем или карбонатами. В периферической зоне таких полостей встречаются кристаллы пирита размером от долей миллиметра до нескольких миллиметров с хорошо выраженным кубическим габитусом. Пластическая деформация компонентов угольного вещества вблизи этих кристаллов свидетельствует о том, что они образовались в торфяную стадию углеобразования, однако, по-видимому, в уже частично дегидратированном (возможно, погребенном) торфе. Таким образом, кристаллизация сульфидного геля, приведшая к образованию описанных выше микронных кристалликов, происходила в среде органического вещества, а относительно крупных — в заполненной минеральными соединениями полостях.

Описанные факты позволяют прийти к выводу, что различие размеров и форм кристаллов определяется влиянием органического вещества на процесс кристаллизации [90].

Условия роста и формы кристаллизации минералов в средах с органическим веществом изучены плохо.

Известно, что основным видом органических соединений торфяных залежей являются гуминовые кислоты. Можно предположить, что последние сорбируются на поверхности минералов в результате действия электростатических сил, величина которых находится в обратной зависимости от удельной поверхности минералов (т. е. тем больше, чем меньше величина кристалликов).

Фиксирование органических молекул на поверхности кристаллов прекращает процессы их роста на ранних стадиях, способствуя образованию мелкокристаллических скоплений. Наличие в окружающей среде растворенного органического вещества (сульфиды в органических компонентах угля) или его отсутствие (сульфиды в минеральной массе) является решающим обстоятельством, определяющим условия роста кристаллов. С этим выводом хорошо согласуется следующий давно известный, но, кажется, еще не комментированный специально, факт. Наиболее крупные и хорошо образованные кристаллы сульфидов встречаются не в угольных пластах, а в породных прослоях или вмещающих породах, которые, естественно, обеднены органикой по сравнению с угольным веществом.

Приведенные примеры позволяют лишь коснуться вопроса взаимодействия органического вещества и минералов в стадию диагенеза, подтверждая необходимость дальнейших исследований в этой области.

2. Сульфиды стадии эпигенеза (выделения сульфидов в трещинных полостях угольных пластов)

Заполнение пиритом типичных экзогенных трещин в угольных пластах встречается довольно редко. Чаще наблюдается пирит в эндогенных трещинах, локализованных внутри прослоев и линз витрена и гелифицированной основной массы (4 тип трещин по классификации И. И. Аммосова и И. В. Еремина [4]). Существует мнение, что основная масса эндогенных трещин в углях формируется на последних этапах метаморфизма [65, 161]. Наши исследования позволяют предположить, что заполнению пиритом подвергается лишь та, вероятно, незначительная часть эндогенных трещин, которая образуется на ранних стадиях диагенеза угольного вещества в связи с дегидратацией и начальным сокращением его объема. Это подтверждается наблюдаемыми во многих случаях следами пластических деформаций

микрокомпонентов вблизи трещин и выклиниванием последних при соприкосновении с микрокомпонентами, обладающими малой объемной усадкой (линзы фюзенизированных тканей, споры).

Механизм отложения сульфидов в экзогенных трещинах угольных пластов специально не изучался. Соответствующие процессы протекают, очевидно, на поздних этапах формирования угленосной толщи после формирования основных складчатых и разрывных структур.

Можно полагать, что сульфидная минерализация экзогенных трещин происходит по законам низкотемпературных гидротермальных процессов путем выпадения из растворов труднорастворимых сульфидов как продукта взаимодействия сероводорода с ионами двухвалентного железа. Известно постоянное присутствие сероводорода в составе природных газов угольных месторождений в концентрации от следов до десятых долей процента. Мигрируя по трещинам в составе водных растворов, сероводород вступает во взаимодействие с ионами металлов, формируя вторичную сульфидную минерализацию угольных пластов.

Приведенные в настоящей главе материалы должны быть оценены в двух аспектах.

Во-первых, они представляют систематическое изложение данных о морфологии сульфидных включений в углях, которые могут послужить основой для генетической классификации сульфидов железа, формирующихся в гипергенных условиях.

Во-вторых, показана эффективность изучения морфологии включений для познания тонких особенностей геохимии и биогеохимии процесса минералообразования.

Фрамбоидальные формы сульфидов, которым предшествовали коацерватные капли гидрата закиси железа, являются индикаторами физико-химических параметров среды диагенеза. Они хранят, кроме того, ценную информацию о составе органических соединений и могут стать важным объектом для исследований в области молекулярной палеонтологии.

Псевдоморфозы по разнообразным биологическим остаткам служат новыми моделями, позволяющими расширить представления о многообразии функций бактериального мира в геологических процессах.

Наконец, во всех случаях отчетлива ведущая роль бактериальной редукции сульфатов как основного фактора сульфидообразования и, следовательно, основного фактора накопления серы в углях.

Глава IV

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ СУЛЬФИДОВ ЖЕЛЕЗА И СЕРЫ В МИКРОКОМПОНЕНТАХ УГЛЕЙ

1. Содержание сульфидов в микрокомпонентах

Сульфиды желе́за (пирит, реже — марказит) являются основными серосодержащими минералами в угольных пластах. Авторы «Геолого-химической карты Донецкого бассейна» [32] описали распределение сульфидов в основных ингредиентах углей. Впоследствии работы, в которых бы специально с привлечением достаточного статистического материала рассматривались особенности концентрации сульфидов в микрокомпонентах, по-видимому, не проводились. Между тем подход к проблеме сернистости с этой точки зрения позволяет не только получить ценную информацию, касающуюся особенностей сульфидообразовательного процесса в торфяную стадию угольных пластов, но и лучше оценить вероятную сернистость продуктов обогащения углей при использовании петрографической методики определения их обогатимости.

Приведенные ниже данные получены путем петрографического изучения антрацитовых угольных пластов $i_2^{1-в}$, $i_3^{н}$, $i_3^{в}$ Шахтинско-Несветаевского угленосного района Донбасса [89]. В меньшем объеме, главным образом для проверки обоснованности распространения полученных выводов на угли более низких стадий метаморфизма, изучены пласты l_6, l_7 Луганского и пласт n_1 Красноармейского угленосных районов (марки «Г» и «Д» соответственно). Сульфиды железа в этих пластах представлены пиритом.

Метод петрографического изучения антрацитов, разработанный Л. И. Сарбеевой [160], А. И. Егоровым и М. Н. Егоровой [47], был совмещен в наших исследованиях с принципами подсчета содержания микрокомпонентов по ГОСТу 9416—60 [36]. Особенность примененной методики в соответствии с поставленной задачей заключалась в том, что наряду с определением среднего содержания пирита в образце фиксировалось его распределение по микрокомпонентам. Исследование антрацитовых

углей проводилось в аншлифах в отраженном поляризованном свете, каменных — в прозрачных шлифах с использованием проходящего и отраженного света (шлифы углей любезно предоставлены автору В. И. Узиюк и А. М. Лаптевой). Количество точек подсчета в зависимости от размера образцов колебалось от 150 до 200. Всего изучено более тысячи образцов.

Основные выводы, которые могут быть сделаны на основании анализа полученных данных, состоят в следующем.

Во всех изученных пластах большая часть пирита содержится в однородной основной массе. Второе место занимает ксиловитреновая и аттритовая основная масса или фюзен. Доля пирита, заключенного в слойках глинистого вещества, колеблется в очень широких пределах и иногда бывает весьма значительной. Выделения пирита в липоидных компонентах и структурных гелифицированных тканях (ксиловитрене, витрене) единичны.

Вывод о преимущественной приуроченности пирита к однородной основной массе представляется наиболее важным. Значение этого вывода усиливается тем, что однородная основная масса содержит не только большую часть всего пирита, но здесь создается его максимальная концентрация (в расчете на единицу объема).

Ознакомление с имеющимися углепетрографическими данными по другим бассейнам приводит к аналогичным выводам. Важно отметить, что изучение шлифов торфа из месторождений Рионской низменности показывает, что и здесь выделения пирита располагаются преимущественно в аттритовой и однородной основной массе. Таким образом, можно полагать, что описание особенности распределения пирита в микрокомпонентах углей представляют собой широко распространенную закономерность, формирующуюся на торфяной стадии углеобразования.

Поскольку накопление пирита в угольных пластах является результатом деятельности сульфатвосстанавливающих бактерий в древних торфяниках, то очевидно, что интенсивность пиритизации определяется особенностями микрокомпонентов как среды, в которой развивается бактериальный процесс. Разложенное в результате деятельности сапрофитных микроорганизмов растительное вещество торфа (основная масса) является более благоприятным субстратом для развития сульфатвосстанавливающих бактерий по сравнению с менее измененными и, следовательно, биохимически более устойчивыми структурными компонентами. Не менее важно и то, что основная масса, при прочих равных условиях, более насыщена сульфатами (исходными серосодержащими продуктами) и соединениями железа. В гли-

нистых слойках, заключенных в угольном веществе, и пропластках углистых аргиллитов относительно высокий окислительный потенциал, создающийся в результате подвижности среды (глина — терригенный минерал в угольных пластах), препятствует процессу сульфидообразования. Поэтому глинистые слойки в углях и углистые аргиллиты лишь в сравнительно редких случаях содержат горизонты интенсивной сульфидной минерализации.

Сульфиды железа в фюзенизированных тканях распространены весьма широко. Чаще всего они заполняют клеточные полости, реже пиритизации подвергаются стенки клеток. Процессы замещения фюзена сульфидами железа подробно рассмотрены автором в главе III.

При увеличении содержания фюзенизированных компонентов в углях концентрация в них пирита заметно возрастает. Это можно объяснить возрастающим вовлечением фюзенизированного вещества в процесс бактериальной переработки по мере относительного сокращения содержания в составе торфа легкоусвояемых соединений.

Замещение пиритом липоидных микрокомпонентов наблюдается чрезвычайно редко, что также вполне объясняется высокой биохимической устойчивостью этих тканей против разложения в торфяной залежи. В некоторых случаях при исследовании сульфидных конкреций было отмечено, что оболочки спор, совершенно не затронутые пиритизацией, находятся в сплошной массе пирита. Чаще других липоидных компонентов пиритизации подвергается кутикула, для микро- и макроспор более характерны выделения пирита во внутренней полости. По З. И. Танатар-Бараш [175], пирит и марказит замещают споры и семена в угольных пластах нижнего карбона Донецкого бассейна. Важно отметить, что пирит в липоидных микрокомпонентах часто наблюдается в тех случаях, когда последние в заметной степени разложены: утратили четкие внешние ограничения и внутреннюю структуру.

Р. Невес и Х. Солливан предполагают, что пирит в экзинах спор и пыльцы верхнепалеозойских углей и горючих сланцев Британии заполняет пустоты, образовавшиеся в результате микробиального распада [231].

А. И. Гинзбург [34], описывая включения пирита в водорослях из горючих сланцев, отмечает, что основная масса этого минерала сосредоточена в органо-минеральной основе или в скоплениях сильно разложенного органического вещества (коллоальгините и бесструктурном витрините).

Выделение сульфидов железа в смолах углей не обнаружено.

2. Содержание серы в микрокомпонентах

Наиболее достоверными можно считать результаты определения сернистости фюзена, поскольку этот компонент часто образует достаточно крупные включения, легко извлекаемые из угольного вещества. Менее надежно выделение витренов, требующее тщательного микроскопического контроля.

Имеется значительное количество разрозненных данных, позволяющих с большей или меньшей степенью надежности судить о сернистости основных компонентов углей.

По Л. Л. Нестеренко [136, 137], содержание серы в витрене донецких углей равно 0,93, фюзене—1,59, экзинах спор—1,20%.

Ю. А. Жемчужников и А. И. Гинзбург [55] следующим образом характеризуют сернистость микрокомпонентов: группа витрена — 1,0%, фюзена — 1,15%, споровый концентрат — 1,16%.

Н. П. Гвоздева указывает следующие содержания серы в микрокомпонентах углей Подмосковного бассейна [27]: фюзен—2,8%, витрен—3,5, кутикула—2,9, споры—6,7, водоросли—3,4%.

Достаточно отчетливое в ряде случаев разделение гелифицированных компонентов в составе углей на паренхиму и ксилему позволяет оценить сернистость анатомически различного углеобразующего органического вещества. По результатам анализов юрских бурых углей Майкюбеньского бассейна можно прийти к выводу о несколько большем содержании серы в углях, образовавшихся из ксилемы (древесины). Однако в другом случае (третичные бурые угли Хабаровского месторождения) подобная закономерность не обнаруживается [18].

Довольно многочисленны данные о сере коровых (субериновых) тканей. Ю. А. Жемчужников, характеризуя китайские лопиниты, указывает на содержание серы в них до 2,06% [53]. Новые данные о лопинитах имеются в работе Т. А. Кухаренко [120]. Коровые ткани в исследованных ею углях составляют 17,0—65,0%, сера — 0,48—11,72%. В обогащенных корой и пробкой углях Алакульского месторождения Казахстана сера составляет 0,56—0,94% [135]. Угли некоторых месторождений Иркутского бассейна, состоящие почти нацело из пробковых тканей, содержат до 15% серы [155]. Концентрация серы в витренизированных коровых тканях из угольных пластов Донбасса, по определениям В. И. Узюка [184], составила 2,0 и 0,8% при средней сернистости угля 1,1%.

Автором проведено определение содержания серы в углефицированных фрагментах коровых тканей нескольких видов лепидодендрона, заключенных в толще аргиллитов, залегающих в кровле пласта $i_3^н$ (Каменско-Гундоровский угленосный рай-

он). Угольное вещество извлекалось вручную. В большинстве проб установлена низкая сернистость (менее процента). В то же время наличие нескольких образцов с повышенным содержанием серы свидетельствует о возможности ее концентрации в коровых тканях при благоприятных геохимических условиях.

Барзасский липтобиолит, состоящий в основной массе из кутикулярных стеблевых тканей девонских псилофитов, имеет в разных пробах варьирующую сернистость от 0,73 до 3,84% [53]. По исследованиям З. В. Ергольской [50], сернистость классической барзасской «рогожки» колеблется в пределах 0,3—0,4%.

В микроспоровых липтобиолитах Подмосковного бассейна с количеством микроспор 72,0 и 62,0% содержится 2,0 и 6,7% серы соответственно. Липтобиолит с содержанием кутикулы 60,0 и 49,0% имеет сернистость 1,61 и 3,70% [10]. Н. П. Гвоздева [27] приводит следующие средние данные для споровых и кутикуловых липтобиолитов Подмосковного бассейна. Первые: сера общая — 6,70%, сера пиритная — 1,34%, сера сульфатная — 0,15%, сера органическая — 5,21%, вторые (соответственно) 2,92; 0,0; 1,31; 1,61%.

Содержание серы в смоле угольных пластов изучено Р. А. Венером [19]. В третичных бурых углях Артемовского месторождения Угловского бассейна, где смола встречается в виде довольно крупных округлых тел от 0,5—1,0 до 20,0—30,0 мм, содержание серы составляет в трех пробах 0,32; 1,22 и 2,44%. В других типах смол, указывает Р. А. Венер, сернистость не превышает долей процента. Исключение составляют смолы типа тринкерита с концентрацией серы в некоторых образцах 4,0—5,0%. По Ю. А. Жемчужникову [53], в рабдописсите Верхнесуйфунского бассейна — 0,15% серы. Смоляной липтобиолит Ткибульского месторождения имеет сернистость от 1,1 до 2,7% [8].

Существует мнение, что высокое содержание серы связано с восстановительными условиями превращения ископаемых смол [19]. Интересно отметить, что содержание серы в янтаре Прибалтийских месторождений колеблется от 0,10 до 0,55% [157].

Содержание серы в водорослях, судя по имеющимся литературным материалам, изменяется в широких пределах. Сернистость марагунита равна 1,23% [53]. Средние данные для богхедов Подмосковного бассейна: общая сера — 3,44%, сера пиритная — 0,51, сера сульфатная — 0,23, сера органическая — 2,70% [27]. В пяти пробах подмосковных богхедов с суммарным содержанием водорослей и сапропелевой основной массы 93,0; 91,0; 78,1; 82,4; 92,6% содержание серы составило соответственно: 2,8; 3,1; 5,8; 6,6; 2,6% [10].

Сернистость гагатов изучена слабо. В образцах Бешуйского

месторождения установлено 1,1—1,34% серы [53]. В гагатах Ткибульского района 0,4 — 0,9% [8].

Новые возможности для выяснения особенностей распределения серы в микрокомпонентах открываются при использовании рентгеноспектрального микроанализа, позволяющего установить концентрацию элемента в зонах диаметром около 2 мк.

Автором исследовано два образца. Первый — прозрачный шлиф угля марки «Г». Протяженность линии зондирования около 1 мм, расстояние между точками зондирования 20 мк. Содержание серы в микрокомпонентах колеблется от 1,9 до 5,0%, преобладающая часть измерений заключена в интервале от 2,0 до 3,0%. Несмотря на значительный разброс результатов измерений в отдельных точках, достаточно надежно устанавливается следующее.

1. Из структурных гелифицированных тканей минимальную концентрацию серы имеет фрагмент витрена с клеточным строением древесины, максимальную — линза ксиловитрена с реликтами клеток паренхимной формы.

2. Наибольшее варьирование содержания серы и максимумы концентрации характерны для участков основной массы, которая состоит из обрывков сильно разложенных гелифицированных тканей и однородного гелифицированного вещества (коллинита). Большая часть максимумов в пределах слойков основной массы приходится на участки однородного гелифицированного вещества.

3. Липоидные компоненты (споры, кутикула) и фюзен отмечаются минимумами содержания по сравнению с окружающим угольным веществом.

Заметим, что поскольку на участке зондирования нет видимых сульфидных включений, полученные результаты, по-видимому, характеризуют распределение органической серы.

Второй образец-аншлиф угля марки «К»; линия зондирования длиной в 1 мм. Содержание серы в органической массе колеблется от 1,0 до 2,0%. На фоне весьма слабого варьирования в гелифицированном веществе (телините) заметны отчетливые минимумы серы в семифюзенизированных тканях. Как указывалось выше, в контактовых зонах сульфидных включений (фрамбоидов) закономерных изменений содержания серы не наблюдается.

Общим для двух образцов является очень слабое варьирование концентрации железа в органическом веществе угля, практически не зависящее от его состава.

В заключение необходимо остановиться на связи между концентрацией пирита и типами углей по восстановленности.

После выделения по ряду признаков более и менее восстановленных углей в Донбассе было высказано предположение [159], что для восстановленных типов характерна более высокая сернистость. Позднее Л. И. Боголюбова [16] установила относительную обогащенность пиритом углей первого генетического типа, являющегося петрографическим аналогом восстановленных углей. Накопление подобного рода фактов привело к тому, что в некоторых работах содержание пирита (или серы) стало использоваться в качестве самостоятельного аргумента при установлении степени восстановленности. В необоснованности этой точки зрения убеждают прежде всего довольно частые случаи высокой степени пиритизации и высокой сернистости маловосстановленных и переходных типов углей. По данным В. И. Узюка [186], например, максимальное содержание серы (6,6%) в пласте l_1 установлено в пачке, сложенной переходным типом угля («б»)* в то время, как тип «бв» в этом же разрезе содержит всего 3,0% серы. В другом пункте опробования содержание серы в типе «вв» составляет 5,0%, в типе «в» — 5,5%. Л. И. Сарбеева [162] отмечает, что большое количество дисперсного пирита встречается и в маловосстановленных углях.

Отсутствие прямой связи между комплексом признаков, определяющих степень восстановленности, и содержанием серы становится особенно наглядным при анализе соответствующих данных по другим угольным бассейнам. Е. С. Корженевская и А. Б. Алексеева [114], изучив угли Алдано-Чульманского района Южно-Якутского угленосного бассейна, установили, что они по ряду основных показателей являются еще более восстановленными, чем восстановленные угли Донбасса. Между тем содержание серы в этих углях составляет около 0,5%. Весьма показательны в этом отношении также некоторые угли Днепровского бассейна, где максимальная степень восстановленности («вв») ассоциирует с низким содержанием серы [14].

В целом повышенная сернистость восстановленных углей Донецкого бассейна свидетельствует о том, что здесь комплекс условий, ведущих к формированию восстановленных типов, обычно (но не всегда) сочетался с наиболее благоприятной обстановкой для поступления сульфатов в торфяную залежь и последующего сульфидообразования. В свою очередь, сероводород, продукт биогенной сульфатредукции, вероятно, оказывал дополнительное восстанавливающее влияние на органическое вещество торфяной залежи. Слабая сульфатредукция не исключала возможности формирования восстановленных углей.

Основные выводы, которые могут быть сделаны на основании анализа приведенного фактического материала, состоят в том, что ни один из компонентов угольного вещества не обладает какой-либо постоянной (высокой или низкой) сернистостью. В условиях различных угольных бассейнов и пластов одни и те же микрокомпоненты могут иметь совершенно различное содержание серы, зависящее от среды роста растений — торфообразователей и, в еще большей степени, от условий преобразования органического вещества в торфяных залежах. На фоне широкого варьирования серы микрокомпонентов особенно рельефно выступает постоянная относительная обогащенность серы и сульфидами наиболее разложенного гелифицированного органического вещества. Этот факт, как показано, служит еще одним независимым подтверждением концепции биогенного происхождения серы в угольных пластах.

* В Донецком бассейне приняты следующие обозначения типов углей по восстановленности: «а» — маловосстановленные; «аб» — переходные, близкие к восстановленным; «б» — переходные; «бв» — переходные, близкие к восстановленным; «в» — восстановленные; «вв» — высоко восстановленные.

Глава V

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ СУЛЬФИДОВ ЖЕЛЕЗА И СЕРЫ В РАЗРЕЗАХ УГОЛЬНЫХ ПЛАСТОВ

Уже при поверхностном знакомстве с данными дифференциального опробования обнаруживается неравномерное распределение серы в разрезах угольных пластов. Эта неравномерность в первом приближении воспринимается как различная сернистость отдельных пачек, различающихся по петрографическим признакам, структуре, или просто разделенных породными прослоями. Более детальное изучение приводит к выводу о сложном изменении сернистости даже в пределах внешне однородного угля.

1. Некоторые закономерности варьирования содержаний сульфидов железа и серы в разрезе пластов

Неравномерное распределение сульфидов легко обнаруживается в форме их преимущественной концентрации в отдельных слойках мощностью от десятых долей миллиметра до нескольких сантиметров. Расположение таких слойков всегда согласно с напластованием.

Как было показано выше, содержание сульфидов определенным образом контролируется петрографическим составом. Напомним, что обычно они ассоциируют с однородным гелифицированным веществом или аттритовой основной массой. Однако часто слои угля одинакового петрографического состава, расположенные на миллиметровых расстояних друг от друга, сульфидизированны в совершенно различной степени, свидетельствуя тем самым о тонкой геохимической неоднородности среды. Очень тонкое послойное обогащение угольного вещества пиритом обнаруживается при рентгенографическом изучении [31].

Послойная сульфидная минерализация изучена автором во многих угольных пластах Донецкого бассейна.

Распределение сульфидов в разрезах весьма изменчиво. Другое важное свойство послойной сульфидной минерализации заключается в том, что отдельные прослои, обогащенные сульфидами, иногда протягиваются на большие площади, сохраняя мощность и положение в пласте. Ранее на выдержанность подобных прослоев обратили внимание Г. Эшли и В. Нейхауз, обнаружив, что в угольных пластах Пенсильванского бассейна одни и те же горизонты, обильно насыщенные сульфидами, встречены на полях шахт, находящихся на расстоянии многих миль друг от друга [199, 232]. Выдержанная послойная пиритизация углей в Донбассе отмечена В. А. Банковским [12]. С другой стороны, имеется много случаев, когда даже сравнительно мощные горизонты пиритизации выклиниваются на расстоянии метров или десятков сантиметров.

Рассмотрим в качестве примера пласт $i^{в}_{3}$ в Шахтинско-Несветаевском районе Донецкого бассейна (рис. 14).

В восточной части профиля (разрезы 248-249) пласт в нижней пачке содержит 3 слоя пиритизации и в их числе слой с конкрециями. Кроме этих слоев, имеющих значительную пространственную протяженность, в разрезе пласта отмечено еще два локальных, заключенных в углистых аргиллитах. Количество слоев и интенсивность их сульфидной минерализации уменьшается в западном и менее отчетливо — в восточном направлениях (разрезы 247-241 и 250) параллельно с уменьшением содержания в пласте золы, CaO, суммы редких элементов и изменениями петрографического состава. Подобный комплекс изменений свидетельствует, как будет показано ниже, о переходе на более возвышенные участки рельефа торфяного массива.

Неравномерная сернистость угольных пластов может быть установлена не только путем подсчета содержания сульфидов в отдельных узких интервалах разреза (образцах), но и на основании данных о содержании общей серы, получаемых при дифференциальном опробовании [10, 39].

Рассмотрим несколько примеров неравномерного распределения серы в разрезе угольных пластов Донбасса. Раздельно опробованные пачки выделены по характерным признакам макроскопического строения или по ограничивающим их породным прослоям. Кроме результатов определения общей серы приводятся также данные по разновидностям, которые будут использованы в дальнейшем.

Результаты дифференциального опробования 12 разрезов пласта i^{1}_{3} на территории Каменско-Гундоровской синклинали приведены в таблице 2. Если не принимать во внимание данные по контактам пласта с вмещающими породами (это условие сохраняется и для всех остальных случаев), то можно отметить,

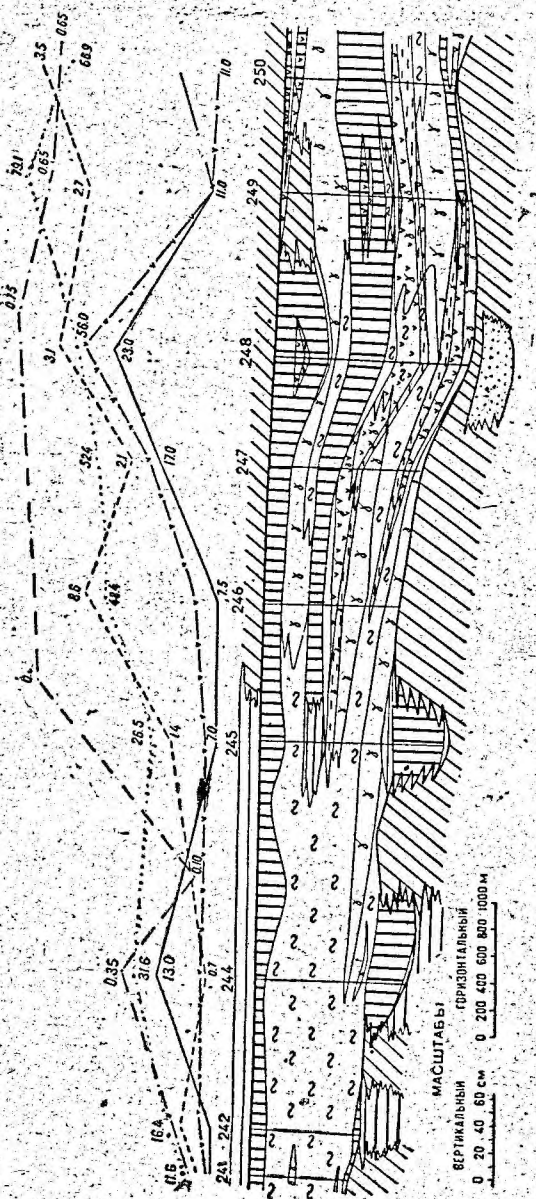


Рис. 14. Изменение морфологии и состава угольного пласта $i_3^в$ в Шахтинско-Несветаевском районе Донецкого бассейна в зависимости от рельефа древнего торфяного массива:
1 — клареновые угли с однородным гелифицированным веществом; *2* — клареновые угли с ксиловитреновым гелифицированным веществом; *3* — аргиллит; *4* — алевролит; *5* — песчаник; *6* — углистый аргиллит; *7* — горизонт с конкрециями пирита; *8* — содержание пирита 5—10%; *9* — зольность угля, %; *10* — содержание серы, %; *11* — содержание CaO, %; *12* — содержание микроэлементов, %; *13* — коэффициент разложения гелифицированного вещества, %

что верхняя пачка является наименее сернистой в пласте. Вниз по разрезу содержание серы постепенно увеличивается.

Аналогичный тип распределения серы (табл. 2) имеет в этом районе пласт $k_2^в$ (20 разрезов), а также пласты i_2^1 (I разрез).

Пласт $i_2^{1-в}$ (Шахтинско-Несветаевская синклиналь) характеризуется двумя группами разрезов: одна группа расположена в зоне, где пласт состоит из трех пачек (4 разреза), другая — из двух (3 разреза). Нетрудно видеть, что распределение серы в обеих морфологических зонах одинаково (табл. 3).

Таблица 2

Положение проб в пласте	Содержание серы, %			
	общей	сульфидной	органической	сульфатной
Пласт i_3^1				
Контакт с кровлей	5,8	4,9	0,8	0,1
Верхняя пачка	1,9	1,2	0,7	0,02
Средняя пачка	2,4	1,2	1,1	0,1
Нижняя пачка	2,9	1,8	0,9	0,2
Контакт с почвой	2,6	1,8	0,7	0,1
Пласт $k_2^в$				
Контакт с кровлей	5,7	3,9	1,6	0,3
Верхняя пачка	4,3	2,2	1,9	0,4
Нижняя пачка	5,3	2,6	1,9	0,8
Контакт с почвой	4,8	3,1	1,6	0,2
Пласт i_2^1				
Контакт с кровлей	1,7	0,9	0,7	0,1
Верхняя пачка	1,5	0,7	0,7	0,05
Средняя пачка	2,3	1,4	0,8	0,2
Нижняя пачка	3,6	2,4	1,0	0,2
Контакт с почвой	1,9	1,0	0,8	0,1

Таблица 3

Положение проб в пласте	Содержание серы, %			
	общей	сульфидной	органической	сульфатной
Пласт состоит из двух пачек				
Контакт с кровлей	1,21	0,92	0,27	0,02
Верхняя пачка	1,20	0,20	0,38	0,02
Нижняя пачка	2,40	1,50	0,83	0,07
Контакт с почвой	0,60	0,30	0,27	0,03
Пласт состоит из трех пачек				
Контакт с кровлей	0,66	0,43	0,20	0,03
Верхняя пачка	2,10	1,62	0,40	0,08
Средняя пачка	2,50	1,66	0,70	0,14
Нижняя пачка	3,60	3,00	0,50	0,10
Контакт с почвой	0,39	0,10	0,27	0,02

Сходное распределение серы в разных морфологических зонах можно проследить на примере пласта $i_3^в$ в том же районе по 10 дифференциально опробованным разрезам (табл. 4).

Таблица 4

Положение проб в пласте	Содержание серы, %			
	общей	сульфидной	органической	сульфатной
Пласт состоит из двух пачек				
Контакт с кровлей	0,60	0,17	0,09	0,10
Верхняя пачка	1,61	1,10	0,49	0,07
Нижняя пачка	2,20	1,84	0,58	0,06
Контакт с почвой	3,80	3,04	0,76	0,05
Пласт состоит из трех пачек				
Контакт с кровлей	1,84	1,20	0,58	0,06
Верхняя пачка	2,50	1,80	0,62	0,03
Средняя пачка	2,70	1,68	0,98	0,04
Нижняя пачка	2,90	2,23	0,60	0,08
Контакт с почвой	1,63	0,80	0,79	0,04

В том и другом случаях при различных концентрациях серы в выделенных морфологических зонах остается отчетливой основная тенденция: уменьшение сернистости от почвы к кровле пласта.

Приведенные выше примеры представляют один из наиболее распространенных типов распределения серы в пластах донецких углей: уменьшение концентрации от почвы к кровле.

Другой тип распределения представлен в пласте k_2^h на площади Каменско-Гундоровской синклинали (24 разреза). Неравномерная сернистость позволяет выделить в этом пласте зону высокосернистых (более 3,5%) и среднесернистых углей (табл. 5).

Таблица 5

Положение проб в пласте	Содержание серы, %			
	общей	сульфидной	органической	сульфатной
Участки многосернистых углей				
Контакт с кровлей	7,5	6,1	1,3	0,1
Верхняя пачка	5,7	4,4	1,2	0,1
Нижняя пачка	3,4	2,5	0,7	0,08
Контакт с почвой	3,4	2,7	0,6	0,1
Участки среднесернистых углей				
Контакт с кровлей	2,6	1,5	0,8	0,3
Верхняя пачка	2,4	1,4	0,8	0,1
Нижняя пачка	2,1	1,2	0,7	0,2
Контакт с почвой	2,9	1,8	0,9	0,3

Сравнение данных таблицы приводит к выводу, что как в зоне многосернистых, так и среднесернистых углей отчетливо проявляется одна и та же тенденция: увеличение содержания серы в направлении от нижней пачки к верхней с достижением максимальных концентраций в зоне контакта пласта с породами кровли.

Нарастающее содержание серы от почвы к кровле установлено в пласте $i_3^н$ по 29 разрезам в Шахтинско-Несветаевской синклинали (табл. 6).

Таблица 6

Положение проб в пласте	Содержание серы, %			
	общей	сульфидной	органической	сульфатной
Контакт с кровлей	2,27	1,73	0,49	0,05
Верхняя пачка	1,71	1,12	0,56	0,03
Нижняя пачка	1,50	1,00	0,47	0,03
Контакт с почвой	0,64	0,25	0,38	0,01

Максимум концентрации в пласте $i_3^н$ достигается в верхней пачке, контакт с кровлей еще более обогащен серой.

Постепенное увеличение содержания серы по разрезу от почвы к кровле характерно для пласта k_2^1. Этот пласт в восточной части Шахтинско-Несветаевской синклинали расщепляется на два пласта — $k_2^{1-в}$ и $k_2^{1-в}$. Интересно, что если рассматривать расщепленные пласты совместно, то легко обнаружить, что распределение серы будет подчинено той же закономерности (табл. 7). Пласты k_2^1, $k_2^{1-н}$, $k_2^{1-в}$ изучены в 26 разрезах.

Таблица 7

Положение проб в пласте	Содержание серы, %			
	общей	сульфидной	органической	сульфатной
Пласт k_2^1				
Контакт с кровлей	5,70	3,90	1,00	0,80
Верхняя пачка	3,10	1,91	0,82	0,37
Нижняя пачка	2,16	1,36	0,58	0,22
Контакт с почвой	1,53	0,69	0,60	0,24
Пласт $k_2^{1-н}$				
	1,12	0,43	0,51	0,18
Пласт $k_2^{1-в}$				
	3,40	1,62	0,50	0,28

Таблица 8

Положение проб в пласте	Содержание общей серы, %
Контакт с кровлей	1,2
Верхняя часть	1,9
Средняя часть	1,5
Нижняя часть	1,8
Контакт с почвой	1,3

Третий тип распределения серы является, по-видимому, весьма редким для Донбасса. Речь идет о равномерной, практически почти неизменяющейся сернистости в разрезе. Примером такого рода является пласт i_3 Каменско-Гундовской синклинали (табл. 8).

Итак, фактический материал свидетельствует о наличии двух преобладающих типов изменения сернистости в разрезе пластов: первый включает разрезы или их части, в которых сернистость в стратиграфической последовательности уменьшается, во втором — увеличивается. Ниже выделенным типам дается более подробная характеристика.

Регрессивный тип распределения серы характеризуется, как указывалось, уменьшением содержания серы в стратиграфическом разрезе. Он возникает в результате естественной смены низинного типа торфонакопления верховым. В геологических терминах этому соответствует обстановка, когда скорость наращивания биомассы превышает скорость тектонического погружения местности. В результате новые слои торфа откладываются на все более высоких абсолютных отметках, т. е. торфонакопление с большей или меньшей скоростью смещается к верховому типу. Именно это принципиально важное обстоятельство позволяет назвать данный тип торфонакопления и соответствующее ему распределение серы регрессивным. Регрессивный тип сернистости в том варианте, который сейчас охарактеризован, проявляется не только в уменьшении содержания серы, но также в уменьшении зольности.

Регрессивное распределение может быть также следствием опреснения питающих торфяник вод. В этом случае уменьшение содержания серы в разрезе пласта не сопровождается уменьшением зольности и вообще зольность и сера количественно не связаны.

Из сказанного ясно, что регрессивный тип сернистости угольных пластов может возникать в различных палеогеографических обстановках, общим для которых является уменьшение поступления сульфатов в торфяной массив и вследствие этого — уменьшение сернистости в стратиграфическом разрезе пласта.

Трансгрессивный тип распределения серы характеризуется увеличением содержания серы в разрезе пласта. Он возникает

в тех случаях, когда темп тектонического опускания постепенно возрастает по сравнению со скоростью накопления биомассы. При таких обстоятельствах происходит эволюция в сторону все большей проточности и увеличения зольности угольного вещества. В конечном итоге подобное развитие обстановки может привести к смене торфонакопления терригенной седиментацией.

Увеличение содержания серы в разрезе может быть следствием усиленного морского влияния на торфяник при наступлении моря, осолонения прилегающей к торфяному массиву лагуны и других причин. В этом случае закономерного изменения зольности в разрезе не наблюдается.

Таким образом, трансгрессивный тип распределения серы в разрезе угольных пластов, так же как и регрессивный, возникает при различных геологических условиях, общим для которых является увеличение концентрации сульфатов в торфяных водах в процессе наращивания мощности.

Имеющийся в распоряжении автора фактический материал, который не может быть полностью приведен из-за ограниченности объема работы, показывает в большинстве случаев широкое варьирование типов сернистости по площади распространения пластов и в их стратиграфических разрезах. В этом обстоятельстве находит отражение пространственная и временная изменчивость условий торфонакопления. Имеется большое количество различных признаков, позволяющих судить об изменении условий древнего торфонакопления, например, варьирование мощности и морфологии пласта, числа и состава породных прослоев, петрографического строения, качества, литофаций пород кровли и почвы (см. главу VI). В большинстве случаев этим изменениям соответствует также варьирование сернистости. В то же время на распределение серы в разрезе пластов влияют и такие изменения физико-химических условий торфонакопления или химического состава торфяных вод, которые практически не отражаются на внешних признаках угольного пласта. В этих случаях изменение типа распределения серы наблюдается на фоне выдержанного строения и состава. Иными словами, варьирование сернистости (и следовательно, тип распределения) является более чувствительной реакцией на обстановку формирования торфяного массива, чем упомянутые выше традиционно применяемые критерии.

Таким образом, анализ распределения серы в разрезе угольных пластов дает еще один повод подчеркнуть важную роль этого элемента как индикатора геохимической обстановки среды древнего торфонакопления.

Обсудим некоторые методические стороны выделения типов распределения серы. Очевидно, с этой целью могут быть использованы два вида исходной информации: данные по распределению сульфидов железа, полученные при петрографических исследованиях, и результаты дифференциального опробования угольных пластов.

Выяснение типа распределения по содержанию сульфидов, на первый взгляд, предпочтительнее, поскольку позволяет проследить (при качественном отборе образцов) процесс изменения сернистости в деталях. Кроме того, сульфиды, являясь непосредственным результатом биогенной сульфатредукции, служат наиболее чувствительным индикатором концентрации сульфатов в торфяных водах. Однако подсчеты содержания сульфидов петрографическим методом весьма трудоемки и выполняются в небольшом объеме. Поэтому подобного рода данные могут иметь только вспомогательное значение.

Возможность использования результатов дифференциального опробования угольных пластов в том виде, в котором оно обычно проводится в практической деятельности геолого-разведочных и эксплуатационных организаций, может вызвать сомнение. Известно, что в таких случаях раздельному опробованию подвергаются пачки пласта между породными прослоями или отчетливо различающиеся по макроскопическим признакам (блестящий, матовый, плотный, рыхлый уголь и прочее). Выделенные таким образом горизонты угольного пласта в условиях Донбасса имеют обычно мощность нескольких десятков сантиметров. Между тем более дробное расчленение разрезов (например, путем подсчета содержания пирита в образцах), как было показано выше, вскрывает весьма интенсивную изменчивость даже между сантиметровыми слойками. Возникает естественный вопрос: допустимо ли в таком случае усреднение величины сернистости в пределах относительно мощных интервалов, которое неизбежно происходит при принятой системе дифференциального опробования? По мнению автора, на этот вопрос можно ответить положительно. Подобная обобщенная характеристика слоев и пластов по литологическим, фациальным или геохимическим типам давно принята в литологии и не вызывает сомнений, поскольку ясно, насколько трудно определить предел детализации. Известно, что внимательное изучение отдельного образца породы или угля всегда вскрывает тонкие неоднородности их состава, а микроскоп позволяет видеть различия внутри внешне совершенно однородных участков.

Типизация угольных пластов по результатам их дифференциального опробования, бесспорно, упрощает картину изменчивости условий торфонакопления. Однако одновременно она позволяет выделить наиболее общие тенденции развития этого процесса, которые могли быть менее наглядны при более дробном расчленении разреза угольного пласта. Наконец, важнейшее обстоятельство, которым нельзя пренебрегать, не поступившись огромной массой фактических материалов, заключается в том, что практически все дифференциальное опробование проводится именно тем способом, который характеризовался выше. Никакие новые усилия отдельных исследователей или целых коллективов не могут заменить эти обширные данные, накопленные в течение нескольких десятилетий.

Оценим коротко распределение разновидностей серы в разрезах угольных пластов.

Связь между общей серой и серой сульфидной, определяемая в аналитической форме уравнением А. З. Юровского [195] позволяет ожидать, что эти величины будут связаны в разрезах довольно прочной положительной корреляционной связью. В справедливости этого предположения нетрудно убедиться путем просмотра данных, приведенных в таблицах 2—8. По соображениям, изложенным выше, сульфидная сера является более предпочтительным критерием для оценки условий торфонакопления, чем сера общая. Однако анализ серы по разновидностям, как известно, производится в сравнительно редких случаях и, таким образом, данные о содержании сульфидной серы обычно немногочисленны. Это обстоятельство ограничивает возможности их использования.

Рассмотрим особенности распределения в пластах органической серы. Прямая зависимость между содержанием общей серы и органической [195] вполне определяет параллельное изменение их концентрации в разрезах пластов. Эта связь имеет, как было показано, статистический характер. Если просмотреть достаточно большое количество результатов анализов разновидностей серы по разрезам, сравнивая при этом серу общую и серу органическую, то легко обнаружить, что довольно часто большему содержанию общей серы в сравниваемых пробах не соответствует большее содержание органической. Кроме того, пределы колебания концентраций органической серы всегда более узки, чем серы общей и сульфидной.

Относительно слабое варьирование и обычно ограниченное число определений препятствует использованию органической серы при фациальных реконструкциях.

2. Распределение серы в контактах пластов с вмещающими породами

Сложное распределение серы в разрезах угольных пластов выявляется также при анализе результатов опробования контактов с вмещающими породами. Соответствующие данные, полученные путем отбора проб из контактовых (1—2 см) зон пласта, приведены в таблицах 2—8.

Если произвести сравнение контактов пласта с почвой и кровлей, использовав с этой целью средние данные, приведенные в таблицах, то можно установить, что у кровли концентрация серы в большинстве случаев более высокая. Этот факт находит наиболее простое объяснение в том, что почва пласта слагается континентальными осадками с характерной для них обедненностью сульфатами по сравнению с осадками кровли, являющимися часто прибрежно-морскими образованиями.

Просмотр большого фактического материала по различным пластам и районам Донецкого бассейна позволяет прийти к выводу, что характер сернистости контактной зоны пласта с кровлей выдерживается на больших площадях и, вероятно, является не менее устойчивой характеристкой, чем тип сернистости.

К важным выводам приводит факт в общем далеко не повсеместного и, как правило, незначительного обогащения серой контактов пластов с подстилающими породами. Из этого следует, в частности, что концентрация серы в нижнем контакте пласта определяется особенностями условий торфонакопления на начальных стадиях, а не позднейшей циркуляцией грунтовых вод в зоне контакта, которая, как это полагают некоторые исследователи, могла поддерживать и возобновлять бактериальную редукцию сульфатов на протяжении всего времени формирования торфяного пласта. Нетрудно понять, что если бы подобные процессы в самом деле имели широкое распространение, то повышенная сернистость контактов с почвой стала бы обычным явлением.

Возможность существенного вторичного обогащения серой нижнего контакта пласта отвергается автором не в принципе, а лишь для конкретных условий изученных пластов, в почве которых залегают слабо проницаемые породы (аргиллиты, алевролиты). При наличии в почве песчаников, вероятно, возможно длительное подпитывание нижних частей пластов минерализованными грунтовыми водами. Это совершенно бесспорно подтверждается, например, геологической ситуацией месторождения Кемери, которая была охарактеризована выше. Однако в донецких угольных пластах подобного явления автором не отмечено. В подтверждение приведем пласт k_2^n (Каменско-Гундоровский геолого-промышленный район), почва которого сложена песчаниками, алевролитами и аргиллитами. Сравнение сернистости контактов пласта с почвой различных литологических типов не обнаруживает заметных различий.

Обогащенность контактов естественно объяснить особыми условиями водно-минерального питания торфяной залежи в период перехода от терригенной седиментации к торфонакоплению (контакт с почвой) и от торфонакопления к осадкообразованию (контакт с кровлей), когда в залежь поступает значительно большее количество взвешенного и химически растворенного минерального материала, в том числе и сульфатов. Аналогичным образом объясняется не только повышенная сернистость контактов угольных пластов, но и их относительно высокая зольность, а также обогащенность редкими и рассеянными элементами.

Особый режим сульфидообразования в приконтактовых зонах пласта подтверждается результатами исследования изотопного состава серы в зависимости от положения проб в разрезе, как это установлено автором на примере пласта k_2^n[23] (табл. 9).

Таблица 9

Положение проб в пласте	δS^{34}		
	от	до	среднее
Контакт пласта с кровлей	—15,4	—3,1	— 7,3
Среднее по пласту	— 5,8	+2,2	— 4,0
Контакт пласта с почвой	—18,2	—3,6	—10,5

Из таблицы следует, что изотопный состав серы контактовых зон имеет существенный разброс от —3,1 до —18,2‰. Средний изотопный состав серы угольного пласта заметно сдвинут в сторону относительного утяжеления по сравнению с контактами. Это обстоятельство, видимо, объясняется избыточным количеством сульфатов при формировании контактовых зон.

Естественно, кроме того, что зоны контакта могут быть объектом достаточно интенсивной вторичной инфильтрационной минерализации при отложении пород кровли, чему способствует обычно повышенное содержание минеральных компонентов, делающее торфяное вещество более проницаемым.

Показательным в отношении обогащения серой контактов является упоминавшийся выше пласт k_2^n. Как указывалось, в кровле пласта залегает известняк, местами замещенный (размытый) песчаником. По некоторым данным этот песчаник относит-

ся к фации подводных русел. Для участков размыва известняка характерна высокая концентрация пирита в контакте пласта с кровлей — в среднем 11,7%, в то время как на участках с неразмытым известняком концентрация пирита составляет 7,5% [82]. Общий характер геологической ситуации позволяет заключить, что при размыве известняковой кровли вследствие дополнительного поступления сульфатов в узкую поверхностную зону пласта произошло возобновление или усиление процесса редукции сульфатов и вторичное обогащение контакта пласта с кровлей.

Аналогичный факт, иллюстрирующий возможность вторичного обогащения сульфидами контактовой зоны угольных пластов, приводят А. Эдвардс и Г. Бейкер [212].

В угольной геологии изучению контактовых (переходных) зон уделено совершенно недостаточное внимание. Между тем здесь хранится ценная информация об особенностях перераспределения компонентов при диагенезе и дегидрации угольного вещества, а также, вероятно, о фациальном происхождении подстилающих и перекрывающих пород.

3. Неравномерное распределение серы в разрезе угольных пластов — отражение эволюции условий торфонакопления

Особенности палеогеографической ситуации карбонового торфонакопления в Донецком бассейне дают основание заключить, что неравномерное распределение серы в разрезах угольных пластов так же, как и неравномерное распределение сульфидов, является следствием изменяющегося влияния сульфатсодержащих морских вод на торфяной пласт в процессе его роста.

Огромный и во многих отношениях классический опыт изучения угленосных отложений Донбасса позволяет видеть конечной причиной неравномерного распределения серы колебательные движения земной коры. Таким образом, эта неравномерность имеет то же происхождение, что литологическая и фациальная изменчивость угленосных отложений в целом.

Если это так, то, несомненно, речь может идти о колебательных движениях весьма малой амплитуды, не изменяющих типа седиментации (в данном случае накопление органического вещества и торфообразования), а приводящих лишь к тонкой эволюции геохимической обстановки.

Нельзя исключить также предположения о возникновении изменчивости под влиянием различных нетектонических процессов: варьирование режима речного стока, опреснение или осолонение прибрежных лагун и прочее.

Во внутриконтинентальных бассейнах с высокосернистыми углями те же обстоятельства вызывали усиление или ослабление размыва серосодержащих пород в области минерального питания торфяных массивов и соответствующее изменение концентрации сернистых соединений в торфяных водах.

Придавая особое значение именно такой интерпретации факта изменчивости содержания серы и сульфидов в стратиграфическом разрезе угольных пластов, автор (совместно с В. И. Пугачевым) провел детальное изучение распределения серы в современных торфяниках прибрежной зоны Куршского залива Балтийского моря, палеогеографическая история которых восстановлена с большой детальностью и достоверностью. Полученные данные использованы для актуалистических аналогий [104].

Торфяной массив Аукштумале (Литовская ССР) расположен в районе дельты р. Неман.

Пласт торфа мощностью до 8,0 м залегает на голоценовых отложениях, представленных песчано-алевролитовыми осадками Балтийского ледникового озера и лагунно-озерными глинами. Размеры торфяника — 5 × 10 км. На юго-западе и юге торфяник контактирует с озером (остаточной лагуной) Кроку-Ланка.

Для исследования вещественного состава и химических характеристик торфа на месторождении Аукштумале пробурено 30 скважин и отобрано 122 пробы торфа.

Закономерности изменения величины сернистости низинного торфа, обусловленные главным образом изменением степени минерализации вод озера Кроку-Ланка, будут рассмотрены ниже совместно с торфяником Кранц.

Торфяное месторождение Кранц (Калининградская область) расположено вблизи г. Зеленоградска на южном побережье Куршского залива.

Торфяной пласт мощностью от 2,0 до 9,0 метров занимает пологое побережье и дно залива, где он вскрыт скважинами на расстоянии 1250 м от современной береговой линии. Ложе торфяника сложено песчано-глинистыми отложениями озерного и лагунного происхождения.

На месторождении пробурено 7 скважин по профилю, поперечному линии берега, из которых 4 скважины пересекли пласт на берегу и 3 — на глубине 0,6—3,0 м под поверхностью Куршского залива. Всего отобрано 70 проб торфа.

Особенности распределения серы в низинном торфе описанных месторождений на побережье Куршского залива и деталь-

ная изученность геологической истории региона в четвертичное время позволяет проследить связь сернистости торфов с эволюцией палеогеографической обстановки в области торфонакопления.

В анциловое время на территории южной части современного Куршского залива существовало обширное приморское опресненное озеро с заболоченными берегами [38]. Нижние горизонты торфяника Кранц с сернистостью 1,0—1,9% отражают результат контакта торфа с опресненными озерными водами.

В то же время в прибрежных водоемах восточного побережья залива происходит отложение слоя гиттии и сапропеля мощностью до 0,15 м. Это свидетельствует о том, что здесь заболачивание началось при зарастании мелких остаточных лагун и озер. Сернистость торфа в нижних слоях залежи колеблется от 0,28 до 1,5%.

Изменение режима движений земной коры в Северной Прибалтике приводит к возобновлению связи Анцилового озера с Мировым океаном и образованию Литоринового моря [41]. С этого момента возникают существенные различия в палеогеографических обстановках и физико-химических условиях среды торфонакопления на площадях южной (Кранц) и восточной (Аукштумале) части Куршского залива.

Установлено, что Литориновое море не захватывало южную часть Куршского залива и дельту Немана [38]. Лишь при наиболее высоких уровнях происходило периодическое вторжение морских вод в область торфонакопления, что достаточно четко фиксируется в послойном увеличении сернистости торфа до 2,5—3,0%.

Иные условия существуют в этот период в восточной части побережья Куршского залива. От мыса Вянтас-Рагас до Клайпеды узкой полосой протягивается литориновая терраса, которая на востоке ограничена невысокой моренной грядой, протягивающейся в том же направлении. Эта гряда явилась естественным барьером, который препятствовал проникновению морских вод в остаточные лагуны и прибрежные озера, являвшихся главным источником водно-минерального питания прибрежных торфяников и, в частности, торфяника Аукштумале. Его непосредственный контакт с остаточной лагуной Кроку-Ланка, которая благодаря своей связи с дельтовыми протоками Немана постепенно опреснялась, обусловил образование торфа с невысоким содержанием серы.

Поднятие земной коры, усилившееся в конце литоринового времени, приводит к регрессии Литоринового моря, при которой формируется коса Куршю-Нерия [38, 41]. Поднятия северной ча-

сти восточного побережья Балтийского моря происходили более интенсивно, чем в южной, что привело к смещению дельты Немана к югу и формированию залива в его современном виде. Перемещение пресных дельтовых вод привело к затоплению большей части торфяника Кранц и верхние слои погруженного на дно торфа имеют, в связи с этим, более низкие значения сернистости.

Дальнейшее развитие торфяников Аукштумале и Кранц в течение новейших этапов истории Балтийского моря (лимнеа, мия, балтика) всецело связано с особенностями их геоморфологического положения относительно Куршского залива и остаточной лагуны Кроку-Ланка.

Можно полагать, что приведенные примеры достаточно убедительно иллюстрируют зависимость распределения серы от изменения палеогеографической обстановки торфонакопления и, в конечном счете, от тектонического режима региона.

Неравномерная сернистость и пиритизация угольных пластов определяются периодичностью (цикличностью) изменения геохимической обстановки (Eh—pH) и количества вносимых в залежь сульфатов. Различное содержание пирита в прослоях угля одинакового петрографического состава (и вследствие этого, вероятно, сходных по Eh — pH и составу органического вещества) позволяет отдать предпочтение в качестве решающего фактора неравномерному поступлению сульфатов.

Современные торфяники, развивающиеся в тектонически стабильных условиях, проходят последовательные стадии развития — низинную, переходную и верховую. Каждая стадия характеризуется особым режимом водно-минерального питания, составом растительных ассоциаций и минеральных компонентов торфа, физико-химическими параметрами среды. Для нас наиболее важно происходящее параллельно смене стадии торфонакопления уменьшение концентрации серы, причины которого были выяснены выше.

Подобная последовательность развития торфяников в современную эпоху является наиболее распространенной, но не единственной. В некоторых (довольно редких) случаях естественный ход развития болот нарушается и верховой тип торфонакопления сменяется переходным и низинным. Причины такого развития торфообразовательного процесса могут быть разнообразны: тектонические опускания местности, превышающие по скорости рост биомассы, изменения климата, миграция гидрографической сети или береговой линии. К этим природным факторам в настоящее время присоединилась гидромелиоративная деятельность человека. Если оценивать варьирующую серни-

стость угольных пластов с этой точки зрения, то можно прийти к выводу, что древние торфяники карбона представляют значительно более разнообразную и сложную смену условий торфонакопления, чем современные. Наиболее общую причину этих различий легко указать. Она заключается в большой активности и частой смене знака тектонических движений, которые были характерны для орогенного (по терминологии Н. М. Страхова) торфонакопления Донбасса.

Принципиальное различие между современными и древними торфяниками заключается еще и в том, что последние, в отличие от первых, прошли стадию погребения. Перекрытию торфяного пласта минеральными осадками, очевидно, предшествует активизация гидрологического режима, влекущая за собой комплекс изменений, характерных для низинного типа торфяников. Из этого следует, что в угольных пластах наиболее обычным является полный (замкнутый) цикл торфонакопления. В зависимости от скорости погребения торфяного пласта эта замыкающая часть цикла может быть более или менее мощной. Когда содержание серы систематически уменьшается в стратиграфическом разрезе, резкое увеличение сернистости вблизи контакта с кровлей, связанное с изменением гидрологического режима, особенно отчетливо. Аналогичным образом обогащенность контакта с почвой наиболее контрастно проявляется тогда, когда нижняя пачка в целом малосерниста. Заметим, что в том и другом случае зона обогащения не превышает обычно нескольких сантиметров, что указывает на быстрый переход от терригенной седиментации к торфонакоплению и от торфонакопления к терригенной седиментации.

Глава VI

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ СЕРЫ ПО ПЛОЩАДИ УГОЛЬНЫХ ПЛАСТОВ

Неравномерная, варьирующая в широких пределах сернистость угольных пластов хорошо известна из многолетней практики геолого-разведочных и эксплуатационных работ в Донецком, Подмосковном и других бассейнах.

Пространственное изменение содержания серы часто проявляется на ограниченной площади в пределах шахтного поля или разведочного участка, иногда на расстоянии десятков метров в забоях лав.

Помимо локальных вариаций в пластах, распространенных без перерыва на достаточно больших площадях, отчетливо наблюдаются региональные изменения сернистости. Наиболее показательны в этом отношении угольные пласты Донецкого бассейна [189].

Все изложенное в предыдущих главах приводит к предположению, что как локальные (местные), так и региональные изменения сернистости зависят от палеогеографической обстановки торфонакопления. Сделать это предположение окончательно обоснованным можно только на базе достоверной и в необходимых случаях — достаточно детальной реконструкции палеогеоморфологии и геохимии среды древних торфяных массивов. Автор, работая над проблемой сернистости углей, уделил этим вопросам особое внимание [80, 85, 91, 97, 103, 105, 106].

1. Некоторые критерии реконструкции условий древнего торфонакопления

В настоящее время основным методом реконструкции палеогеографических условий формирования угленосных толщ и угольных пластов является литолого-фациальный анализ. При этом в комплексе фациальных критериев торфяной стадии углеобразования в недостаточной степени используется информация, ко-

торая может быть получена при изучении строения и вещества самих угольных пластов.

Обширная литература по геологии угля включает значительное число работ, где те или иные особенности угольного пласта интерпретируются в палеогеографических целях. В наибольшей степени это относится к данным петрографии, палинологии и морфологии, меньше — к данным о минеральном составе (в частности, сернистости, редких и рассеянных элементах). Тем не менее неразработанность принципов взаимосвязанного анализа всех показателей создает впечатление, что изучение угольного пласта для реконструкции обстановки торфяной стадии его формирования может играть лишь вспомогательную роль.

Данные торфоведения показывают, что варьирование строения и состава торфяного пласта определяется главным образом геоморфологической структурой торфяного массива. Верховые, низинные и переходные торфяники отличаются составом растительной ассоциации, водно-минеральным режимом, мощностью торфа, степенью разложенности и химическим составом исходного растительного материала (органического вещества), зольностью, содержанием серы, pH и многими другими показателями [183]. В прибрежно-морских торфяниках многие свойства торфа изменяются в зависимости от удаленности береговой линии.

Не подлежит сомнению, что все свойства торфяного пласта, в том числе его мощность и качественные характеристики, претерпевают в период углеобразования значительные изменения. Плохая изученность этого вопроса не позволяет до настоящего времени достигнуть согласованного представления даже о масштабе сокращения мощности (диагенетической усадке) торфяных пластов при углефикации. В доступной литературе не имеется сведений о трансформации содержаний химических элементов и зольности в процессе углеобразования. Несмотря на это, кажется вполне допустимым предположение, что изменение мощности, зольности, сернистости, химического состава золы и других компонентов при преобразовании торфяных пластов в угольные не изменяет принципиально относительных различий между отдельными участками и слоями древних торфяных массивов. Сохранившись в ископаемом состоянии, эти различия и являются критериями палеогеографических реконструкций. Ясно, что, не имея возможности количественно оценить изменения качественного состава торфа, нельзя выделить в угольном пласте верховые, переходные и низинные участки, тождественные выделяемым в торфоведении. Поэтому применение в дальнейшем соответствующих терминов имеет целью лишь указать на относительные различия между отдельными участками древних торфяных ландшафтов, а не их аналогию с современными типами торфяных болот.

Ниже дается оценка возможностей использования изменчивости строения и состава угольных пластов при палеогеографических реконструкциях.

Мощность, морфология, зольность

Зависимость распределения мощности торфа от геоморфологии торфяника достаточно хорошо известна. Суммируя имеющиеся данные, можно отметить обычное уменьшение мощности торфа вдоль русел рек и ручьев, пересекающих торфяник, и наличие зон повышенной мощности на некотором удалении от последних. Мощность торфа уменьшается, кроме того, по направлению к берегу моря, а также в направлении к минеральному берегу торфяника. Внутри торфяного массива изменения мощности определяются расположением и характером внутриболотной гидрографической сети ручьев и проточных топей.

Характерной особенностью гидрологического режима прибрежно-морских болот является их формирование под постоянным или периодическим воздействием морских вод. Во время высоких приливов и ветровых нагонов русла пересекающих болота рек и ручьев переполняются морской водой, которая растекается по окружающим заболоченным пространствам [35]. Широкому распространению морских вод способствует, как правило, чрезвычайно выровненный и пологий рельеф побережий. В прибрежных болотах Флориды (Эверглейдс) уклон составляет 3 м на 50—150 км (1:17000). На острове Борнео уклоны не превышают 50 м на 500 км. Влияние приливов и отливов на Восточной Суматре заметно в 100 км от берега моря [252].

Дельтовые болота имеют мозаичную структуру, разделяясь речными руслами и прилегающими к ним береговыми валами [35, 217]. В зависимости от степени влияния моря среди них выделяются соленые, солоноватые и пресноводные болота. Соленые болота расположены в окраинных частях прибрежной равнины, в зоне прилива. Наибольшей мощности слои торфа достигают вдали от дельтовых проток. По мере приближения к последним мощность торфа сокращается в связи с частыми заносами терригенным материалом.

Приведенный обзор свидетельствует о сложной конструкции гидрологической системы и распределении мощностей современных торфяников.

Зависимость морфологии и зольности от геоморфологического

строения залежи определяется тем, что основное количество минерального вещества в торфяник поступает в составе поверхностных и грунтовых вод. В торфяниках, занимающих пониженные элементы рельефа, а также в окраинных частях массивов, происходит более интенсивное отложение минерального материала и образуется торф сложного строения и высокой зольности.

Существенные различия в водно-минеральном питании между геоморфологическими типами болот определяют тип растительности, степень разложения органического вещества, скорость прироста торфяной залежи, состав и концентрацию минеральных компонентов. Эти вопросы детально разработаны в современном болотоведении [183].

Между зонами максимумов мощности, зольности и наиболее сложного строения имеется определенная пространственная связь. Поступление в торфяную залежь минеральных компонентов (в растворенном и взвешенном состоянии) осуществляется постоянными и временными водотоками, вследствие чего зоны максимальной зольности пространственно совмещаются с их берегами. Здесь же создаются наилучшие условия водно-минерального питания для болотной растительности. Однако проточность торфяных вод определяет повышенную аэрируемость торфогенного слоя, что приводит к интенсивному разрушению органического вещества. Наконец, на участках с наиболее динамичным гидрологическим режимом вероятнее всего периодический занос торфяника слоями минерального осадка и формирование пластов сложного строения. В результате зоны максимумов зольности, с одной стороны, и мощности — с другой, могут не совпадать в пределах одного торфяного массива, а быть сдвинутыми друг относительно друга более или менее значительно в зависимости от конкретной гидрологической обстановки. В то же время эти зоны стремятся сохранить взаимную параллельность и общую ориентировку, согласующуюся с основными топографическими элементами ландшафта. Можно полагать, что эта взаимная ориентированность сохраняется при переходе торфяников в ископаемое состояние и углефикации.

Петрографический состав углей

Обобщая огромный материал по петрографии и петрологии углей, можно выделить следующие твердо установленные принципы.

Микрокомпонентный (и, следовательно, петрографический) состав углей определяется условиями торфонакопления, среди которых главное значение имеют: тектоника (скорость погруже-

ния торфяника), гидрологический режим (обводненность, проточность) и состав торфообразующей растительной ассоциации. Несмотря на очевидную разнохарактерность, все перечисленные условия оказывают совместное влияние на один и тот же важнейший показатель петрографического строения угольного вещества — степень разложения органических, главным образом гелифицированных компонентов.

Общие принципы анализа петрографического состава углей в палеогеографических целях изложены в многочисленных хорошо известных работах [53, 54, 55, 179, 180, 181], что позволяет автору не освещать этот вопрос в дальнейшем.

Фактический материал показывает, что связи между геоморфологическим типом древнего торфяника и петрографическим составом угольных пластов весьма разнообразны и не однозначны. Иногда в зонах, которые по всем остальным признакам соответствуют низинному торфянику, наблюдается увеличение степени разложенности гелифицированного вещества, большее содержание аттритового и фюзенизированного материала. В других случаях, напротив, здесь увеличивается количество структурных гелифицированных тканей. Это объясняется, по-видимому, весьма тонкой зависимостью петрографического состава от обстановки торфонакопления. Например, повышенная аэрация торфогенного слоя в обстановке высокой проточности может повлечь быстрое разложение органического вещества. В то же время в подобных условиях возможно быстрое захоронение торфогенного слоя, что приводит, как показано П. П. Тимофеевым и Л. И. Боголюбовой [178], к противоположным результатам. В связи с этим, по-видимому, правильнее говорить лишь об изменчивости петрографического состава в зависимости от геоморфологической структуры, имея в виду, что эта изменчивость в зависимости от конкретных особенностей обстановки может быть различной.

В работе использована с небольшими изменениями классификация петрогенетических типов углей и микрокомпонентов, принятая в атласах углей Донецкого бассейна [7, 9] и соответствующем томе монографии «Геология месторождений угля и горючих сланцев СССР» [29]. Характеристика антрацитовых углей дана по А. И. Егорову и М. Н. Егоровой [47].

Наряду с обычной петрографической характеристикой применялся коэффициент разложения гелифицированного органического вещества («е»), представляющий собой отношение (в процентах) содержания основной массы (однородной и ксиловитреновой) к сумме содержаний всех гелифицированных компонентов (ксиловитрен, витрен, ксиловитреновая основная масса, одно-

родная основная масса). Этот коэффициент близок по содержанию к показателю «степень разложения» в торфоведении.

Распределение химических элементов и неорганических соединений в углях

В последние годы возросло число работ, посвященных оценке возможностей использования химических элементов в качестве индикаторов фациальных условий образования осадков различных литологических типов [77].

Имеется ряд показательных примеров, позволяющих предполагать, что идея геохимической идентификации фациальной обстановки может оказаться весьма плодотворной при реконструкции условий торфяной стадии угленакопления [80]. Особое обстоятельство в данном случае состоит в необходимости учета степени метаморфизма угольного вещества, оказывающей существенное влияние на концентрацию ряда химических элементов. Последнее касается угольных пластов с изменяющейся степенью метаморфизма на площади распространения. В то же время при решении локальных задач (например, реконструкции геоморфологической структуры торфяного массива) различиями метаморфизма можно пренебречь, поскольку в этом случае решающее значение приобретают относительные изменения концентраций на сравнительно небольших площадях.

Химический состав золы. Из торфоведения известна зависимость между геоморфологическим типом залежи и химическим составом золы. Низинные торфяники характеризуются, как правило, более высоким содержанием в составе золы CaO, Fe_2O_3, MgO и So_3, а в золе верховых торфов относительно преобладает SiO_2 и Al_2O_3. Накопление в составе золы низинных торфов кальция и железа, происходящее параллельно росту их зольности, связано с поступлением этих элементов из областей питания [139]. С ростом зольности торфяников низинного типа содержание SiO_2 может увеличиваться за счет интенсификации терригенного процесса [110]. Таким образом, химическая характеристика золы (связанная с величиной зольности) может быть использована для палеогеоморфологической реконструкции. Важным источником палеогеографической информации [32] является отношение $SiO_2+Al_2O_3$ к $Fe_2O_3+CaO+MgO$, обозначаемое в дальнейшем для краткости буквой к.

Особо важную индикационную роль играет окись кальция, содержание которой может быть использовано для ориентировочной оценки pH среды древнего торфонакопления [97].

Оценив роль pH по величине содержания CaO в угле, можно,

при наличии диагенетической пиритизации, судить о величине Eh древнего торфяника [97].

Редкие и рассеянные элементы. Возможности использования редких и рассеянных элементов в качестве геохимических индикаторов определяются несколькими обстоятельствами. Многие из них обладают свойствами накапливаться в органическом веществе углей, образуя более или менее значительные и легко обнаруживаемые концентрации. Содержание элементов в морских и континентальных водах часто настолько различно, что это накладывает отпечаток на уровень обогащенности угольного вещества в зависимости от происхождения питающих торфяник вод. Являясь в большинстве случаев аллохтонными компонентами в торфяных залежах, редкие и рассеянные элементы распределяются в соответствии с геоморфологической структурой торфяного массива, концентрируясь в максимальной степени на низинных участках [163, 164]. Большое влияние на состав редкометальных ассоциаций, кроме геологии зоны размыва, оказывает форма миграции элементов, зависящая от типа выветривания горных пород на водосборной площади, и петрографический тип органического вещества. Эти вопросы рассмотрены автором в специальных работах [78, 79]. Неравномерное распределение микроэлементов в разрезах торфяных залежей позволяет судить о стратиграфической эволюции торфонакопления.

Сера. Возможность использования серы в качестве геохимического индикатора условий древнего торфонакопления определяется особенностями ее концентрации в угольном веществе.

Напомним, что формирование многосернистых углей возможно только в связи с поступлением серы из внешних источников. Таковыми и являются морские воды, периодически затоплявшие торфяник и содержащие в высокой концентрации ион SO_4^{2-}. Заметное, хотя и не столько значительное, накопление сульфатиона может возникать в прибрежных зонах аллювиальных потоков, в районе проточных топей и в окраинных частях торфяников, особенно в тех случаях, когда в зоне размыва имеются серосодержащие породы.

Приведенные выше данные служат вполне достаточным основанием для применения серы как геохимического индикатора прибрежно-морских торфяников и при реконструкции геоморфологической структуры области торфонакопления.

Концентрация серы, как показано [83, 101], определяется взаимодействием двух факторов: масштабом поступления серосодержащих соединений в торфяной массив и геохимическими условиями среды. Первое приводит к общей относительной обогащенности серой низинных торфяников, второе — формирует

сложное распределение элемента в пределах низинных площадей.

Значительная аэрация торфяной залежи, наиболее вероятная на самых низких участках торфяного массива, может препятствовать образованию сульфидов. Это находит подтверждение в обычно малой сернистости высокозольных углей и углистых аргиллитов. В то же время удаленность от зон проточности, обеспечивающая более восстановительную среду, обедняет питающие торфяник воды сульфатами. Таким образом, зона максимального накопления серы в зависимости от конкретных условий может либо совпадать с зоной максимальной проточности, или находиться на некотором удалении, располагаясь параллельно и имея с ней общую ориентировку.

Ни один из перечисленных выше палеогеографических критериев не имеет решающего значения самостоятельно и их информационный вес неравноценен. Лишь комплексный анализ позволяет добиться наилучших и наиболее достоверных результатов в палеогеографических реконструкциях, что будет проиллюстрировано в дальнейшем на конкретных примерах. Однако следует отметить, что сера является одним из наиболее достоверных индикаторов условий древнего торфонакопления как вследствие уже отмеченных выше особенностей геохимии этого элемента, так и благодаря обычной массовости аналитического материала.

Литологический и фациальный состав углевмещающих пород

Формирование рельефа древних болотных ландшафтов начинается значительно ранее торфообразования, вследствие чего геоморфологическая структура и состав торфяника (угольного пласта) определенным образом связаны с литологией и мощностью подстилающих пород. Например, заторфование в дельтовой области обычно наступает в завершающую стадию развития эрозионного цикла. Предшествующий период активной аллювиальной деятельности отражается в ориентации, составе и мощности пород, представленных отложениями русловых потоков, пойм, стариц и пр. Элементы ландшафта в период торфонакопления, как правило, наследует эту ориентацию.

Аналогичным образом в литологическом строении кровли также часто можно видеть связь с геоморфологической структурой погребенного торфяного массива.

Имеется много примеров, указывающих на связь строения

и качества угольных пластов с литологией подстилающих и перекрывающих пород [82, 105, 106].

Понятно, что эти связи выявляются с большей глубиной при переходе от литологических к литофациальным характеристикам.

Огромный материал и ценные теоретические обобщения в области литофациального и формационного анализа угленосных толщ и возможных аспектов связи угольного пласта с вмещающими породами, опубликованные в доступных статьях и монографиях [56, 69, 176, 177], позволяют не останавливаться специально на более подробном рассмотрении этих вопросов.

Механизм образования угольных пластов

Для объяснения местных и региональных особенностей изменения угольных пластов и в частности их сернистости, необходимо иметь предварительно четкое представление о том, занимал ли соответствующий пласт одновременно всю площадь своего современного распространения (единый торфяной массив), или он образовался в результате последовательного наращивания сравнительно узких торфообразующих зон, перемещавшихся в связи с волновыми тектоническими движениями и миграцией береговой линии.

В зависимости от принятой концепции меняется оценка угольного пласта как единого протяженного геологического тела: согласно первой, пласт на сколь угодно большой площади является практически одновозрастным образованием; согласно второй, он состоит из последовательного ряда разновозрастных «углеобразующих» тел.

Характеристика угольного пласта (исключая степень метаморфизма) — морфология, зольность, содержание серы, фосфора, редких и рассеянных элементов, петрографический состав и степень восстановленности — формируются в торфяную стадию. В этой связи не безразлично, представляет пласт в пределах месторождения единый и одновременно существующий на всей площади его распространения болотный ландшафт или на отдельных участках он образовался ранее, чем на других. В зависимости от той или иной точки зрения меняется оценка палеогеографической ситуации и, следовательно, методы реконструкции условий древнего торфонакопления.

Для однозначного решения такой кардинальной проблемы, как механизм образования угольного пласта, необходимо иметь надежные данные о ширине углеобразующей (точнее — торфообразующей) зоны, скорости распространения заболачивания, связи между пространственным распространением торфяного

пласта и перемещением береговой линии и некоторых других важных сторонах процесса древнего торфонакопления.

Представляется естественным использовать для лучшей ориентировки в проблеме соответствующие данные по современному (четвертичному) торфонакоплению. Анализ имеющегося материала под таким углом зрения открывает большие перспективы для изучения процесса формирования угольных пластов, используя принцип актуализма, обоснованность применения которого в данном случае в достаточной степени очевидна.

Автором (совместно с В. Т. Щировым) изучен один из весьма показательных примеров — четвертичное торфонакопление в прибрежных районах Западных Нидерландов [108] и прибрежно-морское болото на атлантическом побережье США [237].

Рассмотренные примеры, разумеется, не могут претендовать на исчерпывающую аналогию со всеми вариантами условий древнего торфонакопления, но тем не менее позволяют прийти к выводу, что в зависимости от конкретных условий торфяники могли занимать одновременно очень большие или, напротив, весьма ограниченные площади и, таким образом, нет оснований для утверждения одной из взаимоисключающих гипотез угленакопления.

Необходимым условием формирования протяженных торфяных (угольных) пластов является пологий и выровненный рельеф, обилие атмосферных осадков и наличие вблизи поверхности водоупорных глинистых слоев, создающих совместно застойное переувлажнение почв и грунтов. Непрерывность распространения торфяного пласта определяется структурой рельефа и гидрологическими особенностями местности.

Трансгрессии сокращают территорию, занятую торфяником. При отступлении моря (регрессии) торфяной массив занимает освободившуюся площадь, двигаясь вслед за береговой линией. Вследствие этого при образовании торфяных (угольных) пластов сочетались условия одновременного заболачивания более или менее значительного пространства с последовательным наращиванием (или сокращением) площади торфонакопления.

Выдержанность на больших площадях тонких породных прослоев внутри угольных пластов, слоев каолинизации (тонштейнов) и конкрециеобразования, закономерное изменение в пространстве их качественных особенностей — все это служит указанием того, что угольные пласты Донбасса на очень больших территориях можно рассматривать как элементы единого, одновременно существующего и развивающегося болотного ландшафта.

2. Зависимость распределения серы от геоморфологической структуры древнего торфяного массива

Повышение сернистости на отдельных участках пласта является следствием благоприятной геохимической обстановки и большого притока сульфатсодержащих вод вследствие их сравнительно частого или длительного поступления в область торфонакопления. То и другое, как было показано выше, наиболее вероятно на пониженных участках рельефа торфяного массива (на площади развития низинных торфяников). Из этого следует, что зоны высокой сернистости должны быть пространственно связаны с геоморфологической структурой рельефа.

Проиллюстрируем эту связь одним показательным примером.

Пласт $i_3^в$ в Несветаевско-Шахтинской синклинали Донбасса. На площади около 250 кв. км этот пласт пересечен многочисленными геолого-разведочными скважинами и вскрыт горными выработками шахт.

Морфология и мощность. Максимальной мощности (в дальнейшем будем различать мощность всего пласта и мощность чистых угольных пачек) пласт достигает в сравнительно узкой зоне (шириной около 3 км), протягивающейся в субмеридиональном направлении через всю площадь синклинали (рис. 15, *а*). Мощность пласта в пределах этой зоны, границы которой условно определены изолинией 1,2 м, местами достигает 3,0 м (средние значения мощности в пределах синклинали около 0,8 м). Для этой зоны характерно наиболее сложное строение в связи с появлением в разрезе пласта от 3 до 8 прослоев аргиллита, углистого аргиллита и реже — алевролита. Верхняя часть пласта здесь сложена углистыми аргиллитами мощностью до 1,35 м. С зоной макимальной мощности пласта частично совпадает, но в большей степени оконтуривает ее с запада и востока, зона наибольшей мощности чистого угля — до 1,6 м (рис. 15, *б*).

На запад и восток мощность пласта в целом постепенно, но неравномерно сокращается до 0,5—0,6 м с одновременным уменьшением числа породных прослоев до 1—2. Местами пласт приобретает простое строение. Мощность чистого угля уменьшается до 0,5 м.

Кровля пласта на большей части площади сложена аргиллитами и алевролитами, причем доля первых заметно возрастает в западном и восточном направлениях. Относительно небольшие участки развития песчаников в кровле отчетливо тяготеют к зоне сложного строения (рис. 15, *в*). В подошве пласта залегают алевролиты, аргиллиты и углистые аргиллиты. Типичные

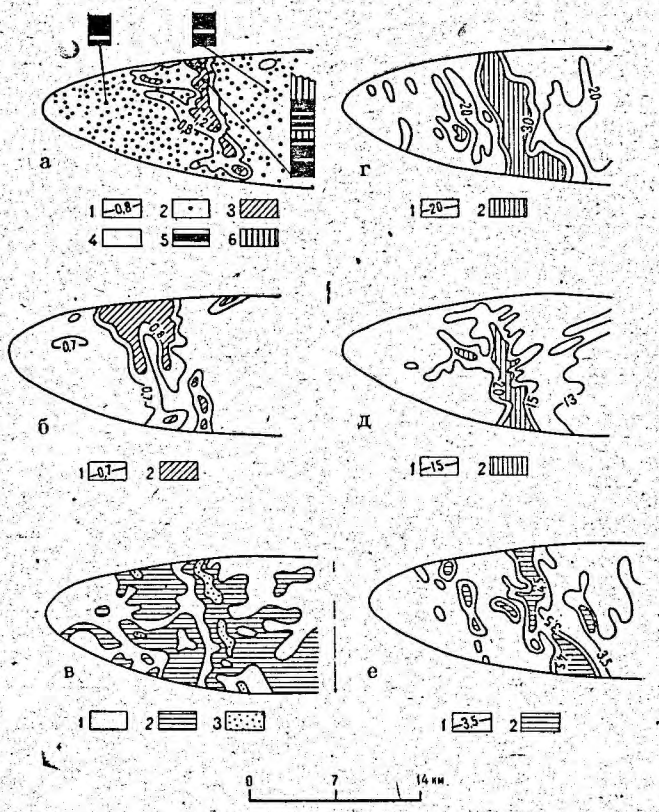


Рис. 15. Строение и состав угольного пласта i_3^b в Шахтинско-Несветаевском районе Донецкого бассейна:

а — мощность пласта. *1* — изолинии мощности пласта, м; *2* — точки наблюдений (скважины, горные выработки); *3* — зона максимальной мощности пласта (более 1, 2 м); *4* — аргиллит; *5* — уголь; *6* — углистый аргиллит.

б — мощность угольных пачек. *1* — изолинии мощности угля, м; *2* — зона максимальной мощности угля (более 0,8 м)

в — строение кровли пласта. *1* — алевролит, *2* — аргиллит; *3* — песчаник.

г — зольность угля. *1* — изолинии зольности, %; *2* — зона максимальной зольности пласта (более 30%).

д — зольность угольных пачек. *1* — изолинии зольности, %; *2* — зона максимальной зольности (более 20%).

е — содержание серы в угле. *1* — изолинии содержания серы, %; *2*—зона максимального содержания серы (более 4,5 %)

структуры пласта в разных частях изученной площади приведены на рис. 15, *а*.

З о л а. Зона наибольшей (более 30%) зольности пласта совпадает с зоной максимальной мощности и сложного строения (рис. 15, *г*). Западнее и восточнее зольность постепенно уменьшается и лишь местами встречаются изолированные участки, где она достигает 20%. Зона наибольшей зольности угольных пачек (рис. 15, *д*) практически полностью совпадает с зоной сложного строения и максимальной мощности пласта.

Х и м и ч е с к и й с о с т а в з о л ы. Содержание CaO в органическом веществе зоны сложного строения составляет в среднем 0,50%, SiO_2 в золе — 36,6%, коэффициент разложения гелифицированного вещества «к» равен 1,2. По ориентировочной оценке величина pH древнего торфяника была равна 6,2, Eh — (—0,44) — (—0,2) в. На площади, расположенной западнее и восточнее, соответственно: CaO — 0,36%, SiO_2 — 42,7%, «к» — 1,9, pH — 5,8, Eh — (—0,4) — (—0,16) в.

М и к р о э л е м е н т ы. В зоне максимальной мощности и сложного строения суммарная концентрация в угольном веществе германия, бериллия, галлия, свинца, цинка, никеля и некоторых других возрастает приблизительно в 10 раз (см. рис. 14).

П е т р о г р а ф и ч е с к и й с о с т а в. Отмечается определенная зональность в петрографическом строении угля. В зоне максимальной мощности и сложного строения в составе пласта преобладают клареновые угли с сильно разложенным гелифицированным веществом (II генетический тип по [47]). На всей остальной площади пласт сложен преимущественно слабо разложенными углями (I генетический тип). В соответствии с этим коэффициент разложения органического вещества «е» меняется от 11,6% в зоне сложного до 79,1% в зоне простого строения. К зоне сложного строения и максимальной мощности приурочены многочисленные прослои с сульфидными конкрециями, полностью выклинивающиеся на запад и восток (см. рис. 14).

С е р а. Содержание серы в пласте колеблется от 0,6 до 8,2% (среднее 2,7%). Зона наиболее высокой сернистости (условная граница — изолиния 4,5%) протягивается субмеридиональной полосой от северного до южного крыла синклинали, оконтуривая с востока зону максимальной мощности (рис. 15, *е*). Содержание серы здесь достигает местами 8,2%. Другая зона высокой сернистости, образованная рядом изолированных участков, ограниченных линией 3,5, располагается вдоль западной границы зоны максимальной мощности. К западу и востоку от этих зон сернистость пласта постепенно уменьшается до 1,5% и менее.

Интерпретируя приведенные данные в палеогеографических

целях, можно предположить, что зона сложного строения и максимальной мощности пласта i_3 являлась внутриболотным водотоком или фильтрационной топью с изменяющимся во времени режимом циркуляции, что нашло отражение в чередовании породных прослоев с угольными пачками, особенностях химического состава золы, распределения зольности, петрографического состава, некоторых редких элементов. Зоны максимальной мощности чистого угля, несколько сдвинутые в западном и восточном направлениях, отмечают площади с оптимальным режимом накопления органического вещества.

Оценивая теперь зональность распределения серы, легко видеть, что она полностью обусловлена геоморфологической структурой торфяника. Зоны максимальной сернистости, имея общую ориентировку с руслом внутриболотного водотока, смещены в стороны от него на те площади, где повышенная концентрация сульфатов в торфяных водах наилучшим образом сочеталась с благоприятными физико-химическими параметрами среды.

Сопоставляя эти данные с результатами изучения сернистости в разрезе пласта (глава V), можно восстановить особенности стратиграфического развития торфонакопления. Напомним, что для пласта i_3 характерен регрессивный тип распределения серы. Последнее указывает на постепенное уменьшение содержания сульфатов в питающих торфяник водах (возможно, за счет ослабления связи с морским бассейном) при общем сохранении уровня гидрологической активности (зольность в разрезе остается примерно на одном уровне).

Пласт $i_3^в$ характеризует размещение участков повышенной сернистости в случае пересечения площади торфяного массива временным водотоком, по-видимому, связанным с морем. Пласт i_3^1 в Каменско-Гундоровском геолого-промышленном районе может быть приведен в качестве иллюстрации фронтального воздействия береговой линии моря на торфяной массив [85].

В качестве примера, характеризующего распределение серы в условиях расщепления, рассмотрим пласт $к_2^1$, разделяющийся на территории Шахтинско-Несветаевской синклинали на пласты $к_2^{1-н}$ и $к_2^{1-в}$.

Морфология и мощность на западе и юге в нерасщепленной части пласта $к_2^1$ имеет на большей части площади сложное строение благодаря наличию прослоев аргиллитов и углистых аргиллитов. Мощность пласта колеблется от 1,16 до 2,55 м.

По мере приближения к зоне расщепления мощность породных прослоев увеличивается и в их литологическом составе происходит последовательная смена аргиллитов алевролитами и

песчаниками. Последние, как это видно на профиле (рис. 16), составляют большую часть объема породной толщи, расщепляющей угольный пласт.

В восточной части района толща песчаников замещает угольный пласт $k_2^{1-н}$ и перекрывается на всей площади пластом $k_2^{1-в}$. По литературным данным песчаники относятся к отложениям подводной части дельтового потока, пересекающего территорию приблизительно в меридиональном направлении [145].

Пласт $k_2^{1-н}$ имеет простое строение. Его мощность колеблется от 0,10 до 1,22 м. Лишь на крайнем востоке изученной площади вблизи линии выклинивания в разрезе появляется прослой углистого аргиллита, который постепенно замещает весь угольный пласт.

Пласт $k_2^{1-в}$ состоит из двух пачек, разделенных прослоем углистого аргиллита. Мощность пласта изменяется от 0,10 до 1,27 м, отчетливо снижаясь в восточном направлении. Состав почвы и кровли пластов представлен на рис. 16.

Ниже приводится характеристика качества угольного вещества в следующих основных зонах: 1 — пласт $k_2^{1-н}$ и нижняя пачка пласта k_2^1, 2 — крайняя восточная часть площади распространения пласта $k_2^{1-н}$, прилегающая к линии его полного выклинивания, 3 — верхняя пачка пласта k_2^1, 4 — пласт $k_2^{1-в}$.

Сера. Содержание серы в нижнем из расщепившихся пластов ($k_2^{1-н}$) почти повсеместно низкое (менее 2,0%). Эта важная особенность характерна и для нижней пачки пласта k_2^1 (т. е. в целом для зоны 1). Лишь в непосредственной близости от места полного выклинивания пласта $k_2^{1-н}$ (зона 2) сернистость увеличивается до 3,0% (в отдельных случаях и более). Распределение серы в разрезе пласта в пределах зоны 1, 2 неравномерное: наблюдается постепенное увеличение сернистости в кровле. В верхней части пласта $k_2^{1-н}$ появляются пиритизированные прослои.

В зоне 3 содержание серы колеблется от 2,5 до 3,0%, увеличиваясь к кровле в тем большей степени, чем ближе линия расщепления. Аналогичным образом распределены прослои пиритизации. В зоне 4 (пласт $к_2^{1-в}$) концентрация серы еще более высокая (местами до 6,0%). Разрез пласта характеризуется сложным полосчатым распределением пирита.

Учитывая особенности распределения серы, можно предварительно считать, что торфяной пласт в зонах 2, 4 формировался на сравнительно низких участках, подвергавшихся частым затоплениям в отличие от зон 1, 3, занимавших более высокие элементы рельефа. Проверим это предположение на остальном фактическом материале.

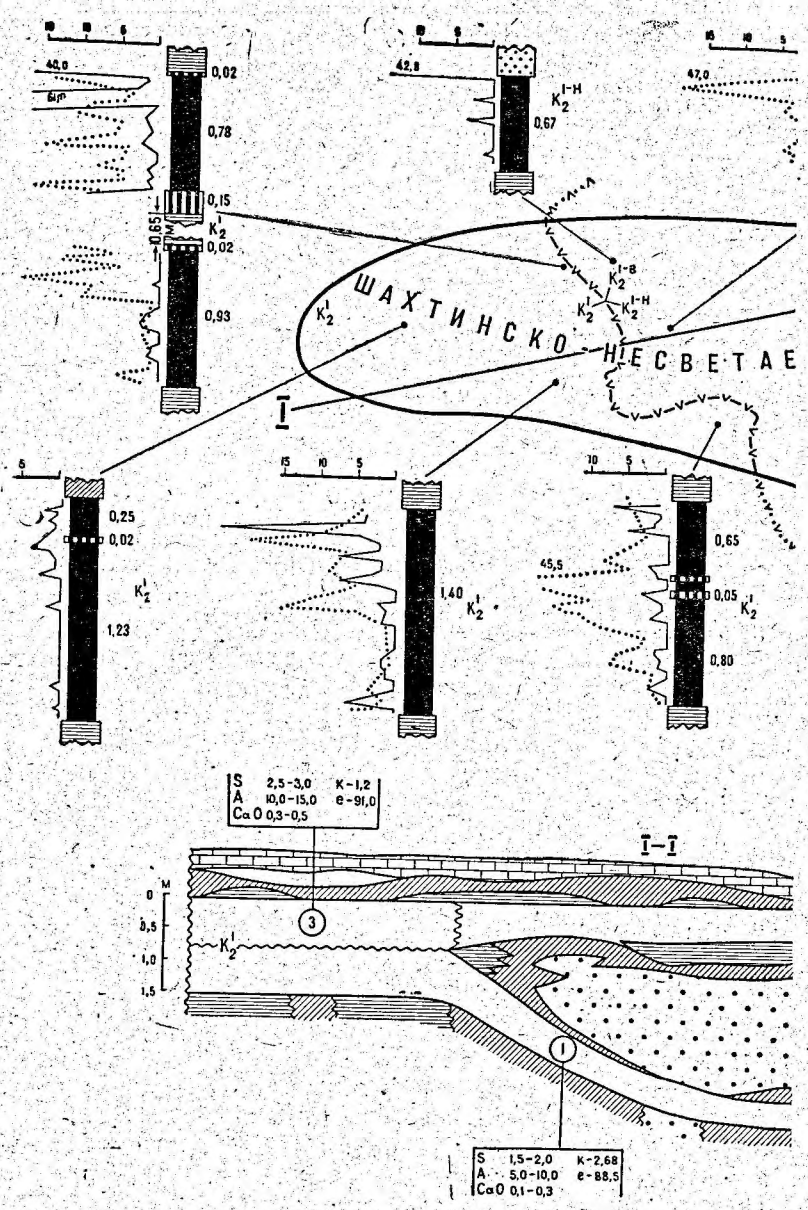
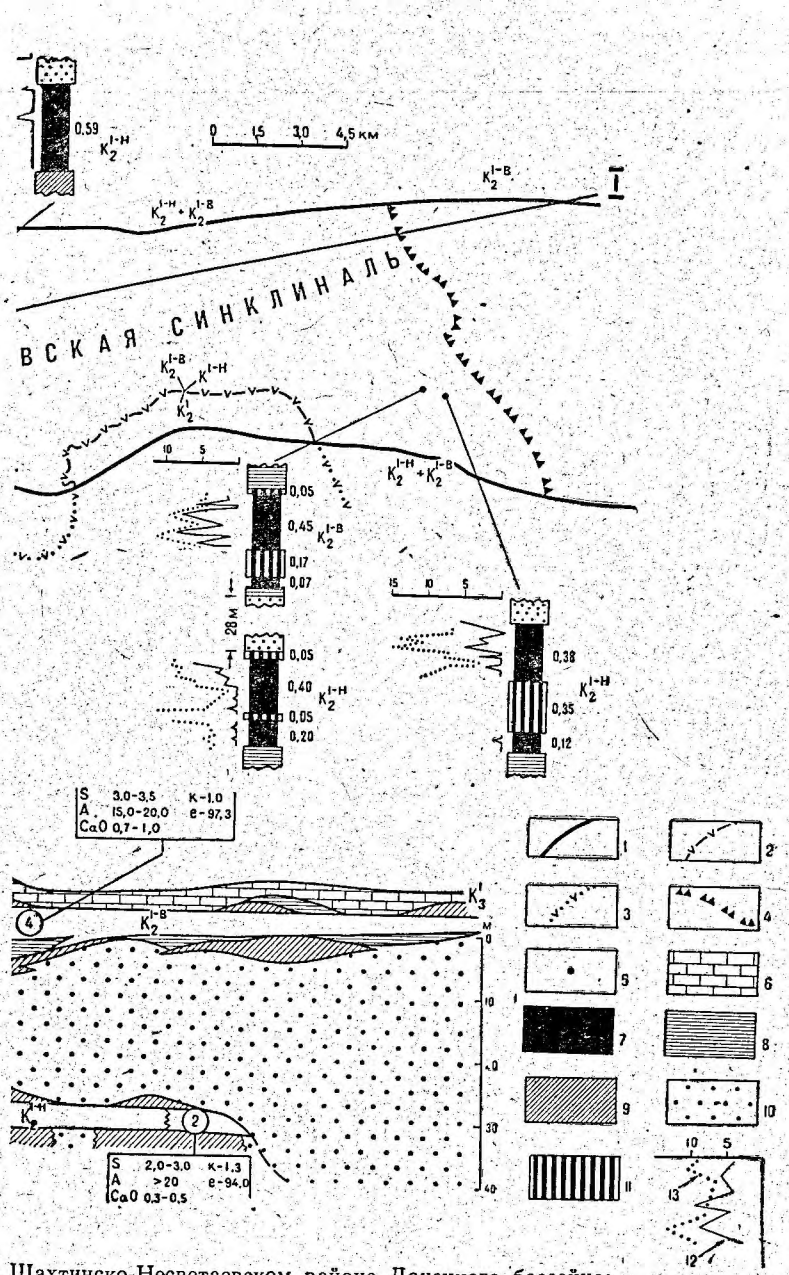


Рис. 16. Морфология и качественный состав угольного пласта k_2^1 в
1 — линия выхода угольного пласта на поверхность карбоновых от
ния расщепления пласта k_2^1 предполагаемая; *4* — линия выклинивания
работках; *6* — известняк; *7* — уголь; *8* — аргиллит; *9* — алевролит;
в разрезе пласта; *13* — распреде



Шахтинско-Несветаевском районе Донецкого бассейна:
ложений; *2* — линия расщепления пласта k_2^1 установленная; *3* — ли-
пласта k_2^1; *5* — пункты опробования угольных пластов в горных вы-
10 — песчаник; *11* — углистый аргиллит; *12* — распределение пирита
ление золы в разрезе пласта

Зола. Распределение золы (имеется в виду зольность угольных пачек) также дифференцированно. Минимальная зольность пласта в зоне 1. При заметном варьировании содержание золы здесь не превышает 10,0%, а местами уменьшается до 5,0%. По мере приближения к зоне 2 зольность увеличивается до 20,0—25,0%. В разрезе пласта содержание золы возрастает по направлению к кровле. В зонах 3, 4 зольность постепенно увеличивается в восточном направлении, а в разрезе пласта — к кровле.

Химический состав золы. Выделенные зоны характеризуются следующими значениями «к»: 1 — 2,7, 2—1,3, 3 — 1,2, 4 — 1,0. Сопоставление цифр указывает на признаки верхового типа минерального питания торфяника в зоне 1, 3 и низинного — в зоне 2, 4.

К такому же выводу приводит сравнение зон по содержанию SiO_2 в золе (зона 1 — 44,0%, 2 — 39,2%, 3 — 32,5%, 4 — 29,1%) и CaO в угле (зона 1 — 0,1—0,3, 2 — 0,3—0,5, 3 — 0,3—0,5, 4 — 0,7—1,0).

Ориентировочно физико-химические условия среды торфонакопления в зонах характеризовались следующими значениями pH—Eh:

Зона 1 pH — 5,2; Eh — (—0,1) — (—0,4) в, зона 2 pH — 7,2; Eh — (—0,3) — (—0,5) в, зона 3 pH — 6,0; Eh — (—0,2) — (—0,4) в, зона 4 pH — 6,8; Eh — (—0,2) — (—0,5) в.

Микроэлементы. Методом полуколичественного спектрального анализа в углях установлено следующее суммарное содержание Be, V, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge в выделенных зонах ($n \cdot 10^{-3}$%): зона 1 — 3,3, 2 — 4,3, 3 — 2,7, 4 — 6,4. Более высокая редкометальная минерализация угольного вещества в зонах 2 и 4 может служить указанием низинного положения торфяного массива.

Петрографический состав. Полученные значения «е»: 1 зона — 88,5, 2 — 94,0, 3 — 91,0, 4 — 97,3 свидетельствуют о наиболее значительном разложении органического вещества торфа в зоне 2 и 4 и минимальном — в зоне 1. Петрографический состав угольного вещества подтверждает геоморфологическую дифференцированность древнего торфяного массива и хорошо согласуется с геохимическими особенностями соответствующих зон: степень разложения повышается параллельно росту pH (см. выше). Аналогичные закономерности наблюдаются и в современных торфяниках.

Приведенные выше данные содержат весьма полную информацию об условиях формирования расщепления пласта k_2^1. Их совместное использование позволяет с большей достоверностью

восстановить палеогеографическую обстановку торфонакопления и выявить особенности распределения и концентрации серы.

В начальный период, вскоре после подъема территории выше уровня моря, благодаря наличию в подпочвенном горизонте водоупорных глинистых пород и обилию атмосферных осадков, возникло повсеместное переувлажнение почвы и вследствие этого — заболачивание и торфонакопление. Образовавшийся торфяной массив располагался на выровненной, имеющей незначительный уклон в восточном направлении местности, прилегающей к руслу одной из проток обширной дельты. Торфонакопление нивелировало мелкие неровности рельефа и вскоре вся территория в пределах зон 1, 2 представляла собой единый болотный ландшафт, протягивающийся от берега дельтовой протоки на востоке далеко на запад, за пределы площади, ограниченной выходом пласта на поверхность в современной тектонической структуре.

Низкая зольность торфа, значительное преобладание в составе золы $SiO_2 + Al_2O_3$, низкая концентрация CaO и, вследствие этого, сравнительно кислая среда торфонакопления, малое содержание микроэлементов, а также относительно слабая разложенность органического вещества, — все это комплекс ассоциирующих признаков, указывающих на накопление торфа в пределах зоны 1 вне сферы воздействия аллювиальных или морских вод. Условно эту зону можно назвать верховой, имея при этом в виду, что она расположена на более высоких, относительно уровня протоки, участках рельефа, чем зона 2. Низкое содержание серы вполне соответствует геоморфологической позиции этой части торфяного массива. Зона 2 располагалась ближе к берегу и, вследствие этого, формирующийся здесь торфяной пласт подвергался постоянному влиянию дельтовых вод. Результатом является его высокая зольность, относительное увеличение в химическом составе золы элементов терригенного происхождения, повышенные содержания CaO (более щелочная среда), микроэлементов и более разложенное органическое вещество. Повышенная сернистость угля, являющаяся результатом воздействия дельтовых вод, вместе с другими качественными показателями указывают на низинный тип торфонакопления. Переход между зоной 1 и 2 по всем изученным качественным параметрам постепенный (границы зон на профиле в этом отношении, конечно, упрощают картину). Отметим, кстати, что особенности качественного состава зоны 2, сложившиеся, бесспорно, в период торфонакопления, позволяют исключить предположение о том, что выклинивание пласта $k_2^{1-н}$ является результатом эпигенетического размыва.

Следующему этапу истории торфонакопления соответствовало расширение (или миграция) дельтового потока, прекратившее торфонакопление на той части площади, которую ныне занимает пласт $k_2^{1-н}$.

Затопление пласта $k_2^{1в}$ и образование кровли было весьма быстрым, что легко понять, если учесть небольшие уклоны рельефа. Влияние изменившегося режима и состава торфяных вод в период, предшествующий захоронению пласта $k_2^{1-н}$, ощущается лишь в верхних горизонтах в виде увеличения сернистости и количества минерального материала.

Новое положение берега протоки совпадает приблизительно с линией расщепления пласта k_2^1. Западнее, в зоне 3, торфонакопление не прерывалось, но его условия несколько изменились. Здесь накапливался сравнительно более зольный, чем в зоне 1, сернистый торф с меньшим значением «к», более высоким содержанием CaO, менее кислой средой и большей разложенностью органического вещества.

Таким образом, изменившаяся палеогеографическая и ландшафтная обстановка вызвала эволюцию условий торфонакопления в зоне пласта k_2^1 в сторону низинного типа.

Окончательное оформление структуры расщепления в ее современном виде было обусловлено последовавшим в дальнейшем перемещением русла дельтового потока на восток и образованием пласта $k_2^{1в}$.

Существенная особенность обстановки накопления этого пласта (зона 4) состояла в том, что наращивание площади торфяного массива происходило в прибрежной зоне дельтового потока вслед за перемещением берега. В результате здесь формировался торф с характерными признаками низинного типа: высокой зольностью, повышенным содержанием в составе золы CaO и других элементов терригенного происхождения, а также максимальной редкометальной минерализацией угольного вещества. Близкие к нейтральным значения pH обусловили интенсивное разложение органического вещества торфа. В связи с частыми поступлениями сульфатсодержащих вод образовалась высокая сернистость и многочисленные горизонты рассеянной сульфидной минерализации и конкреции.

Немногие исследователи, которые касались вопросов распределения серы в расщепляющих пластах, всегда отмечали повышенные концентрации элемента вблизи зоны расщепления. В то же время не акцентировалось специально внимание на высокую, часто такую же, как в зоне расщепления, сернистость верхней из отщепившихся пачек (в известной мере это объясняется тем, что пачка часто имеет нерабочую мощность). Между

тем, если произвести стратиграфический анализ условий торфонакопления в том плане, как это сделано выше (на примере пласта k_2^1, то в большинстве случаев можно убедиться, что повышенные концентрации серы в зоне расщеплений связаны с обогащением верхней пачки пласта. Часто, однако, во всей зоне расщепления фиксируются аномально высокие содержания серы. Причины этого легко понять, если учесть, что здесь более или менее длительное время располагалась береговая линия, и, следовательно, торфяник на площади, прилегающей к берегу, формировался под влиянием сульфатсодержащих вод.

3. Зависимость распределения серы от региональной палеогеографической обстановки торфонакопления

В предыдущих разделах работы показаны закономерности распределения серы в пределах локальных площадей (от нескольких смежных шахтных полей до геолого-промышленных районов). Ниже делается попытка проанализировать особенности варьирования сернистости угольных пластов на всей, доступной для изучения площади их распространения в Донецком бассейне, и интерпретировать полученные данные на основании палеогеографической реконструкции условий древнего торфонакопления.

Группа пластов в стратиграфическом интервале i_3 ($i_3^{н-1}$, $i_3^{н-2}$, $i_3^{н-3}$, $i_3^{в}$)

Наиболее детально изучено северное крыло Должанско-Садкинской котловины (линия А—Б и В—Г), Шахтинско-Несветаевской (линия Д—Е) и Горняцкой (линия Ж—З) синклиналей (рис. 17).

Рисунок 17 представляет собой сводный профиль, характеризующий взаимоотношение всех угольных пластов в стратиграфическом интервале i_3. Положение линий слияния смежных пластов в плане изображено на рис. 18. Здесь же показано расположение синхронной торфонакоплению толщи аллювиально-дельтовых отложений, замещающей угленосные осадки во всем интервале i_3 или большей его части.

В последующем изложении сохраняется в целом принятая в настоящее время синонимика пластов, однако она сопровождается индексами (приведены в скобках), которые, вероятно, являются более логичными.

Как видно из приводимых графических материалов, угольные пласты образуют сложную пространственную структуру,

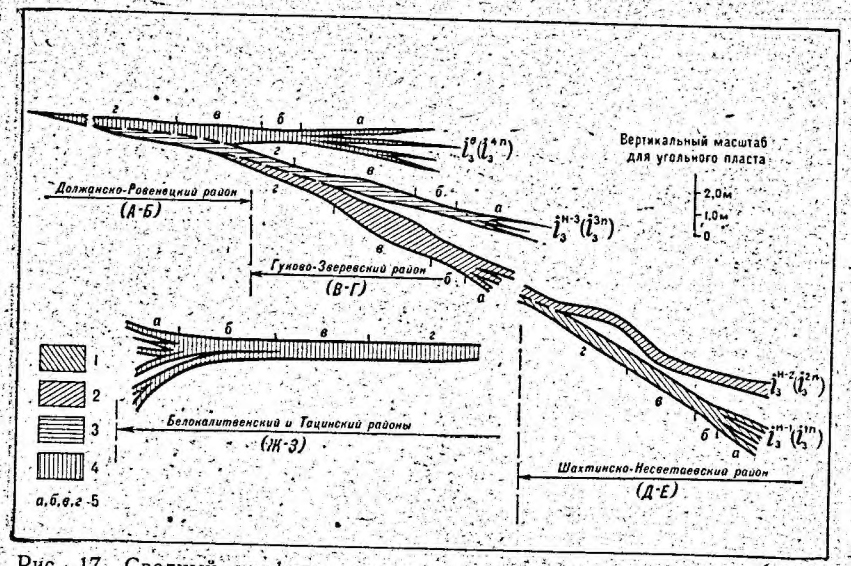


Рис. 17. Сводный профиль угольных пластов в стратиграфическом интервале i_3:
1 — зона 1; *2* — зона 2; *3* — зона 3; *4* — зона 4; *5* — подзоны

сформировавшуюся разновременно не только в стратиграфическом разрезе (что очевидно), но и по площади.

Комплексный анализ морфологии и качества угольных пластов позволяет выделить ряд генетических зон (рис. 17), каждая из которых соответствует определенному этапу торфонакопления. В каждой зоне, в свою очередь, по сочетанию морфологических особенностей пластов, распределению серы, золы и некоторых химических элементов, входящих в состав зольного остатка, выделены четыре подзоны: а, б, в, г (рис. 17). Такое разделение, естественно, схематизирует в действительности плавное варьирование структуры и состава угольных пластов, но в то же время позволяет акцентировать внимание на важных особенностях их изменчивости.

Ниже приводится характеристика пласта в подзонах зоны 1.

Зона 1 — $i_3^{н-1}$ (i_3 — 1 пачка). Участок профиля Д—Е.

Шахтинско-Несветаевский район

Морфология и мощность. В восточной части зоны (для упрощения дальнейших ссылок на профиле она выделена в виде подзоны «а») пласт имеет сложное строение, слагаясь

3—4 угольными пачками, разделенными прослоями углистых аргиллитов и аргиллитов. Общая мощность пласта колеблется от 1,20 до 2,50 м (среднее 1,95 м). Западнее количество породных прослоев уменьшается до 1—2 (подзона «б»). Вместе с этим уменьшается мощность пласта до 1,10 м и мощность угольных пачек до 0,90 м. Далее в этом направлении пласт, сохраняя относительно простое строение, уменьшается в мощности до 0,80 м (подзона «в»). Суммарная мощность угольных пачек колеблется от 0,60 до 0,90 м. Наконец, еще западнее мощность пласта

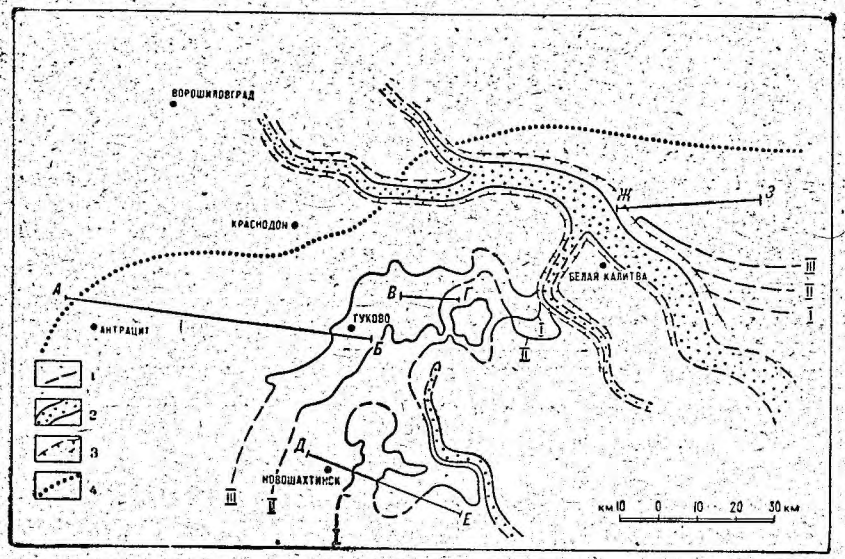


Рис. 18. Схематическая карта распространения угольных пластов в стратиграфическом интервале i_3: *1* — линии расщепления пластов, проведенные по мощности породного прослоя 1 м; *2* — зоны замещения пластов аллювиально-дельтовыми отложениями; *3* — линии расщепления пластов вблизи синтегенетических аллювиально-дельтовых комплексов; *4* — границы рабочей мощности пласта

снижается до 0,6 м (подзона «г»). На большей части площади зона 1 отделяется от зоны 2 породной толщей, мощность которой равномерно снижается в западном направлении до полного выклинивания (рис. 17), после чего стратиграфическая граница между зонами становится неотчетливой и может быть установлена только по данным дифференциального и петрографического анализа. Мощность пласта в западной части подзоны «г» постепенно уменьшается до 0,30 м.

Сера. Сернистость пласта в выделенных подзонах изменяется следующим образом. В подзоне «а» содержание серы равно в среднем 1,75% (пределы колебаний от 0,8 до 2,7%). В подзоне

«б» среднее содержание серы заметно выше — 3,5% (от 1,0 до 5,5%), в подзоне «в» сернистость уменьшается до 2,1% (от 1,0 до 4,0%). Наконец, в подзоне «г» она постепенно снижается до 1,4% (от 0,7 до 2,5%). Таким образом, участки максимальной концентрации серы локализуются в пределах подзоны «б».

Зола. Выделенные подзоны характеризуются следующими значениями зольности угольного пласта. Подзона «а» — общая зольность изменяется от 45,0 до 59,0% (среднее 51,3%), зольность угольных пачек колеблется от 19,0 до 29,0%, подзона «б» — 18,0—35,0% и 27,2% соответственно. В дальнейшем наблюдается отчетливое снижение зольности в подзонах «в» и «г» в среднем до 15,6 и 14,3%.

Химический состав золы обнаруживает уменьшение от подзоны «а» к подзоне «г» содержания CaO и более высокое значение коэффициента «к» в подзонах «а» и «г» по сравнению с «б» и «в».

Аналогичная изменчивость, естественно, при других количественных показателях, отчетливо проявляется и в пределах всех остальных зон: зона 2, пласт $i_3^{н-2}$ (i_3 — 2 пачка). Участок профиля В—Г, Гуково-Зверевский район. Зона 3, пласт $i_3^{н-3}$ (i_3 — 3 пачка). Участок профиля В—Г, А—Б, Гуково-Зверевский и Должано-Ровенецкий районы. Зона 4, пласт $i_3^{в}$ (i_3 — 4 пачка). Участок профиля В—Г, А—Б, Гуково-Зверевский и Должано-Ровенецкий районы. Это обстоятельство позволяет не давать ниже их описания, отослав читателя к специальной работе [109].

Перейдем к палеогеографической интерпретации изложенного выше фактического материала.

Можно полагать, что каждая из выделенных зон в период торфонакопления представляла собой единый торфяной массив, геоморфологическая дифференцированность которого зафиксирована в площадной изменчивости морфологии и качества угольных пластов. Подзона «а» во всех случаях представляла собой участок торфяника, располагавшийся вблизи лагунного побережья или берега аллювиально-дельтовой протоки. Последнее определяло неустойчивые условия торфонакопления и частый занос торфяника терригенным материалом, в результате чего формировалась сложная структура пласта.

Общая мощность пластов в подзонах «а», как правило, значительно выше, чем в остальных подзонах. Активному гидрологическому режиму торфяной залежи сопутствовало насыщение органической массы растворенным и обломочным минеральным веществом, характерным для высокозольных торфов соотношением химических элементов в составе золы (высокое содержание $SiO_2 + Al_2O_3$ — «к» значительно больше единицы). Зольность пласта в подзонах «а» всегда максимальна. Интенсивная аэрация в большинстве случаев препятствовала процессам биогенной сульфатредукции и сульфидообразования. Поэтому, несмотря на вероятно повышенное содержание сульфатов в торфяных водах, сернистость торфов оказалась в целом невысокой. Значительные концентрации CaO в угле свидетельствуют о слабокислой и нейтральной среде торфонакопления. По комплексу признаков можно считать торфонакопление в подзонах «а» близким к низинному прибрежному (морскому или аллювиальному) типу.

Среди отличительных черт строения и качества пласта в пределах подзон «б» и «в» следует отметить постепенное упрощение структуры (морфологии). Именно в пределах этих подзон возникают оптимальные условия для торфонакопления, и вследствие этого угольные пласты имеют часто наибольшую суммарную мощность угольных пачек. В большинстве случаев максимум мощности угольных пачек располагается в подзоне «в». Характерным признаком подзон «б» и «в» является постепенное снижение зольности и изменение химического состава золы, связанное, главным образом, с уменьшением концентрации терригенного SiO_2 (величина «к» уменьшается). Одновременно снижается содержание CaO в угле, чему соответствует уменьшение pH. Вследствие ослабления уровня аэрации торфяной залежи возрастает содержание серы до максимума, положение которого определяется оптимальным соотношением условий, регулирующих интенсивность бактериальной сульфатредукции в торфе. Во всех случаях средне- и высокосернистые угли расположены в пределах рассматриваемых подзон. Интересно отметить, что повышенная сернистость углей обычно сочетается с содержанием золы порядка 20,0—30,0%. По-видимому, зольность в данном случае является показателем наиболее благоприятного для накопления сернистых соединений водно-минерального режима и уровня Eh торфяной залежи. По сравнению с подзонами «а», «г» подзоны «б», «в» можно отнести к переходному типу.

Переходя теперь к оценке особенностей подзоны «г», следует отметить, что постепенное снижение зольности до весьма низких значений и увеличение при этом величины «к» за счет повышения концентрации SiO_2 в золе, уменьшение содержания CaO в угле (и, соответственно, кислая среда торфонакопления), снижение сернистости до минимальных величин — все это свидетельство ослабления влияния морского бассейна вследствие его большой удаленности, а также перехода массива на более возвышенные участки рельефа. Таким образом, торфонакопление в подзоне «г» имеет комплекс признаков, характерных для верхо-

вого типа. Сходство качественных и морфологических особенностей пластов во всех зонах указывает на однотипную дифференцированность торфяного ландшафта на всех этапах торфонакопления в изученном районе.

Изложенные данные позволяют восстановить механизм и последовательность формирования системы пластов в стратиграфическом интервале i_3. Торфонакопление, возникающее вначале в зоне 1, развивалось в пределах геоморфологически неоднородного торфяного массива практически одновременно на всей его площади. Увеличение скорости тектонического погружения местности повлекло за собой затопление пласта водами трансгрессирующего морского бассейна и его последующее захоронение под толщей донных осадков. Конечное положение берега фиксируется линией выклинивания породной толщи, разделяющей зоны 1 и 2 («зона расщепления пласта» по распространенной терминологии). Западнее этой линии торфонакопление могло продолжаться с интенсивностью, определяемой конкретными особенностями тектонической и ландшафтной обстановки. Заметим, что вследствие близости берега лагуны в этот период вероятно формирование прослоев торфа с резко отличным от нижележащих слоев качественным составом (высокой зольностью, сернистостью). Последнее служит одним из объяснений часто наблюдаемого повышения сернистости углей вблизи зон расщепления пластов.

Подъем территории и регрессия моря привели к возобновлению процессов торфонакопления на освободившейся территории (образование зоны 2) с аналогичной в принципе схемой геоморфологической зональности торфяного массива. В западной части зоны этому новому этапу торфонакопления соответствовало дальнейшее наращивание мощности пласта. В то же время область торфонакопления распространилась на новые площади. Повторение в дальнейшем всей последовательности геологических процессов привело к формированию зон 3 и 4, т. е. структуры в целом.

Гидрографическая сеть торфяных массивов создавала в пределах соответствующих зон собственную морфологическую и качественную зональность на прилегающих площадях.

Руководствуясь только схемой, изображенной на рис. 17, можно предположить и иное взаимоотношение пластов. Легко, например, увидеть в этой структуре один, весьма протяженный с востока на запад, пласт, имеющий серию отщеплений кверху и на восток. В общем случае такая структура могла сформироваться в результате последовательного наступления моря на огромную область одновременного торфонакопления (нижний

пласт) с периодическими отступлениями (регрессией) береговой линии, в результате которых образовались отщепившиеся (верхние) пласты.

Если не принимать во внимание данные о качественном составе пластов, то такое предположение можно было бы считать вероятным и даже равноправным. Тем не менее комплексный анализ всего имеющегося материала позволяет обоснованно отвергнуть этот вариант.

Действительно, периодическое варьирование структуры и качества каждого пласта трудно объяснить, исходя из предположения о единой зоне торфонакопления, поскольку геоморфологическая дифференцированность последней должна быть более простой и в принципе близкой к той пространственной схеме, которая установлена выше для каждой отдельной зоны.

Перейдем к оценке общей палеогеографической обстановки формирования пластов в стратиграфическом интервале i_3 на всей изученной площади.

Специальные литофациальные исследования [193] показывают, что в период формирования свиты C_2^4 наиболее вероятно расположение морского бассейна в юго-восточном секторе Донбасса. Основной зоной размыва, по-видимому, являлся Воронежский кристаллический массив, откуда происходил снос минерального материала по системе крупных, длительно действовавших водотоков. Последние образовали дельтовую систему с широкой ассоциацией фациальных типов осадков от типично-русловых до подводно-дельтовых отложений.

Сочетание дельты с заболоченным лагунным побережьем определяло пространственные особенности торфонакопления. Занимая плоское побережье лагуны и значительные площади в глубине суши, торфяные массивы приобретали характерную геоморфологическую дифференцированность. Линии I—III (см. рис. 18), которые называют линиями расщепления, являются по существу границами площади затопления торфяных массивов в момент максимума трансгрессии, за которыми пласты стратиграфически смежных зон непосредственно контактируют друг с другом.

Отчетливое смещение линий I—III в западном и северном направлениях является следствием систематического (хотя и прерывистого) расширения площади лагуны, и вследствие этого — миграции берега. Это обстоятельство позволяет прийти к выводу о развивающемся трансгрессивном расширении сферы прогибания в сторону суши в период формирования соответствующего интервала донецкого карбона.

Границы области торфонакопления западнее и севернее ли-

нии III прослеживаются достоверно только на площади, где пласт имеет рабочую мощность. За ее пределами пласт, судя по одиночным данным, распространен на больших пространствах, имея повсеместно характерные признаки внутриконтинентального торфонакопления (низкую сернистость).

Учитывая фактический материал и его палеогеографическую интерпретацию, можно предпринять попытку обобщения закономерностей распределения серы. Если не принимать во внимание второстепенных деталей, становится совершенно ясным зональное расположение многосернистых углей в пределах торфяных массивов. Эти зоны располагаются в пространстве таким образом, что как бы повторяют контур береговых линий лагун или аллювиально-дельтовых протоков, приближаясь или удаляясь от них в зависимости от геоморфологических особенностей ландшафта. Не подлежит сомнению, что положение зон многосернистых углей в пространстве в конечном итоге отражает геохимическую зональность торфяников и соответствует оптимальным соотношениям между уровнем аэрации торфяной залежи и поступлением в нее сульфатов. Заметим, что удовлетворяющая всему объему фактического материала интерпретация зонального распределения серы в угольных пластах, как, впрочем, и других особенностей изменения их качественного состава, может быть дана только исходя из предположения о длительном и одновременном развитии торфонакопления в пределах выделенных зон.

Угольный пласт l_3

В качестве еще одного примера, иллюстрирующего особенности регионального распределения серы, выбран пласт l_3, распространенный на большей части площади Донецкого бассейна, хорошо разведанный и отрабатываемый многочисленными шахтами.

Описанию пласта в отдельных угленосных районах посвящены обстоятельные тематические отчеты. Его морфология изучена В. Н. Волковым [24], петрографический состав — А. М. Лаптевой [121] и В. И. Узюком [185].

В период формирования свиты C_2^6 Донецкий бассейн большую часть времени представлял собой мелководный залив, расположенный на северо-востоке эпиконтинентального моря. С запада и юга залив обрамлялся временами заболачиваемой низменностью, пересекаемой аллювиальными водотоками [56]. Торфонакопление развивалось в сравнительно кратковременные периоды, когда вследствие замедления темпа тектонических движений происходило выравнивание рельефа, отмирание гидросети

и резкое ухудшение условий стока. Палеогеографическая обстановка, предшествующая заболачиванию и торфонакоплению пласта l_3, характеризуется рисунком 19 [56]. Как будет показано ниже, пространственные особенности последующего торфонакопления наследовали основной палеогеографический план региона.

Строение и качественная характеристика пласта представлены в виде схематических карт (рис. 20—22), совместный анализ которых позволяет выявить следующие важные закономерности.

На южной и западной периферии доступной для изучения площади Донбасса протягивается зона преимущественно низкозольных углей с небольшим содержанием CaO и преобладанием маловосстановленных и переходных типов (рис. 20). Для этой зоны (с целью упрощения дальнейших ссылок назовем ее первой) наиболее характерно простое строение пласта (рис. 22) и малая мощность. В его составе выделяются два петрографических слоя. Для этой зоны характерны низкие (в среднем до 1,5%) содержания серы (рис. 21). Северные и юго-восточные границы зоны, ограниченные изолинией зольности 10,0% и сернистости 1,5%, несмотря на прихотливость контуров, имеют сходную конфигурацию. Согласованность с ними морфологических особенностей менее полная, хотя общее преобладание простого строения очевидно.

Южные генетические границы зоны не могут быть надежно определены из-за размыва отложений свиты C_2^6. Первоначальное распространение пласта в этом направлении, вероятно, ограничивалось возвышенными склонами Украинского кристаллического массива. На западе его протяженность могла быть значительной [190].

Аналогичное строение и состав пласт l_3 имеет на локальных участках в центральной и северо-восточной частях территории, однако в целом картина здесь существенно иная: сложное (двух, трех- и даже четырехпачечное) строение на большей части площади (рис. 22) сочетается с высокой зольностью, большим содержанием кальция, преобладанием восстановленных типов углей (рис. 20, 21).

В составе пласта выделяется от пяти [121] до десяти [185] петрографических прослоев. Содержание серы заметно более высокое, чем в зоне 1 (см. рис. 21).

Наиболее высокая зольность (более 15,0%) и сложное строение наблюдается в пределах вытянутых в северо-восточном направлении узких полос, пространственно тяготеющих в западной половине бассейна к положению аллювиальных потоков в доторфяную стадию седиментации (см. рис. 20, 22). Две—три подоб-

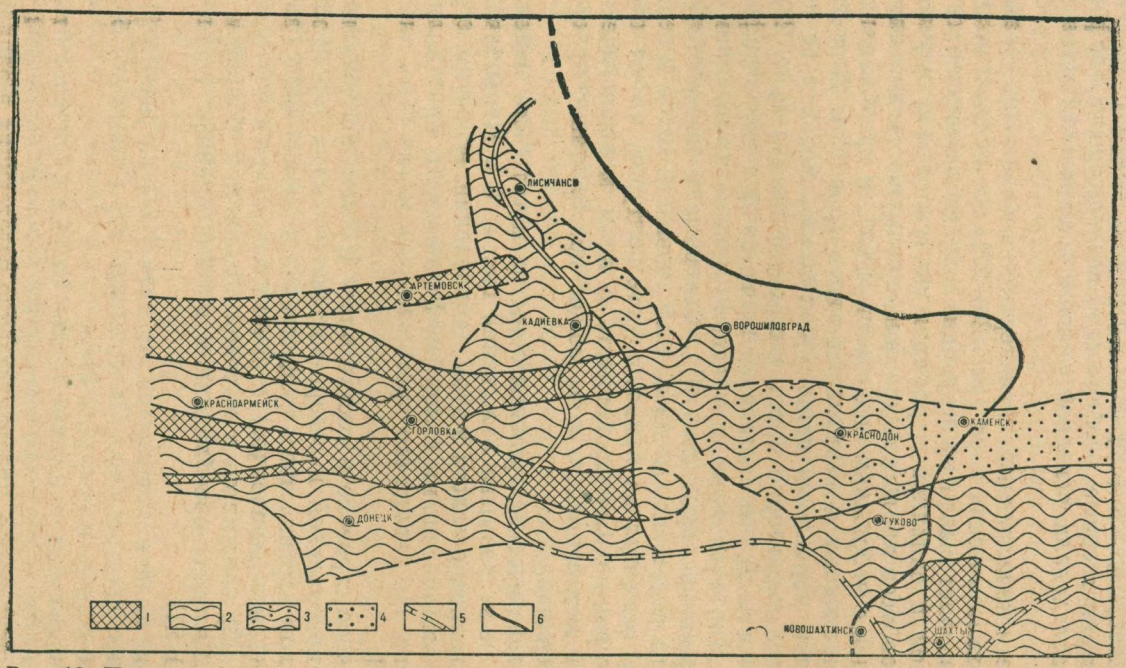


Рис. 19. Палеогеографическая карта регрессивной части цикла l_3—L_4. Свита C_2^6 (по Ю. А. Жемчужникову с соавт. [56] с некоторыми упрощениями); *1* — фации песчаных осадков русла; 2 — фации песчано-алевролитовых осадков зоны волновой ряби заливно-лагунного побережья; *3* — фации чередования песчано-алевролитовых осадков зоны волнений прибрежной части моря; *4* — фации песчаных осадков зоны морских течений; *5* — граница распространения известняка в кровле пласта

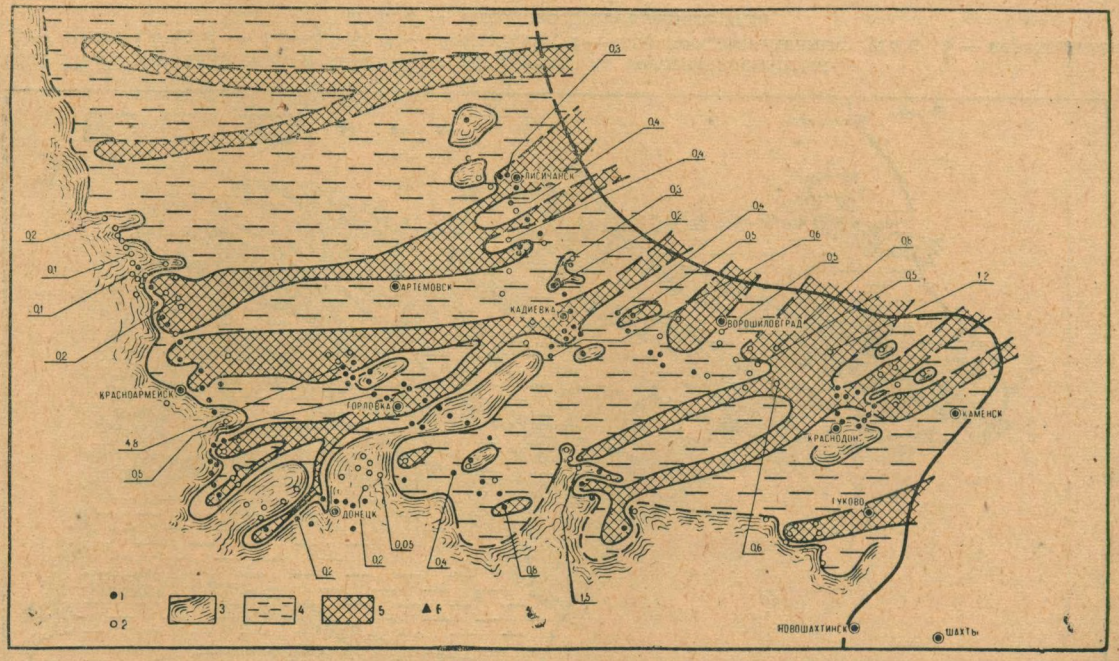


Рис. 20. Зольность пласта l_3:
1 — данные по шахтам; *2* — данные по геологоразведочным участкам; *3* — зольность менее 10%; *4* — зольность 10—15%; *5* — зольность более 15%; *6* — содержание CaO в угле, %

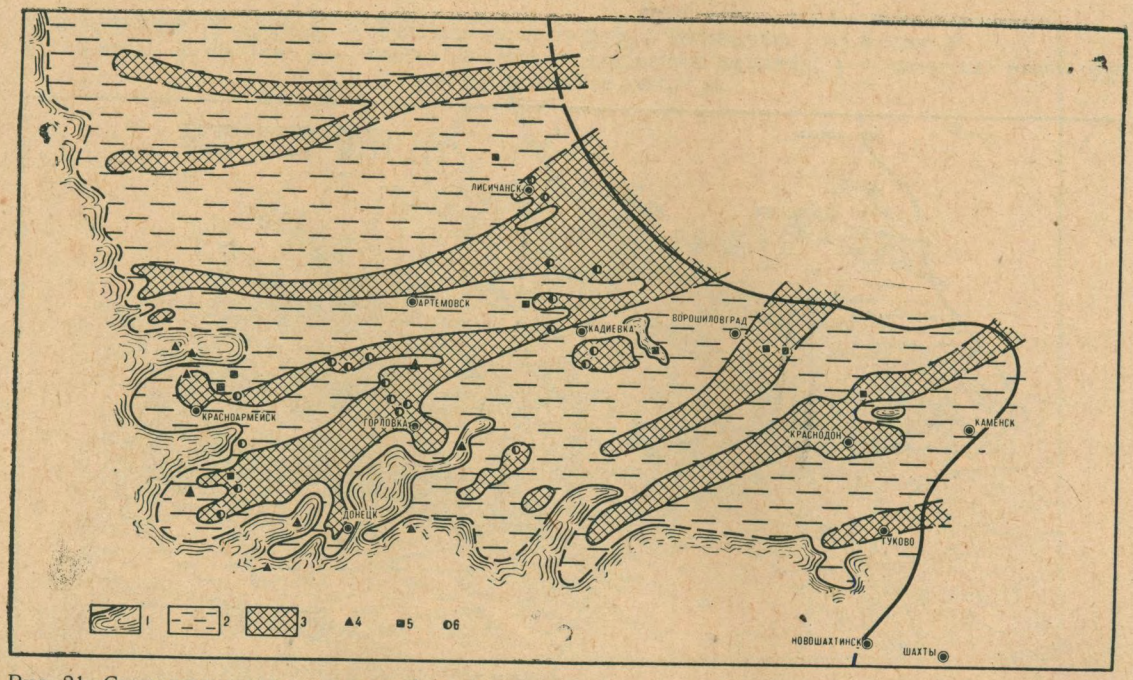


Рис. 21. Содержание серы в пласте l_3 и типы углей по восстановленности:
1 — менее 1,5%; *2* — 1,5—3,5%; *3* — более 3,5%; *4* — маловосстановленные угли; *5* — переходные угли; *6* — высоковосстановленные угли

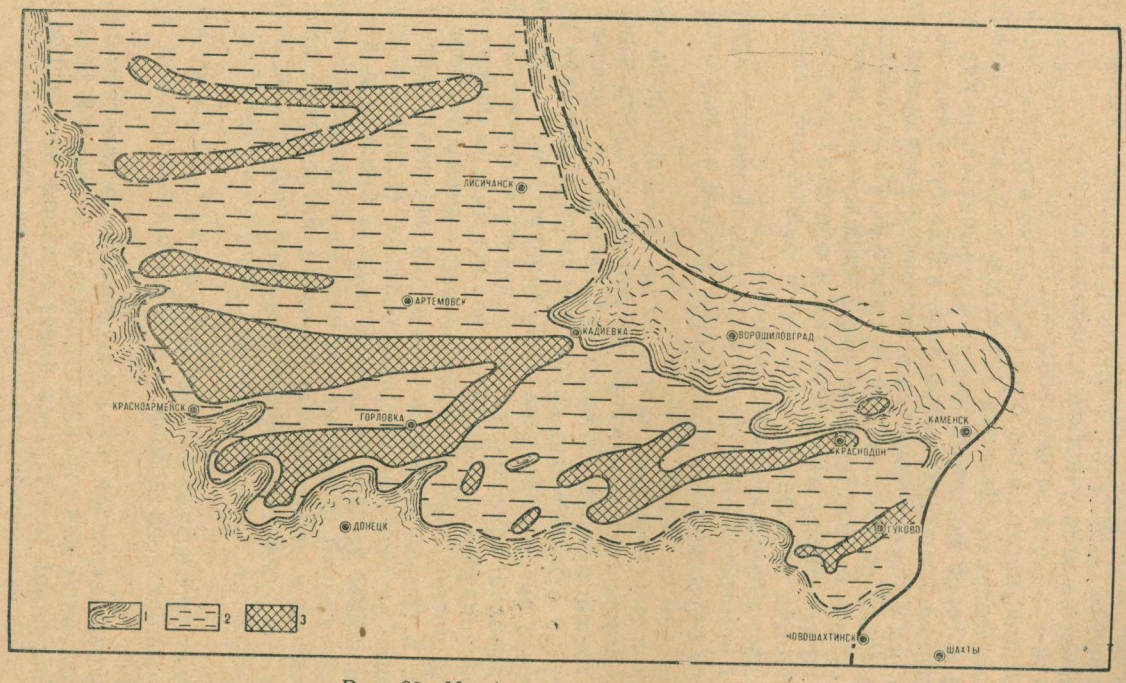


Рис. 22. Морфология пласта l_3:
1 — пласт состоит из 1 пачки; *2* — пласт состоит из 2 пачек; *3* — пласт состоит из 3—4 пачек

ные зоны отчетливо устанавливаются и на востоке. К этим участкам высокой зольности и сложного строения приурочены наиболее сернистые угли (более 3,5%). Содержание редких и рассеянных элементов (германия, бериллия, скандия, галлия и др.) увеличивается на этих участках в несколько раз.

Условной границей второй зоны на востоке и северо-востоке является линия, проходящая ориентировочно в районе Лисичанска, Ворошиловграда, Донецка (Ростовской области), Новошахтинска, за которой мощность пласта уменьшается до нерабочей. Расположенная восточнее третья зона характеризуется не только низкой, но и уменьшающейся в восточном направлении мощностью, высокой сернистостью и зольностью. Из-за плохой изученности судить о пространственном распределении морфологических и качественных характеристик в пределах третьей зоны невозможно. На площади Тацинского и Задонского угленосных районов пласт полностью выклинивается.

Анализ комплекса приведенных фактов позволяет прийти к выводу, что формирование пласта происходило в следующей палеографической ситуации (рис. 23).

Торфяной массив l_3 располагается на плоской, слегка наклоненной на северо-восток приморской равнине, которая в период, непосредственно предшествующий заболачиванию, представляла собой систему относительно крупных и мелких островов разделенных сетью речных протоков. При приближении к морю в результате дробления речная сеть становилась все более сложной.

Торфонакопление, начавшееся в период максимального выполаживания продольного профиля речной системы и деградации гидросети, в гидрологическом отношении обеспечивалась главным образом за счет атмосферных осадков. Наличие глинистых пород в подошве торфяного пласта делало влияние подземных вод незначительным. Важными элементами гидрологического режима являлись внутриболотные водотоки, питаемые водами, стекающими с окружающей торфяной массив территории, а также периодическое вторжение в область торфонакопления морских вод.

В структуре торфяного ландшафта могут быть выделены верховая, низинная зона и зона морской окраины области торфонакопления.

Положение верховой зоны фиксируется комплексом признаков, характерных для угольного пласта в описанной ранее зоне первой. Торфяной пласт здесь имеет в целом небольшую мощность и простое строение. Преобладающее питание атмосферными осадками и расположение выше уровня затопления морскими и аллювиальными водами обусловило небольшую золь-

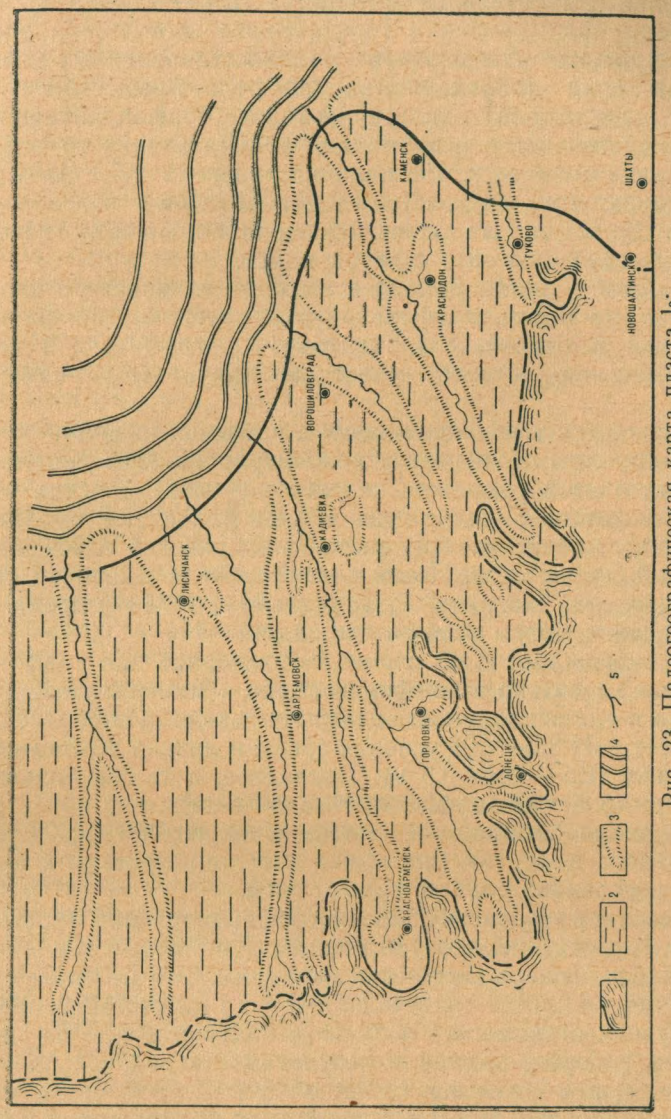


Рис. 23. Палеогеографическая карта пласта l_3:
1 — внутриконтинентальное торфонакопление в верховой зоне прибрежной равнины; *2, 3* — параллическое торфонакопление в низинной зоне прибрежной равнины (*2* — повышенные участки, *3* — пониженные участки); *4* — паралическое торфонакопление в зоне приморской окраины; *5* — основные внутриболотные водотоки

ность, низкое содержание серы. Отчетливая обедненность CaO и вследствие этого более кислая среда (pH 4,5—5,5) и сравнительно высокий окислительный потенциал (Eh — 0,2—0,1 в) при малой скорости формирования торфогенного слоя имели следствием преимущественное развитие маловосстановленных углей.

Низинная зона (определяемая морфолого-вещественными признаками зоны второй) характеризовалась торфонакоплением в условиях неустойчивого и временами весьма активного гидрологического режима вследствие наличия развитой системы периодически возникавших внутриболотных водотоков и нагонов воды с моря. В результате здесь образовался морфологически сложный и высокозольный торфяной пласт.

Полосовидные участки наиболее высокой зольности и сложного строения, по-видимому, фиксируют положение пониженных участков зоны и основных элементов гидрографической сети торфяного массива. К этим участкам приурочены размывы пласта.

Характерная для торфонакопления в пределах низинной зоны высокая сернистость объясняется концентрированным поступлением сульфат-иона в торфяную залежь в составе морских вод. При этом сульфатсодержащие воды чаще и длительнее проникали на наиболее низкие участки рельефа, образовав здесь зоны максимальной сернистости. Почти повсеместно повышенная сернистость в пределах низинной зоны указывает в то же время на частое затопление морем всей ее площади.

Высокое содержание CaO в угле, характерное для торфяников, питаемых не только атмосферными, но и минерализованными морскими и аллювиальными водами, определило слабокислые и нейтральные (pH 6,0—7,0) условия среды и низкий окислительный потенциал (Eh — 0,4—0,3 в). Последнее, а также большая скорость формирования торфогенного слоя вследствие интенсивного наращивания биомассы и частых перекрытий торфа слоями минерального вещества (породные прослои) привели к формированию восстановительных типов углей.

В зоне морской окраины области торфонакопления (третьей зоне) пласт l_3 имеет нерабочую мощность и вследствие этого, как указывалось выше, практически не изучен. Тем не менее сам факт снижения мощности свидетельствует о том, что обстановка торфонакопления становилась все менее благоприятной по мере приближения к берегу залива в результате частых затоплений морскими водами и размыва торфяной массы. Эту часть торфяника можно условно отнести к низинному прибрежному типу.

Обобщая особенности распределения серы в пласте l_3, можно отметить смену в южном и западном направлениях высокосернистых углей, формировавшихся в паралической обстановке зоны морской окраины, низкосернистыми, занимавшими внутриконтинентальную область.

Сравнение общей палеогеографической зональности, предшествующей торфонакоплению (регрессивная часть цикла l_3—L_4, рис. 19) и в период торфонакопления, выясняет их отчетливую взаимосвязь. Последняя проявляется главным образом в сходном разделении территории на площади преимущественного развития континентальной и прибрежно-морской обстановок и в меньшей степени — в ориентации и расположении водных потоков. Имеющиеся в то же время различия (например, большая сложность внутриболотной гидрографической сети и ее некоторая переориентировка) свидетельствуют о непринципиальной геоморфологической эволюции ландшафта или, быть может, о более высокой разрешающей способности примененного метода реконструкции.

Сходная зональность с небольшими территориальными перераспределениями сохраняется и в перекрывающих пласт l_3 отложениях, о чем можно судить по расположению известняка в кровле пласта (рис. 16, *а*) и в еще большей степени — по палеогеографической карте трансгрессивной части цикла [56]. Это обстоятельство свидетельствует о длительном сохранении основной геоморфологической структуры региона, поддерживаемой, по-видимому, стабильными различиями темпа тектонических движений в соответствующих зонах. Наследование геоморфологической зональности — один из основных факторов, определяющих генетическую связь торфо- и литогенеза.

4. Связь сернистости углей с литологическим и фациальным составом вмещающих пород

Важным вопросом, который необходимо рассмотреть в связи с закономерностями распределения серы в угольных пластах, является связь сернистости с литологическим и фациальным составом пород угленосной толщи и, главным образом, с породами кровли пластов.

А. З. Юровский [194, 195] на примере нескольких пластов Донецко-Макеевского геолого-промышленного района Донбасса показал, что высокое содержание серы, как правило, совпадает с наличием в кровле пласта известняка или песчаника. Глинистому составу кровли (аргиллиты, алевролиты) соответствует различная, но обычно низкая сернистость. А. З. Юровский полагает, что роль кровли могла состоять в регулировании кислотно-

сти торфяника (воды, просачивающиеся через известняк, всегда имели щелочную реакцию, способствующую процессу восстановления сульфатов). Различная проницаемость пород кровли регулирует доступ железосодержащих пресных вод в торфяной пласт.

Таким образом, в интерпретации связи сера—породы кровли А. З. Юровский следует гипотезе накопления некоторой части серы (сульфидной) после погребения пласта. В то же время он указывает, что тип кровли угольных пластов является далеко не единственным фактором, определяющим сернистость углей.

Характеристика сернистости некоторых угольных пластов в зависимости от литологического состава перекрывающих пород по литературным данным, фондовым материалам и материалам автора приведены в таблице 10.

Анализ данных таблицы позволяет сделать ряд важных выводов.

Среднее содержание серы в пластах, перекрытых аргиллитами и алевролитами, различается незначительно, т. е. эти типы кровли представляли в целом равные возможности для накопления серы в углях. Среднее содержание серы в пластах с песчанистой и известняковой кровлей значительно выше.

Максимальные концентрации серы в пластах с разными типами кровли — аргиллитами, алевролитами, песчаниками, известняками — представляют собой следующий ряд: 4,7—5,0—5,9—4,5. Таким образом, наибольшую сернистость обнаруживают пласты, залегающие под песчаной кровлей.

В пластах, имеющих на разных участках разную кровлю, максимум сернистости может быть связан с любым из литологических типов перекрывающих пород. В этом легко убедиться, если сравнить данные по пластам h_3, i_3^1, k_2, k_6, l_1. В пластах, имеющих все типы кровли (пласты i_3^1, $k_2^в$, l_6, m_9), максимальные содержания серы отмечены на площадях с алевролитами и песчаниками.

Произвольное расположение максимумов сернистости проявляется и при сопоставлении литологии кровли не со средними содержаниями серы в пласте, а с сернистостью только его верхних частей (пачек), где влияние кровли, казалось бы, должно быть особенно заметным. В качестве примера показательны данные таблицы 11, где приведены содержания серы в верхней пачке пласта $k_2^н$ (Каменско-Гундоровский геолого-промышленный район) в зависимости от состава кровли.

Наибольшее содержание серы в данном случае под аргиллитами явно не соответствует гипотезе проникновения сульфатсодержащих растворов из кровли в угольный пласт.

В свете приведенных фактов становится очевидным отсутст-

Таблица 10

Индексы пластов	Наименование геолого-промышленных районов	Количество точек опробования	Литологический тип кровли			
			аргиллиты	алевролиты	песчаники	известняки
1	2	3	4	5	6	7
h_3	Луганский, Донецко-Макеевский, Алмазно-Марьевский, Центральный	23	1,8	0,89	—	3,33
h_6	Луганский, Донецко-Макеевский, Центральный	19	1,2	1,40	2,70	—
h_{10}	Луганский, Краснодонский, Донецко-Макеевский, Алмазно-Марьевский, Центральный	42	2,4	2,20	—	3,93
h_{11}^1	Шахтинско-Несветаевский	86	1,6	1,70	1,70	—
l_2	Каменско-Гундоровский	86	2,9	2,80	3,10	—
l_2^{1-b}	Шахтинско-Несветаевский	569	2,4	2,20	1,80	—
l_3^1	Каменско-Гундоровский	77	2,8	2,70	4,40	3,10
$i_3^н$	Шахтинско-Несветаевский	674	2,4	2,20	2,30	—
$i_3^в$	Шахтинско-Несветаевский	274	2,5	2,90	4,50	—
k_2^1	Белокалитвенский	48	3,2	3,10	3,50	—
k_2^b	Каменско-Гундоровский	305	4,9	4,40	5,90	5,80
k_2	Луганский, Алмазно-Марьевский, Центральный, Селезневский	15	2,5	4,40	1,90	—
k_2^2	Краснодонский, Центральный	30	2,9	—	2,60	—
k_3	Луганский, Алмазно-Марьевский, Центральный, Селезневский	56	1,7	2,70	—	3,80
k_4	Луганский, Донецко-Макеевский, Алмазно-Марьевский, Центральный	14	4,6	—	—	4,40
k_5	Луганский, Краснодонский, Донецко-Макеевский, Алмазно-Марьевский, Центральный, Селезневский	94	1,7	2,10	2,30	—

Продолжение табл. 10

1	2	3	4	5	6	7
k_6	Луганский, Донецко-Макеевский, Алмазно-Марьевский, Селезневский	51	3,5	1,50	0,75	—
k_7	Луганский, Донецко-Макеевский, Алмазно-Марьевский, Селезневский, Лисичанский	30	2,7	2,10	1,00	—
k_7^1	Краснодонский, Донецко-Макеевский, Алмазно-Марьевский, Центральный, Селезневский	34	3,7	5,20	4,60	—
k_8	Луганский, Донецко-Макеевский, Алмазно-Марьевский, Центральный, Красноармейский, Лисичанский	119	4,0	2,40	—	4,30
l_1	Лисичанский, Донецко-Макеевский, Алмазно-Марьевский, Центральный, Селезневский, Красноармейский, Луганский	75	3,9	3,20	—	2,80
l_2^1	Красноармейский, Донецко-Макеевский, Алмазно-Марьевский, Центральный, Селезневский, Лисичанский	76	3,9	4,50	—	4,10
l_3	Луганский, Краснодонский, Донецко-Макеевский, Алмазно-Марьевский, Центральный, Селезневский, Красноармейский, Лисичанский	90	2,8	2,50	—	3,40
l_4	Донецко-Макеевский, Алмазно-Марьевский, Центральный, Селезневский, Красноармейский, Лисичанский	89	2,9	2,80	—	3,20
l_5	Алмазно-Марьевский, Центральный, Селезневский, Лисичанский	64	4,2	4,30	—	3,60
l_6	Белокалитвенский, Донецко-Макеевский, Алмазно-Марьевский, Центральный, Селезневский, Красноармейский, Лисичанский	73	3,1	4,40	4,30	4,10
l_7	Донецко-Макеевский, Алмазно-Марьевский, Центральный Красноармейский, Лисичанский	71	2,6	1,50	3,90	—
l_8	Донецко-Макеевский, Алмазно-Марьевский, Центральный, Красноармейский, Лисичанский	55	3,7	2,70	3,50	—
m_3	Красноармейский, Донецко-Макеевский, Алмазно-Марьевский, Центральный, Селезневский	89	2,7	3,10	3,10	—
m_8^1	Краснодонецкий	129	3,3	3,10	3,70	—
m_9	Центральный, Белокалитвенский	20	3,2	3,40	5,80	3,40
	Среднее	3391	2,9	2,70	3,70	4,50

вие однозначной связи между содержанием серы в углях и литологическим составом перекрывающих пород. Значительно более определена связь сернистости с фациальным типом перекрывающих пласт пород.

Таблица 11

Литологический тип кровли	Количество точек опробования	Содержание серы в верхней пачке, %
Аргиллиты	30	3,4
Алевролиты	19	2,9
Песчаники	6	2,5

Только известняки в каменноугольных отложениях Донбасса всегда являются морскими образованиями и поэтому их присутствие в перекрывающих угольные пласты осадках служит неоспоримым доказательством прибрежно-морского торфонакопления. Это объясняет постоянную ассоциацию высокосернистых углей с известняковой кровлей пластов. Все остальные литологические типы пород кровли распределены по широкому спектру фациальных обстановок от морских до континентальных. Вследствие этого сернистость пластов, залегающих под аргиллитами, алевролитами и песчаниками, варьирует в широких пределах, достигая максимальных значений в тех случаях, когда соответствующие литологические типы пород представляют собой морские или прибрежно-морские отложения. С этой точки зрения повсеместно высокая и малозависящая от состава кровли сернистость некоторых пластов ($k_2^в$, l_6, m_9) легко объясняется близкой фациальной принадлежностью различных типов перекрывающих их осадков, а максимумы, связанные с песчаными породами, по-видимому, определяются тем, что последние отлагались на участках понижений рельефа торфяных массивов, которые обычно наилучшим образом снабжались сульфатами на торфяной стадии формирования угольного пласта.

Приведенные выше данные убеждают в том, что анализ связи сернистости угольных пластов с вмещающими, главным образом перекрывающими породами, должен основываться не на литологических, а на фациальных характеристиках последних.

Гипотеза о наличии связи между высокой сернистостью углей и наличием морских отложений в их кровле была, по-видимому, впервые высказана Д. Уайтом и Р. Тиссеном [261] и позднее подтверждена многими исследователями [12, 199, 219, 222, 250, 251, 252, 262].

В отечественной литературе наиболее обстоятельное изучение

связи сернистости углей с вмещающими породами выполнены в Донецком бассейне [88, 144, 189, 195].

Впервые Е. О. Погребицкий [144] указал на закономерную связь сернистости углей с фациальной обстановкой угленакопления. В дальнейшем этот вопрос был исследован А. З. Широковым [189], который установил связь содержания серы в углях с фациальным составом перекрывающих пород.

Высокая сернистость в сочетании с наличием в кровле морских отложений характерна для угольных пластов Подмосковного, Кизеловского и некоторых других угольных бассейнов страны. Таким образом, факт связи сернистости пластов с фациальным составом кровли представляется в достаточной степени бесспорным. Значительно менее ясен вопрос о генетической основе этой связи.

Большинство исследователей вовсе не касаются этой стороны проблемы, ограничиваясь лишь констатацией факта. Однако некоторые приходят к выводу о влиянии процессов формирования кровли на сернистость, указывая на проникновение (инфильтрацию) серосодержащих растворов из перекрывающих пород в погребенный торфяник.

Неприемлемость последней точки зрения вытекает из всей приведенной выше аргументации в пользу формирования сернистости в торфяную стадию угольных пластов.

Иными словами, к моменту перекрытия пласта породами кровли его сернистость фактически уже была сформирована и дальнейшие преобразования касались более минералогической формы серосодержащих соединений, чем изменения их количества.

Наличие в кровле пласта морских отложений следует рассматривать как указание на то, что торфонакопление происходило в прибрежно-морской зоне и торфяник в период формирования находился под более или менее значительным влиянием морских вод. Следовательно, связь морских осадков в кровле пласта и его высокой сернистости является отражением общих особенностей палеогеографической обстановки торфо- и осадконакопления.

Глава VII

СЕРНИСТОСТЬ УГЛЕЙ И МЕТАМОРФИЗМ

Многообразное влияние метаморфизма на качество угольных пластов делает вполне естественной постановку вопроса о связи метаморфизма и сернистости.

Большинство исследователей, занимавшихся проблемой серы в углях, подобного рода связи не отмечали. Вместе с тем, как показано выше, установлено решающее влияние на сернистость углей палеогеографических и геоморфологических условий торфяной стадии углеобразовательного процесса. Эти выводы, однако, были подвергнуты недостаточно обоснованным сомнениям [158]. Принципиальная важность вопроса определяла необходимость объективной оценки имеющегося фактического материала [93]. Донецкий бассейн, обладающий широкой гаммой углей разной степени метаморфизма и разной сернистости, является весьма удобным объектом для исследований в этой области.

По мнению автора, имеются два достаточно надежных способа косвенной оценки влияния метаморфизма на сернистость. Это, во-первых, анализ связи между содержанием серы и степенью метаморфизма (марочным составом) углей и, во-вторых, экспериментальные наблюдения над поведением сернистых соединений при нагреве до температур, вероятных при метаморфизме в природных условиях.

Показательную картину представляют данные по пласту l_3. На рисунке 24 картограмма сернистости пласта совмещена с картограммой марочного состава (по [125] с небольшими добавлениями для восточных районов бассейна). Полное несовпадение зональности серы и метаморфизма настолько наглядно, что, по-видимому, не требует комментариев. Отметим лишь, что наименее сернистые угли Донецко-Макеевского и Красноармейского районов расположены в зоне низко- и среднеметаморфизованных углей (марки «Г» и «Ж»), в то время как в Должанско-Ровенецком районе встречаются высокосернистые антрациты.

Утверждение, что антрацитовые угли всегда малосернисты [158], ошибочно. Это иллюстрируется, например, данными по Шахтинско-Несветаевскому району Донбасса (всего обработа-

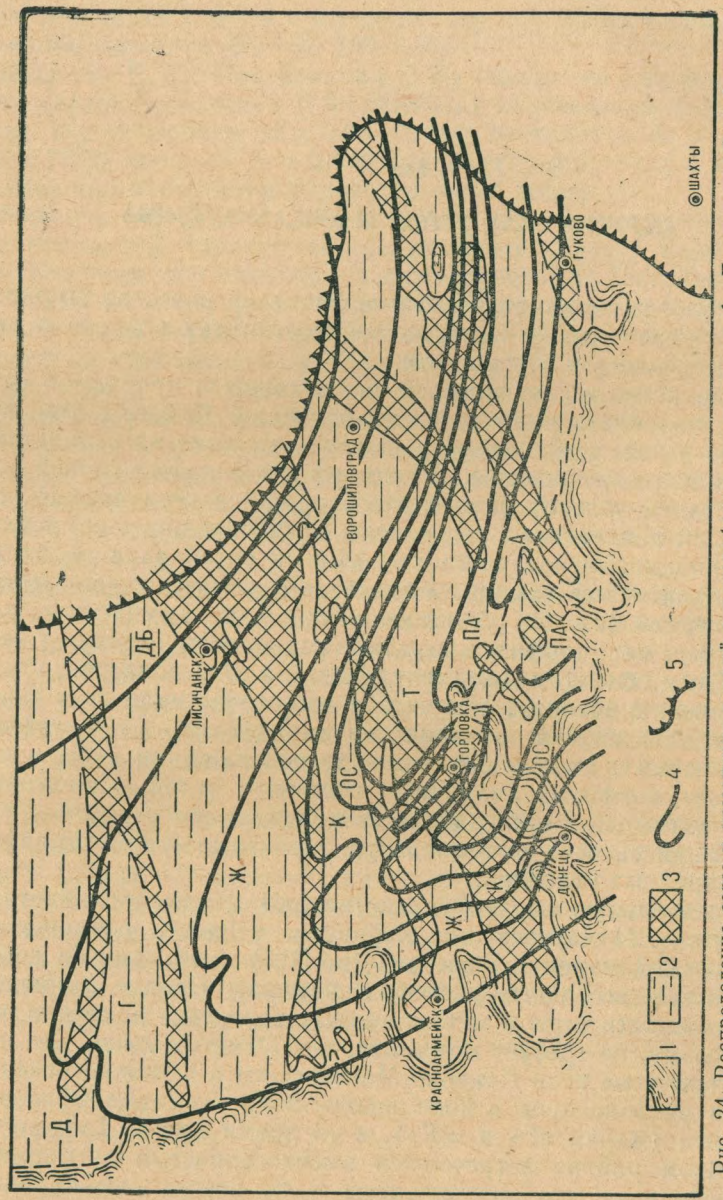


Рис. 24. Распределение серы и изменение стадий метаморфизма угля пласта l_3 Донецкого бассейна: *1* — содержание серы менее 1,5%; *2* — содержание серы 1,5—3,5%; *3* — содержание серы более 3,5%; *4* — границы марок углей; *5* — граница распространения угольного пласта рабочей мощности

но 1108 результатов опробования): содержание серы в пласте k_2^1 составляет 1,3—5,4%; i_3^b — 0,6—8,9; $i_3^н$ — 0,4—9,0; $i_2^{1-в}$ — 0,6—7,5; h_{11}^1 — 1,4 — 3,4; $h_{11}^в$ — 0,6—11,3%. Отметим, что максимум серы установлен в наиболее метаморфизованном пласте свиты C_2^3.

Итак, анализ сернистости пластов, пересекающих зоны разного марочного состава, не дает оснований для вывода об уменьшении содержания серы в углях в связи с метаморфизмом.

Строго говоря, приведенных аргументов недостаточно для того, чтобы полностью исключить влияние метаморфизма на сернистость углей. Действительно, если это влияние невелико, оно просто может быть полностью затушевано варьированием содержания серы в связи с изменчивостью обстановки торфонакопления.

Наиболее активным фактором метаморфизма является температура. Для ориентировочной оценки возможного воздействия ее на соединения и минералы серы в угольных пластах можно привлечь результаты термохимических исследований минеральных компонентов угольного вещества.

Концентрация серы в углях определяется наличием в их составе сульфидов железа и так называемой «органической» серы. Содержание сульфатной серы обычно невелико и, кроме того, она является наиболее термостойкой разновидностью. Последнее позволяет не рассматривать возможности изменения сульфатной серы при метаморфизме.

Результаты дифференциального термического анализа сульфидов железа из угольных пластов приведены в работе Н. М. Караваева и В. Н. Амагаева [74]. Установлено, что при нагревании без доступа воздуха термограммы сульфидов имеют три небольших эндотермических эффекта с максимумами при 320—350, 500—540 и 560—600° С. В опытах, где сульфиды подвергались нагреву в смеси с угольным веществом, начало второго и третьего эндотермических эффектов смещается в область более низких температур на несколько десятков градусов. Однако основные эффекты термического разложения и в этом случае наблюдались при температурах, превышающих 500° С.

Автором проведены микроскопические наблюдения над сульфидами в образцах углей (марки «А»), подвергшихся нагреванию без доступа воздуха при температурах от 200 до 1300° С в течение одного часа. О степени термического преобразования угольного вещества можно судить по тому, что выход летучих менялся от 86,0 до 7,8 мл/г, логарифм удельного электрического сопротивления — от 2,0 до 0,3 ом. м, максимальная отражательная способность гелифицированного вещества — от 15,7 до

30,9%, микротвердость — от 165 до 457 кг/мм². После термической обработки образцов были изготовлены полированные аншлифы.

Тщательное исследование при увеличении порядка 2000 в в иммерсии не обнаружило видимых изменений в форме и структуре сульфидов при нагревании до 550° С.

Для получения точных количественных данных об изменении содержания пирита при высокотемпературном нагреве одна проба угля (марка «А») была разделена на части, каждая из которых затем подвергалась нагреванию. Содержание пирита в исходной пробе составляло 10,3%; при нагревании до 100° С — 9,4; 200° — 11,2; 300° — 11,3; 400° — 10,3; 500° — 9,6; 600° — 5,6 и 850° С — 4,0%.

Приведенные результаты обнаруживают заметное уменьшение содержания пирита при нагревании до 600° С. При температуре 850° С разлагается около 65% всех сульфидов, содержащихся в угольном веществе. Отметим, что даже при 1300° С в угле сохраняется значительная часть сульфидных минералов. Для полной оценки изменения сернистости в результате термического разложения сульфидов необходимо принять во внимание, что значительная часть выделившейся при нагревании серы остается в угле.

Преобразование серы органических соединений при высокотемпературном нагреве может быть оценено достаточно определенно. В. А. Ларина [122] показала большую термическую устойчивость органических сернистых соединений по сравнению с минеральными. С. Г. Аронов и Л. А. Нестеренко [5] считают, что разложение органической серы в углях начинается при температуре около 300° С. К этому можно добавить, что сернистые продукты разложения органического вещества после нагрева в основном остаются в твердом остатке.

Совершенно ясно, что все эксперименты по термическому разложению способны лишь весьма приблизительно моделировать процесс природного преобразования сернистых соединений в угольном веществе. Можно полагать, что к наиболее достоверным выводам приводят микроскопические исследования сульфидных минералов, термический распад которых, как показано выше, фиксируется весьма определенно. Отсутствие каких-либо следов подобого распада даже в наиболее метаморфизованных углях является убедительным доказательством устойчивости сульфидов и соответствующих форм серы при метаморфизме.

Принимая во внимание температурную шкалу метаморфизма углей Донбасса (300—350° С) для наиболее метаморфизованных антрацитов [125], можно прийти к выводу, что разложение сульфидов железа и органических соединений серы при температурах, предполагаемых для антрацитовой стадии, если и происходит, то в весьма незначительных масштабах, и не оказывает по этой причине заметного влияния на общую сернистость угольных пластов, тем более, что значительная часть сернистых продуктов распада остается в составе угольного вещества.

Возможная корректировка шкалы метаморфизма в сторону увеличения температур образования марок на несколько десятков градусов, в связи с недавними исследованиями И. И. Аммосова и И. В. Еремина [3], не вносят в этот вывод принципиальных изменений.

Приведенные данные показывают в то же время, что при более высокой степени нагрева, например, при контактовом взаимодействии с изверженными породами, потери серы могут быть существенными. Следует заметить, что и в этих случаях зависимость между содержанием серы и расстоянием до магматического тела далеко не всегда отчетлива [93].

Изложенное выше дает основание для важного вывода: региональный метаморфизм углей (в том числе и его наиболее высокие стадии) не изменяет в заметной степени содержания серы в угольных пластах и, следовательно, может не приниматься во внимание при выяснении закономерностей площадного и стратиграфического распределения серы.

Глава VIII

ГЕНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ СЕРЫ В УГОЛЬНЫХ БАССЕЙНАХ СССР

1. Принципы классификации угольных бассейнов по величине сернистости углей

Наиболее распространенные генетические классификации угольных бассейнов базируются на геотектоническом принципе районирования земной коры [66, 182]. Отражая принципиальные различия между угольными бассейнами, геотектонические классификации тем не менее не позволяют (если исключить степень метаморфизма) разделить их по качественному составу углей. Последнее относится к таким важным характеристикам, как зольность, сернистость, степень восстановленности, химический состав золы, содержание редких и рассеянных элементов, фосфора, наконец, петрографическому и микрокомпонентному составу угольного вещества. Недостаточно четко связаны с основными геотектоническими типами морфология и мощность угольных пластов. Иными словами, большая часть важнейших показателей, характеризующих угольное вещество, не зависят от геотектонического типа угольного бассейна. Естественная причина этого заключается в том, что многообразные качественные особенности углей определяются главным образом ландшафтными и геоморфолопическими (палеогеографическими) условиями торфонакопления, которые могут оказаться близкими или даже идентичными в совершенно не сходных геотектонических зонах и, напротив, существенно различаться в зонах с одинаковым режимом колебательных движений. Из этого следует, что классификация, учитывающая качественные особенности угольных пластов, должна иметь в основе палеогеографическую характеристику торфообразующих ландшафтов. Этот вывод в полной и, пожалуй, наибольшей мере относится к построению классификации угольных бассейнов по их сернистости.

Влияние особенностей древних ландшафтов на качество угольных пластов до сих пор систематически не изучалось.

Характеризуя химический состав основных типов современных торфяников, А. В. Македонов с соавторами [130] обратил внимание на существенно различное содержание в них серы, в частности на повышенную сернистость прибрежно-морских торфяников, подтвердив таким образом наблюдения, сделанные ранее автором [83]. Эта важная закономерность проходит через всю историю торфонакопления на Земле.

Для разделения на палеогеографической основе современных и древних торфообразующих ландшафтов по величине накопления серы можно использовать введенное еще К. Науманом понятие о паралических и лимнических угленосных толщах. Здесь необходимы, однако, некоторые уточнения.

Как было показано в предыдущих главах, формирование сернистости угольных пластов зависит от геохимических условий среды торфонакопления, в частности от наличия сульфатов, одним из источников которых являются морские воды. Известно в то же время, что морские воды могут иметь разную степень солености в зависимости от конкретных особенностей того или иного бассейна. В геологической литературе этот факт, устанавливаемый обычно по составу фаунистических комплексов, обозначается понятиями: «бассейн нормальной солености», «солоноватоводный», «опресненный», «сильно опресненный». Из сказанного следует, что паралическое происхождение угленосной толщи без учета уровня солености не определяет условий и возможности накопления серы в торфяных пластах. Учитывая это, при построении классификации в пределах паралического типа торфонакопления необходимо выделить, как минимум, условия морского бассейна нормальной солености и условия опресненного морского бассейна.

Ясно также, что термин «паралический» следует применять в данном случае не как характеристику угленосной формации или угольного бассейна (таким образом он будет компрометироваться полифациальным составом всех угленосных толщ), а только для обозначения особенностей ландшафтно-геохимических условий торфонакопления (прибрежная зона моря).

Термин «лимнический» по отношению к формациям или бассейнам более уязвим и в принципе применяется неправильно, поскольку характеризует не только озерное (как это формально должно быть), а весь комплекс континентальных типов осадконакопления. В этой связи он требует безусловной замены — лучше всего термином «внутриконтинентальный».

Характеризуя общие геохимические особенности внутриконтинентальных ландшафтов, следует обратить внимание на то, что отсутствие регионального источника сульфатов, каковым является море при паралическом торфонакоплении, не является

универсальным обстоятельством, однозначно определяющим повсеместно низкую сернистость торфов (углей). В некоторых случаях наличие в зонах минерального питания торфяных массивов сульфатсодержащих (гипсоносных) толщ или интенсивной сульфидной минерализации (также дающей при выветривании сульфаты) приводит к формированию высокосернистых углей.

Внутриконтинентальные месторождения с высоким содержанием серы представляют собой в отличие от паралических локальные зоны в пределах поля низкосернистых углей, преобладающих на площади того или иного бассейна. Однако факт наличия таких зон требует выделения в составе внутриконтинентального типа торфонакопления месторождений (или иногда отдельных пластов), генетически связанных с континентальным источником сульфатов.

Учитывая сказанное, автор предлагает классифицировать угольные бассейны страны по схеме, представленной в таблице 12. Приводимый ниже краткий обзор палеогеографии и сернистости углей, имеет целью аргументировать положение основных угольных бассейнов в принятой системе классификации. В более подробном изложении эти данные приведены в специальной работе [94].

Геотектонический тип бассейнов, характеристика которого потребуется для дальнейших выводов, дается по Г. Ф. Крашенинникову [116]. С целью экономии места в таблице приводятся только порядковые номера типов, обозначающие следующие структурные единицы.

Геосинклинальные области: I тип — внутренние весьма подвижные зоны; II тип — краевые и внутренние стабилизированные зоны; III тип — краевые и внутренние прогибы.

Платформенные области: IV тип — подвижные; V тип — устойчивые.

2. Сера в угольных пластах паралических условий формирования

Барзасский бассейн. Угольные месторождения среднего девона на территории страны, локализованные исключительно в прибрежной зоне древних морей главным образом в связи с экологическими особенностями торфообразующей псилофитовой флоры, являются классическим примером паралического типа торфонакопления. В Казахстано-Сибирской угленосной области наиболее изученным является Барзасский бассейн. Содержание

Таблица 12

Генетическая классификация угольных бассейнов СССР по содержанию серы в углях

Условия торфонакопления при сернистости углей	Паралическое торфонакопление		Внутриконтинентальное торфонакопление	
	Прибрежная зона моря нормальной солености	Прибрежная зона опресненного моря	Внутренняя зона континента без сульфатных толщ в области размыва	Внутренняя зона континента с сульфатными толщами в области размыва
Многосернистые угли (содержание серы более 2,5%)	Берчогурское м-е, II Подмосковный бас., V Белгородо-Обоянский р-н, V Камский бас., V Киселовский бас., II Львовско-Волынский бас., III Донецкий бас., III Северо-Сосьвенский бас., V Днепровский бас., V Балхано-Кугитангский р-н, II			Урало-Эмбинский бас., IV М-я Ср. Азии (Ангрен, Фан-Ягноб и др.), IV Иркутский бас., V Южно-Уральский бас., V

Продолжение табл. 12

Условия группы сернистости углей	Паралическое торфонакопление		Внутриконтинентальное торфонакопление	
	Прибрежная зона моря нормальной солености	Прибрежная зона опресненного моря	Внутренняя зона континента без сульфатных толщ в области размыва	Внутренняя зона континента с сульфатными толщами в области размыва
Малосернистые угли (содержание серы менее 2,5%)	Печорский бас., III Ленский бас., III Зырянский бас., III М-я Сев. Сахалин (неоген), I	Домбаровское м-е, I Полтаво-Брединский р-н, I Егоршино-Каменский р-н, I Карагандинский бас. (без ашлярикской свиты), III Кузнецкий бас., III Тунгусский бас., V Челябинский бас., IV М-я Сев. Кавказа, (нижняя и средняя юра), II Канско-Ачинский бас., V Улухемский бас., IV М-я Ср. Азии (нижняя и средняя юра), IV М-я Забайкалья, IV Сучанский бас., III Зея-Буреинский бас., IV М-я о-ва Сахалин (палеоген), I		

Примечание. Римские цифры после названия бассейнов — геотектонические типы по Г. Ф. Крашенинникову [116].

серы в углях бассейна невысокое (0,6—1,0%), но на отдельных месторождениях достигает 3,0—6,0%.

Можно предполагать, что преобладание в составе девонских торфяников химически инертных, слабоокисляющихся липоидных соединений и высокий окислительный потенциал среды определили неблагоприятные условия для сульфатредукции и сульфидообразования. Это обстоятельство объясняет низкую сернистость барзасских паралических углей (III тип).

Берчогурское месторождение. Угленосная (берчогурская) свита нижнего карбона (турне) по фациальному составу относится к категории прибрежно-морских и лагунных осадков. Содержание серы в углях колеблется от 0,20 до 4,97% (II тип).

Подмосковный угольный бассейн. Угольная толща Подмосковного бассейна, по мнению большинства исследователей, является сложным полифациальным комплексом паралического типа.

Региональной закономерностью распределения серы в Подмосковном бассейне является преимущественная приуроченность повышенных содержаний к южной и юго-западной периферии бассейна — районам наиболее близким к прибрежной зоне моря. Содержание серы здесь, как правило, превышает 4,0% (V тип).

Камская угленосная площадь. Угленосные отложения по составу и условиям образования имеют много общего с Подмосковным бассейном. В фациальном отношении угленосные осадки представляют сложное сочетание прибрежно-морских отложений. Среднее содержание серы составляет 3,8% при весьма широких пределах варьирования (1,4—10,2%) (V тип).

Кизеловский угольный бассейн. Торфонакопление происходило в прибрежно-морской дельтовой обстановке. Высокая сернистость (в среднем около 4,5%) является характерным свойством кизеловских углей. Каких-либо закономерностей в распределении серы по площади не наблюдается (II тип).

Львовско-Волынский угольный бассейн. Угли бассейна относятся к средне- и многосернистым. Анализ фациального состава пород показывает, что роль морских и прибрежно-морских отложений уменьшается вверх по разрезу угленосных отложений. Стратиграфическая смена фациальной обстановки угленакопления отражается в изменении сернистости. Среднее содержание серы в углях визейского яруса — 4,6%, намюрского — 2,4, вестфальского — 2,0%. Заметно изменение содержания серы по площади бассейна. Сернистость углей самого северного (прибрежно-морского) Волынского района значительно более высокая, чем сернистость южных континентальных частей бассейна (III тип).

Донецкий бассейн. Периодически возникавшее в нижнем,

среднем и верхнем карбоне торфонакопление охватывало одновременно обширные площади прибрежной равнины. По направлению от берега моря в глубь континента прибрежное торфонакопление сменялось внутриконтинентальным и вместе с этим многосернистый торф — малосернистым. Пределы колебания серы в углях Донбасса весьма широки: от долей процента до 7,0—8,0%.

Региональные закономерности распределения серы в углях Донбасса описаны Е. О. Погребицким, А. З. Широковым и А. З. Юровским [144, 189, 195].

По новейшей сводке данных (около 40 тыс. точек опробования), распределение серы в основных углесодержащих свитах (C_2^5, C_2^6) представлено на рисунках 25, 26.

Не подлежит сомнению, что в общем сернистость возрастает в северном и северо-восточном и восточном направлениях в сторону морской границы бассейна (III тип).

Печорский угольный бассейн. Торфонакопление в Печорском бассейне происходило в прибрежной зоне опресненных лагун и дельт.

В распределении серы наблюдается достаточно отчетливое увеличение концентрации в юго-западном направлении к морской периферии бассейна (III тип).

Угольные месторождения Средней Азии (Балхано-Кугитангский район). В районе Большого Балхана и Туаркыра торфонакопление было приурочено к береговой зоне трансгрессирующего моря, имея таким образом несомненные черты паралического типа. Наиболее высокая сернистость характерна для месторождений Большого Балхана (Ягманская группа), которые, по-видимому, занимали площадь, наиболее близкую к морскому бассейну. Содержание серы здесь высокое — до 3,0—4,0, иногда 5,0—8,0% (II тип).

Северо-Сосьвенский угленосный район. Интерес, который представляет этот район, заключается в том, что в отличие от других угленосных отложений мезозойского возраста южного склона Урала, здесь в составе угленосных отложений довольно широко представлены морские осадки. Содержание серы на некоторых месторождениях достигает 5,7% (V тип).

Зырянский бассейн. Торфонакопление развивалось в прибрежной зоне опресненного бассейна и внутренних зонах континента. Содержание серы в углях чаще всего ниже 0,5% (III тип).

Ленский угольный бассейн. Бассейн еще недостаточно изучен, но, вероятно, торфонакопление в значительной части происходило в прибрежной зоне опресненного морского бассейна. Это обстоятельство влияло на гидрохимическую среду прибреж-

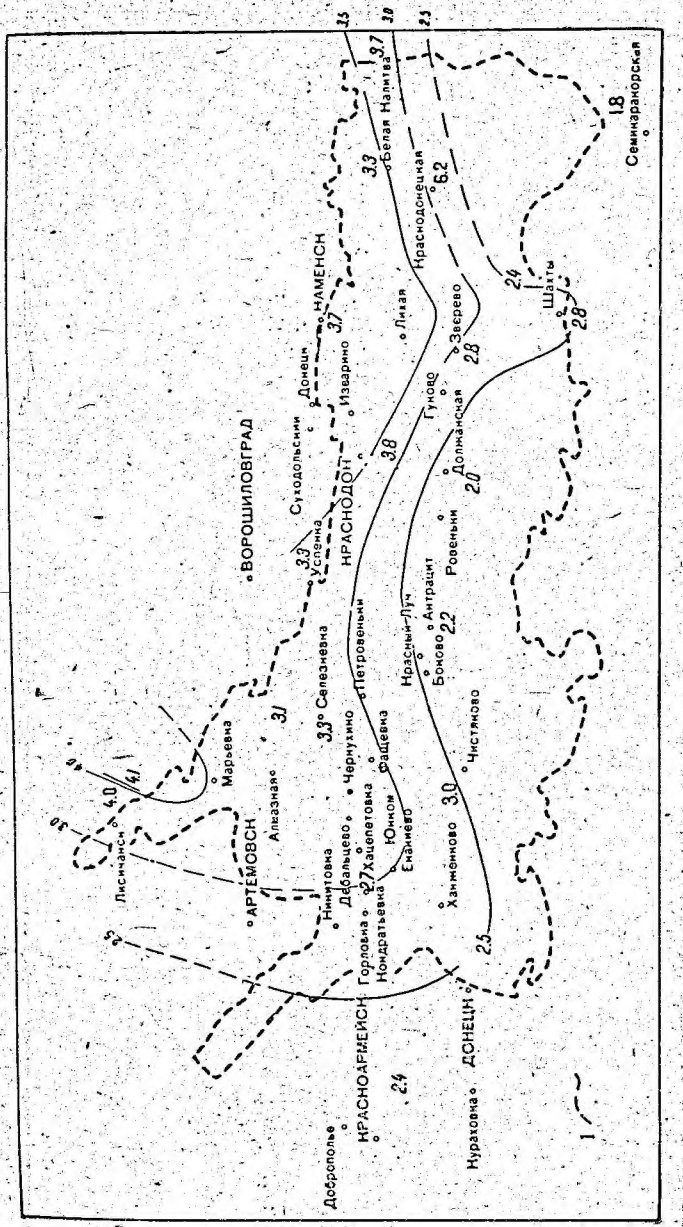


Рис. 25. Распределение серы в углях свиты C_2^5 Донецкого бассейна:
1 — изолинии содержания серы, %

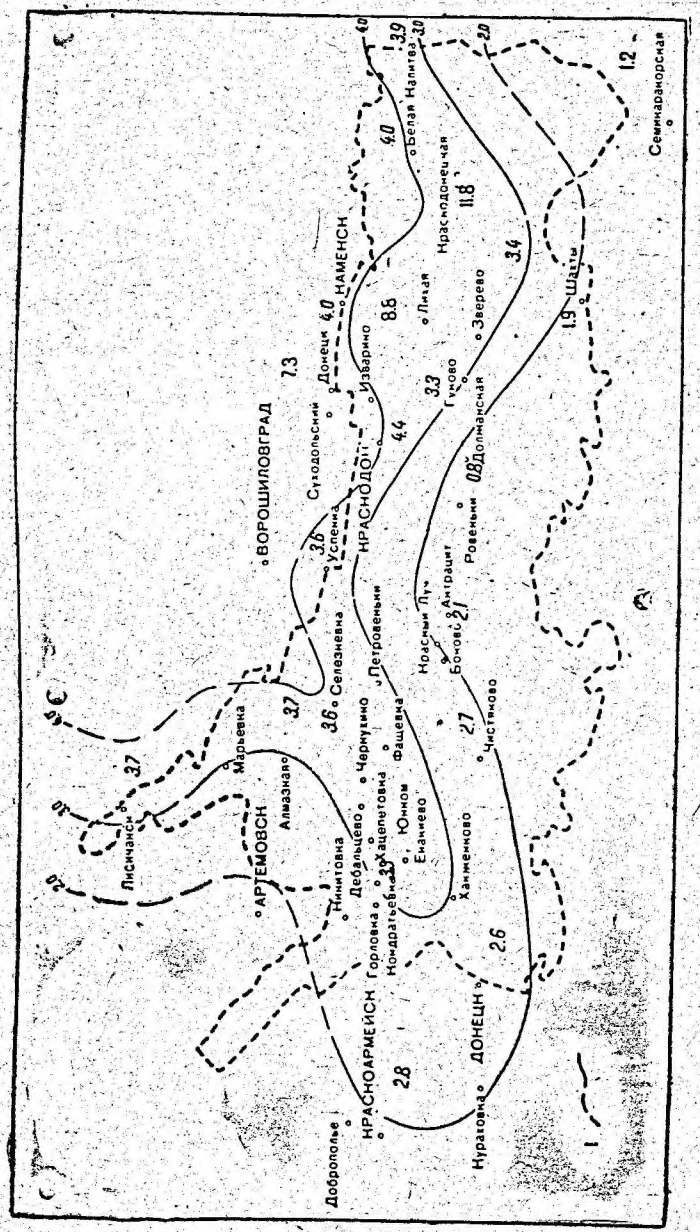


Рис. 26. Распределение серы в углях свиты C_2^6 Донецкого бассейна:
1 — изолинии содержания серы, %

ных торфяников, сближая ее с условиями пресных внутриконтинентальных болот. Сернистость углей в большинстве случаев менее 0,5% (III тип).

Днепровский угольный бассейн. Континентальные угленосные отложения на север и северо-восток переходят в отложения прибрежно-морских и морских фаций.

В бассейне преобладают высокосернистые (сера общая более 4,0%) и многосернистые (2,5—4,0%) угли. Наблюдается зональное распределение серы: пониженная сернистость характерна для юго-западных районов, повышенная — для северо- и юго-восточных [39]. Последнее объясняется более частой и длительной связью этих районов с морским бассейном (V тип).

Неогеновые угольные месторождения острова Сахалин. Основными фациальными типами угленосных осадков являются отложения приморской низменности, осушающихся лагун и заливов. Важно отметить, что те и другие содержат пресноводную и только в редких случаях солоноватоводную фауну. Сернистость неогеновых углей низкая, лишь в некоторых случаях она достигает 3,0% (I тип).

3. Сера в угольных пластах внутриконтинентальных условий формирования

Домбаровское месторождение. В составе угленосных отложений господствуют неземно-континентальные фации преимущественно речного и озерно-болотного комплексов. Менее распространены субаэральные фации сильно опресненных заливов. Содержание серы низкое (0,63—1,14%) (I тип).

Полтаво-Брединский угленосный район. Угольные пласты находятся в составе континентальных осадков. Торфонакопление происходило в условиях, сходных с Домбаровским месторождением. Содержание серы составляет десятые доли процента (I тип).

Егоршино-Каменский угленосный район. Угленосная толща сложена континентально-лагунными осадками. Содержание серы в углях низкое (I тип).

Карагандинский угольный бассейн. Угленакопление имеет признаки паралического типа [168]. Во время образования карагандинской и всех вышележащих угленосных свит в бассейне абсолютно господствовали континентальные условия.

Содержание серы в углях бассейна в среднем около 1,0%. Сера в углях большинства пластов ашлярикской свиты превы-

шает 2%. В некоторых пластах карагандинской, долинской и тентекской свит содержание серы достигает 3—4%.

Весьма вероятно высокая сернистость этих пластов объясняется поступлением сульфатов из зон размыва многочисленных сульфидных рудных тел, залегающих в породах горного обрамления Карагандинского синклинория.

Сравнительно низкое содержание серы в паралических углях ашлярикской свиты является одним из немногих примеров отклонения от общей для подобных условий торфонакопления закономерности. Возможная причина заключается в высоком окислительном потенциале среды торфонакопления. К такому предположению приводят данные о высокой зольности ашлярикских углей и имеющиеся указания на аллохтонное накопление угольного вещества (III тип).

Кузнецкий угольный бассейн. Угленосные отложения формировались в континентальной обстановке. Бассейн известен низкой сернистостью углей, в том числе и углей карбонового возраста (в среднем менее 1,0%), что вполне соответствует внутриконтинентальным условиям торфонакопления. На этом фоне показательно повышенное содержание серы в некоторых пластах северных районов бассейна (Анжерский район, пласт «Физкультурник» — до 6,0%; Титовский район, пласт XIII — до 2,0%).

Последнее дает основание полагать, что в уничтоженной размывом зоне генетического выклинивания угленосных отложений могли располагаться высокосернистые угли, соответствующие паралическому типу торфонакопления (III тип).

Тунгусский угольный бассейн. Если не считать кратковременных контактов западной периферии бассейна с опресненным морем, вся площадь характеризовалась устойчивым континентальным режимом. Торфонакопление развивалось в условиях дельтовых, русловых и пойменных ландшафтов. Сернистость углей Тунгусского бассейна повсеместно низкая, как правило, меньше 1,0%. Исключения чрезвычайно редки (V тип).

Челябинский угольный бассейн. Угленосные отложения формировались в континентальных условиях в комплексе аллювиальных, пролювиальных и озерных фаций. Угли низкосернистые (среднее содержание серы около 1,5%) (IV тип).

Урало-Эмбинский бассейн. Формирование осадочной толщи и торфяников происходило в континентальных условиях, которые сменялись прибрежно-морскими и морскими, юго-западнее Индера.

В локализации торфонакопления большое значение имела соляная тектоника. Сернистость углей в большинстве случаев высокая (Индерское месторождение — 2,9%). Отмечается отчетливая тенденция к увеличению содержания серы на северо-восток к Актюбинскому Приуралью (Родниковское, Вознесенское, Шкуновское, Соль-Илецкое месторождения) до 7—8%. Подобного рода зональность, вероятно, объясняется сносом в область торфонакопления продуктов выветривания и размыва пермских сульфатсодержащих пород западного склона Урала, а также пород сульфидных месторождений (IV тип).

Угольные месторождения Северного Кавказа. Угленосные отложения относятся к континентально-речному типу. Среднее содержание серы низкое (примерно 1,0—1,5%) (II тип).

Канско-Ачинский угольный бассейн. Осадко- и торфонакопление происходило во внутриконтинентальных условиях. Сернистость углей низкая (менее 1,0%) (V тип).

Улухемский угольный бассейн. Основная угленосность связана с аллювиально-озерно-прибрежно-бассейновым осадком. Содержание серы низкое — 0,3—0,8% (IV тип).

Угольные бассейны и месторождения Средней Азии. Промышленное угленакопление Средней Азии, локализовавшееся в пределах межгорных впадин в комплексе с аллювиальными, пойменными, бассейновыми и озерными осадками, представляет собой характерный пример внутриконтинентального типа. Сернистость углей в целом низкая. Лишь в редких случаях (месторождения Ходжа-Ата, Фан-Ягноб, Ангрен, Кызыл-Кия) она достигает 2,0—2,2%. Естественно, что максимальные значения концентрации серы дают в ряде случаев значительно более высокие цифры (месторождение Кок-Майнак, например, до 5,8%, Шураб — 6,4, Шуран — 6,6, Ангрен — 8,0, Кок-Янгак — 8,9%). В формировании сернистости большую роль играл состав пород областей размыва и сноса (IV тип).

Иркутский угольный бассейн. Угленосные осадки являются отложениями равнинных рек и озер [123]. Большинство месторождений имеют низкую сернистость [123]. Высокое содержание серы (до 10%) характерно для немногих месторождений. Другой особенностью иркутских углей является высокое содержание в их составе органической серы. Имеется значительное число работ, посвященных проблемам генезиса серы иркутских углей.

Источником серы в иркутских углях (это признается всеми) были сульфаты кембрийских гипсоносных осадков. Пунктом принципиальных противоречий является вопрос о времени накопления серы в углях. Учитывая факт довольно интенсивного образования сероводорода в подземных водах, циркулирующих в кембрийских отложениях и угленосной толще, некоторые исследователи [30] приходят к выводу об эпигенетическом накоплении серы в углях.

Участие в формировании высокой сернистости иркутских углей процессов сульфидообразования в период эпигенеза в общем несомненно, но роль этой генерации сильно преувеличена. Петрографические исследования показывают, что основная часть сульфидов бесспорно сформирована в стадию торфонакопления и раннего диагенеза. Ясно также, что концентрация больших количеств органической серы возможна только на торфяной стадии в результате взаимодействия сероводорода с разлагающимся органическим веществом [122, 123]. Против теории эпигенеза свидетельствует также связь высокой сернистости с петрографическим составом углей, отмеченная О. Г. Румянцевой [155].

Учитывая имеющиеся фактические данные, можно полагать, что накопление серы в углях Иркутского бассейна также, как и в других угольных бассейнах, происходило в стадию торфонакопления. Специфичность палеогеографической ситуации состояла в данном случае в том, что вследствие местного размыва сульфатсодержащих кембрийских пород, воды (поверхностные и грунтовые), питающие некоторые торфяные месторождения, были обогащены сульфат-ионом. По мере роста мощности осадочной толщи, естественно, возрастала изоляция торфяных пластов все более высоких стратиграфических горизонтов от источника сульфатов, что влекло за собой снижение их сернистости. Заметим в заключение, что описанные особенности условий торфонакопления не имели широкого распространения, и вследствие этого содержание серы в углях Иркутского бассейна в большинстве случаев низкое и не нарушает общей закономерности для внутриконтинентальных торфяников (V тип).

Угольные месторождения Забайкалья. Угленосные отложения Забайкалья представлены исключительно континентальными преимущественно аллювиальными образованиями. Отдельные месторождения приурочены к впадинам доугленосного рельефа. Основным источником сноса практически во всех случаях были палеозойские кислые интрузии. Это обстоятельство определяло низкую концентрацию сульфат-иона в торфяных водах. Содержание серы в углях низкое: в большинстве случаев десятые доли процента. Только на Сангинском месторождении (Джидинская группа) оно достигает в среднем 1,4% (IV тип).

Сучанский угольный бассейн. Промышленная угленосность связана с континентальными фациями торфонакопления. Содержание серы в углях менее 1,0% (II тип).

Суйфунский бассейн. Торфонакопление связано почти исключительно с континентальными фациями (отложения русел, озер, временных потоков). Содержание серы низкое (менее 1,0%) (IV тип).

Зея-Буреинский, Амуро-Зейский и Буреинский бассейны. Континентальная угленосная толща сложена аллювиальными, озерными, делювиально-пролювиальным комплексом осадков. Содержание серы во всех случаях низкое (менее 1,0%) (IV тип).

Южно-Уральский бассейн. Угольные пласты заключены в толще континентальных аллювиальных и озерных осадков. Имеются веские доказательства того, что формирование месторождений происходило во впадинах оседания, возникших в сводовых частях солянокупольных структур.

Содержание серы в углях колеблется в весьма широких пределах: от 0,6 до 5,1%. Можно считать достаточно вероятным, что высокая сернистость некоторых месторождений обязана своим происхождением поступлению в древние торфяники большого количества сульфатов при размыве гипсоносных пермских осадков. В пользу этого предположения свидетельствует увеличение содержания серы вниз по разрезу угленосной толщи. В отношении генезиса высокой сернистости Южно-Уральский угольный бассейн имеет определенное сходство с Иркутским бассейном (V тип).

Палеогеновые угольные месторождения острова Сахалин. Палеогеографическая обстановка палеогенового торфонакопления соответствует континентальным условиям низменной предгорной равнины. Содержание серы в углях низкое (обычно менее 1%) (I тип).

4. Зависимость сернистости углей от региональных особенностей обстановки угленакопления

Климат эпохи угленакопления

Высокая степень изученности палеоклиматов основных эпох угленакопления [46] позволяет уверенно решить вопрос о наличии или отсутствии связи между сернистостью угольных пластов и климатическими условиями их образования. Прежде чем перейти к оценке с этой точки зрения приведенного выше фактического материала, попытаемся чисто теоретически рассмотреть принципиальную возможность такой связи.

Имеющиеся справочные данные показывают, что между концентрацией сульфат-иона в воде теплых тропических и холодных морей умеренного климатического пояса нет заметной разницы (в диапазоне температур от 0° до 20° соленость увеличивается от 34,4 до 35,5‰, концентрация сульфат-иона — приблизительно от 2,6 до 2,8 г/кг).

Содержание сульфатов в речных водах существенно зависит от климатических условий: оно минимально в гумидной тропической зоне — десятые доли мг/л. В водах рек засушливых (аридных) зон содержание сульфат-иона может достигать нескольких сот мг/л. Есть основание думать, что последнее могло оказывать влияние на сернистость углей в тех случаях, когда реки, питающие торфяные массивы, пересекали аридную область.

Сопоставляя данные о сернистости углей разных бассейнов с палеоклиматическими условиями торфонакопления, легко обнаружить отсутствие заметной региональной связи. Действительно, в пределах любого климатического пояса имеются как высоко-, так и низкосернистые угли. В условиях тропического климата формировались высокосернистые угли Подмосковного, Донецкого, Львовско-Волынского бассейнов, Камской угленосной площади, здесь же расположены низкосернистые угли карбона Северного Кавказа. В субтропической зоне образовались высокосернистые угли карбона Кизеловского бассейна, месторождения Берчогур, юрские угли некоторых месторождений Кавказа и Закавказья. В аналогичных климатических условиях располагались крупнейшие бассейны с низким содержанием серы: Кузбасс, Минусинский, Тунгусский и другие. В умеренном климате формировались высокосернистые угли Иркутского и Днепровского бассейнов и низкосернистые — Канско-Ачинского, Ленского бассейнов и все меловые месторождения на востоке страны.

Вместе с тем имеется несколько примеров, которые, возможно, отражают влияние климатических условий на сернистость углей. Не претендуя на однозначность интерпретаций, автор полагает, что накопление высокосернистых углей (торфов) интинской свиты Печорского бассейна и верхних (долинской и тентекской) свит Караганды связано с аридизацией климата, вызвавшей увеличение концентрации сульфат-иона в водах континентального стока. Интересны наблюдения в олигоценовой Арало-Сибирской угленосной провинции. В соответствии с палеоклиматической зональностью содержание сульфидов в угольных пластах возрастает по мере увеличения аридности климата, достигая местами исключительно высоких концентраций (Жиланчикский бассейн). Подобные ситуации, однако, не имеют широкого распространения. Кроме того, в ряде случаев близость аридной зоны вообще не сказалась на сернистости углей (северные районы Подмосковного бассейна, близкие к аридной зоне, характеризуются невысокой сернистостью). Можно полагать, что климатический фактор оказывает влияние на содержание серы лишь при благоприятном сочетании со структурой гидрографической сети и составом пород зоны размыва. Климатическая зональность угленакопления в целом не может рассматриваться как обстоятельство, влияющее на сернистость углей.

Состав торфообразующих растительных ассоциаций

Влияние состава торфообразующих растительных ассоциаций на сернистость угольных пластов должно быть рассмотрено в нескольких аспектах. Во-первых, естественна постановка вопроса в самой общей форме: повлияла ли на сернистость углей известная смена растительных сообществ в связи с эволюцией растительного мира.

Ответить на этот вопрос следует, по-видимому, отрицательно. В самом деле, начиная с девона и до современности в любом геологическом периоде встречаются угли (и торфяники) с приблизительно одинаковыми верхними и нижними границами сернистости. Достаточно привести, например, такой перечень высокосернистых углей: Устюжанское месторождение (девон), Подмосковный, Кизеловский, Донецкий бассейны (карбон), Интинское месторождение (Печорский бассейн, пермь), Урало-Эмбинский бассейн (триас-юра), Балхано-Кугитангский район, Ангренский, Иркутский бассейны (юра), Днепровский бассейн, (палеоген), Южно-Уральский бассейн (неоген), современный торфяник Мутураджавела. На фоне многократной и кардинальной смены торфообразующего растительного мира приведенный перечень доказывает отсутствие прямой связи между серой и составом растений — углеобразователей.

С другой стороны, необходимо вспомнить выявленную зависимость активности сульфатвосстанавливающих бактерий от состава органического вещества и его устойчивости против микробиального разложения в торфяных залежах. Если сопоставить этот факт с известной эволюцией биохимического состава растений в направлении увеличения концентрации в их составе устойчивого против бактериального разложения вещества — лигнина [132] и некоторых антисептиков [48], то следует признать, что изменяющийся состав растительных комплексов не мог остаться без последствий для сернистости углей. Вопрос о роли состава растений в формировании сернистости углей не отделим от более общей проблемы — влияния растений на свойства углей вообще. Многочисленные исследования в этой области, которые частично упоминались выше, позволили прийти к выводу, что, по крайней мере, в пределах типа гумусовых углей влияние первичного вещества обычно стирается действием более мощных факторов — условиями торфообразования и торфонакопления. Таким образом, предполагая, что первичный биохимический состав торфообразователей оказывал определенное влияние на сернистость

углей, и имея в этой связи определенные объективные доказательства (см. главу IV), следует все же признать, что это влияние не было решающим (или даже заметным), уступая ведущую роль ландшафтно-геохимической обстановке торфонакопления.

Геотектонический режим области угленакопления

Известно, что торфяные (угольные) бассейны и месторождения возникают на различных по тектоническому характеру участках земной коры, причем это касается как глобальных структурных единиц (геосинклинали, платформы и переходные зоны), так и их внутренних тектонических элементов более низких порядков.

Отсутствие влияния региональной тектонической обстановки древнего торфонакопления на сернистость углей хорошо иллюстрируется путем простого сопоставления соответствующих данных, приведенных при описании угольных бассейнов. Справедливость этого вывода можно подтвердить и примерами современных торфяников, если сравнить содержание серы (глава I) с геотектоническим режимом земной коры [131]. Таким образом, как высокосернистые, так и низкосернистые угли в равной степени вероятны для любого тектонического типа угольного бассейна. С другой стороны, сернистость может быть различной в разных частях одной и той же геоструктурной области в зависимости от конкретной палеогеографической обстановки торфонакопления. Напомним, что ранее П. П. Тимофеевым и Л. И. Боголюбовой был сделан аналогичный вывод относительно связи петрографического состава углей и тектонического типа угленосной формации [179].

Вывод об отсутствии связи между серой углей и тектоническим типом угольного бассейна, разумеется, не распространим на дифференциальные волновые колебательные движения, роль которых в осадко- и торфогенезе совершенно очевидна, чрезвычайно велика и всесторонне изучена [67]. Переходя в следующем разделе к характеристике ландшафтно-геохимических закономерностей распределения серы, необходимо подчеркнуть, что дифференциальные тектонические движения земной коры являются важнейшим, хотя и скрытым, механизмом формирования торфообразующего ландшафта.

Ландшафтно-геохимическая обстановка угленакопления

Анализируя весь приведенный выше фактический материал, а также результаты группировки угольных бассейнов по сернистости, отраженные таблицей 12, можно прийти к окончательному выводу, что ландшафтные условия торфонакопления являются главным обстоятельством, определяющим сернистость как отдельных угольных пластов, так и угольных бассейнов в целом.

Широкая эволюция углеобразующих ландшафтов в истории Земли в связи с изменением климата, растительных сообществ, рельефа не стирает основной закономерной связи между серой и условиями торфонакопления, которая состоит в следующем.

Угли с регионально высокой сернистостью формировались в паралической (прибрежно-морской) обстановке, обеспечивающей периодический или постоянный контакт торфяного массива с морскими водами нормальной солености. Подобного рода закономерность совершенно определенно прослеживается на протяжении всех геологических эпох угленакопления, реализуясь всякий раз, когда возникали прибрежно-морские ландшафты, вне зависимости от климата, растительности и тектонической структуры региона.

Влияние моря как источника сульфатов выступает особенно рельефно, если сопоставить сернистость углей прибрежно-морского накопления с сернистостью углей прибрежных зон опресненных (субпаралических) бассейнов. При общем сходстве геотектонических условий, особенностей строения угленосных толщ и угольных пластов здесь формируются принципиально различные по сернистости угли. Чтобы проиллюстрировать это, достаточно сопоставить угольные пласты Донецкого и Кузнецкого, Подмосковного и Канско-Ачинского бассейнов.

Итак, разделение угольных бассейнов по сернистости — это не что иное, как разделение их по ландшафтно-геохимическим особенностям условий древнего торфонакопления. Перейдем к аналитическому обзору сернистости углей основных эпох угленакопления на территории СССР.

Девонская эпоха угленакопления характеризуется уже не повторяющейся в столь четком виде локализацией углеобразующих торфяников в прибрежно-морских условиях. Формированию исключительно высокосернистых углей в этот период препятствовал особый состав органического вещества, в частности его обогащение липоидными компонентами, не являющимися благоприятной средой для биогенной сульфатредукции. В тех случаях, когда в составе углей сохранились продукты преобразования лигнино-целлюлозных тканей, содержание серы высокое. В девоне безраздельно господствовали паралические условия торфонакопления.

Карбоновая эпоха угленакопления. Торфообразующие ландшафты карбона значительно более дифферен-

цированы и степень дифференциации нарастает во времени.

Характерной особенностью торфообразующих ландшафтов нижнего карбона является их преимущественная принадлежность к паралическому типу [45].

Наиболее значительное по масштабам угленакопление турнейского яруса связано с отложениями восточного склона Южного Урала. Замечательной особенностью этих месторождений является отчетливая смена ландшафтных условий торфонакопления от прибрежно-морских (месторождение Берчогур) до континентальных (месторождения Полтаво-Бредининской группы) с соответствующим изменением сернистости углей.

Визейское торфонакопление захватило значительно более обширные пространства, позволяя проследить зависимость сернистости от ландшафтной обстановки.

Преобладающий прибрежно-морской тип углеобразующих ландшафтов обусловил высокую сернистость углей Подмосковного бассейна, Камской, Ульяновско-Саратовской угленосных площадей, Белгородско-Обоянского угленосного района, Припятской и Брестской впадин, а на восточной периферии платформы — Кизеловского угольного бассейна и мелких углепроявлений Шугор-Вуктыльского района.

Торфонакопление среднего и верхнего карбона — это уже чрезвычайно широкий спектр палеогеографических обстановок от паралических (Донецкий бассейн) до внутриконтинентальных (соответствующие стратиграфические интервалы Кузнецкого, Карагандинского, Минусинского бассейнов, угольные месторождения Восточного Казахстана, Северного Кавказа, Зайсано-Иртышской и Тунгусско-Ленской угленосных провинций).

Как было показано выше (рис. 25, 26), в угольных пластах и свитах Донецкого бассейна по направлению максимального роста сернистости можно судить о расположении в контуре береговой линии моря, ограничивающего область торфонакопления.

В этот период встречаются первые примеры влияния на сернистость углей состава пород в зонах размыва и сноса. Повышенное содержание серы в некоторых пластах долинской и тентекской свит Караганды, возможно, объясняется поступлением сульфатов из областей размыва сульфидизированных пород минерального обрамления области торфонакопления.

Пермская эпоха угленакопления знаменует собой дальнейшее смещение торфонакопления во внутриконтинентальные области. В то же время паралические бассейны, например, Печорский (воркутская серия нижней перми), формируются во взаимодействии с сильно опресненными морскими водами.

Верхнепермские угли Печорского бассейна (печорская серия)

являются уже результатом внутриконтинентального торфонакопления. За исключением интинской свиты (об особенностях формирования которой говорилось выше), угли Печорского бассейна обладают низкой сернистостью.

Паралическое угленакопление прибрежной зоны сильно опресненного бассейна в западной части Тунгусского и Ленском бассейнах (в обоих случаях — нижняя пермь) также дало угли с низким содержанием серы. Все остальные угольные бассейны пермского возраста (Кузнецкий, Минусинский), верхнепермская угленосная толща Тунгусского бассейна являются примерами внутриконтинентального торфонакопления с низкой сернистостью углей.

Единственным, но весьма показательным исключением является Анабарско-Попигайская угленосная площадь с паралическим угленакоплением в прибрежной зоне моря нормальной солености. Сернистость углей здесь высокая.

Нижнемезозойская эпоха угленакопления. Нижнемезозойский этап по принятым стратиграфическим подразделениям истории угленакопления охватывает промежуток времени от среднего триаса до верхней юры.

В пределах Крымо-Кавказо-Прикаспийской угленосной провинции в нижней юре угленакопление происходило в условиях аллювиально-дельтового континентального ландшафта (Кубано-Малкинский, Баксанский и Дагестанский угленосные районы) и опресненных лагун (угольные месторождения Закавказья). Угли в целом низко- и среднесернистые. Высокая сернистость углей Урало-Эмбинского района связана с размывами сульфатсодержащих континентальных толщ. Таким образом, ландшафты нижнемезозойского угленакопления в Крымо-Кавказо-Прикаспийской провинции — преимущественно внутренние зоны континентов и прибрежные равнины опресненного моря, чему соответствует формирование в общем низкосернистых углей. Лишь в Балхано-Кугитангском районе и несколько менее отчетливо — в Крыму (Бешуйское месторождение) происходило торфонакопление в прибрежной зоне моря нормальной солености и накапливались высокосернистые угли.

Все остальные области нижнемезозойского угленакопления, занимающего огромную территорию в азиатской части страны, являются исключительно внутриконтинентальными, но это общее обстоятельство не стирает большого разнообразия природных ландшафтов торфообразования. Аллювиально-пролювиальные торфяные массивы в грабенообразных депрессиях Урало-Казахстанской угленосной провинции (Орский, Челябинский бассейны, Караганда, Майкюбень), межгорные впадины Среднеазиатского

и Улугхемского бассейнов с руслово-пойменными торфяными ландшафтами в условиях сильно расчлененного рельефа, усиливавшего влияние местных источников размыва, обширные плоские аллювиально-озерные области торфонакопления в пределах Канско-Ачинского, Иркутского бассейнов и Южно-Якутской угленосной площади — таков диапазон фациальных условий угленакопления, которые, несмотря на все их различия, формировали низкосернистые торфяные (угольные) пласты.

Вместе с тем нижнемезозойские угленосные ландшафты являются наглядной иллюстрацией влияния местных особенностей палеогеографической ситуации на сернистость угольных пластов. Размыв соляных куполов и сульфатсодержащих отложений в Урало-Эмбинской области, сульфидизированных пород основания и горного обрамления площадей торфонакопления в Средней Азии и галогенно-сульфатных толщ областей минерального питания в Иркутском бассейне по существу исчерпывает все возможные или, по крайней мере, наиболее распространенные ландшафтно-геохимические ситуации формирования высокосернистых углей в пределах внутриконтинентального типа торфонакопления.

Верхнемезозойская эпоха угленакопления охватывает верхнюю юру, нижний и верхний мел. Она характеризуется географическим смещением зон угленакопления в восточные области страны, а в фациальном отношении — абсолютным преобладанием внутриконтинентального типа углеобразующих ландшафтов.

По-видимому, единственной областью паралического угленакопления в контакте с морским бассейном нормальной солености является Северо-Сосьвинский угленосный район с высокой сернистостью углей. Все остальные паралические торфяные ландшафты формировались в прибрежных зонах опресненных морей. Примером такого рода является верхнеюрское — валанжинское угленакопление Ленского бассейна, сменившееся в верхнем мелу (готерив-альб) типично внутриконтинентальным (с этим периодом связан максимум торфонакопления в Ленском бассейне). Аналогичны условия угленакопления в нижнем мелу на северо-востоке СССР, в Зырянском бассейне (Колымо-Индигирская провинция), в Чукотско-Камчатском районе и Приморье (Сучанский бассейн, старосучанская свита).

Остальные площади верхнемезозойского угленакопления — Забайкалье, Южная Якутия, Зея-Буреинский, Амуро-Зейский, Буреинский и Суйфунский бассейны представляли собой типичные внутриконтинентальные, преимущественно аллювиально-

пролювиальные и озерные ландшафты с повсеместно низкой сернистостью углей.

Палеогеновая и неогеновая эпохи угленакопления. Большое разнообразие ландшафтно-геохимических обстановок угленакопления делает кайнозойские угольные бассейны интересным объектом для анализа связи сернистости с условиями формирования торфяников.

Угленосная провинция Юго-Восточной Европы, наиболее типично представленная на территории СССР Закарпатским бурогольным бассейном неогенового возраста, относится к паралическому типу. Сернистость углей на некоторых месторождениях достигает 5 и более процентов. На содержание серы, возможно, оказывает влияние наличие соленосных пород в основании угленосных миоценовых отложений. Другим, и еще более выразительным, примером прибрежно-морского угленакопления является Днепровский эоценовый угольный бассейн с высоким содержанием серы в углях. В прибрежно-морских ландшафтах формировались высокосернистые угли Днестровского бассейна (миоцен), Ахалцыхского (олигоцен) и некоторых плиоценовых месторождений Кавказской угленосной провинции.

Кайнозойское угленакопление дает в то же время целый ряд хорошо изученных внутриконтинентальных бассейнов и месторождений, в пределах которых локальное повышение сернистости связано с наличием гипсоносных пород в зонах минерального питания торфяных залежей (высокосернистые угли Матвеевского месторождения Южно-Уральского олигоцен-миоценового бассейна).

35

Исключительно высокая пиритизация континентальных олигоценовых углей Приаральского и особенно Жиланчикского бассейнов (Арало-Сибирская угленосная провинция) связана, видимо, с поступлением сульфатов из расположенной южнее аридной зоны размыва красноцветных и сульфидсодержащих пород.

Внутриконтинентальные торфонакопления без источников сульфатов (Манчжурская, Колымская, Приморская угленосные провинции, палеогеновое угленакопление Сахалино-Камчатской провинции) формировало угли с низким содержанием серы.

5. Эволюция сернистости углей в геологической истории Земли

Исследуя в предыдущих разделах закономерности распределения серы в основных угольных бассейнах и месторождениях страны, мы обратили внимание на то, что во все эпохи углена-

копления формировались угли с различным содержанием серы в зависимости от палеогеографических условий торфообразования. Естественно теперь поставить вопрос, существует ли закономерная эволюция сернистости углей в связи с изменением физико-химических и ландшафтных условий угленакопления на поверхности Земли.

В таблице 13 приведены результаты расчета средней сернистости углей основных эпох угленакопления на территории СССР.

Анализируя приведенные в таблице данные и сопоставляя их с палеогеографической эволюцией условий угленакопления, можно установить, что в геологической истории имеет место тенденция к снижению сернистости углей, достигающей минимальных значений в меловой период, и затем вновь увеличивающейся в третичное время. Не останавливаясь на характеристике угленакопления девона, данные по которому недостаточны, а особый петрографический состав основных месторождений настолько специфичен, что не позволяет сравнивать угли девона с углями последующих геологических периодов, перейдем к стратиграфической оценке сернистости, начиная с нижнего карбона.

Таблица 13

Эпоха угленакопления	Геологические запасы, млрд. т	Геологические запасы, учтенные при определении среднего содержания серы, млрд. т	Среднее содержание серы, %
Нижний карбон	155,76	142,67	2,48
Средний и верхний карбон	519,52	518,98	1,60
Пермь	3248,00	3246,77	0,89
Юра	2101,11	2038,98	0,93
Мел	2510,60	2505,34	0,50
Третичная	133,59	117,92	0,92
В целом по СССР	8669,51	8570,66	0,85

Практически безраздельное господство в нижнем карбоне прибрежно-морского типа угленакопления естественно объясняет максимально высокую сернистость углей этого этапа геологической истории. В среднем и верхнем карбоне торфонакопление в существенной степени сместилось в глубь континентов, что повлекло за собой заметное снижение сернистости углей. Этот процесс продолжал развиваться в перми, юре и мелу, причем неуклонное снижение содержания серы становилось особенно заметным в связи с тем, что паралическое торфонакопление в

большинстве случаев развивалось в прибрежных зонах сильно опресненных морей.

Третичное угленакопление на территории нашей страны получило сравнительно слабое развитие, но оно, видимо, достаточно полно отражает глобальные особенности палеогеографии этой угленосной эпохи. Формирование значительной массы углей в пределах прибрежных ландшафтов опресненных (Дальневосточная провинция) и нормально соленых морей (Днепровский и другие бассейны), а также широкое развитие серосодержащих пород в зонах развития внутриконтинентального торфонакопления имело результатом некоторое увеличение сернистости углей, особенно заметное в сравнении с меловой эпохой.

Итак, сернистость углей изменялась в геологической истории, отражая изменения ландшафтной и геохимической обстановки основных эпох угленакопления. Отвлекаясь от второстепенных деталей, можно зафиксировать основную закономерность: регионально повышенное содержание серы характерно для наиболее древней эпохи массового угленакопления — нижнего карбона, в среднем и верхнем карбоне оно заметно снижается и, наконец, в перми достигает значений, сохранившихся без существенных изменений во всей последующей истории Земли.

В генетической интерпретации этой закономерности трудно ошибиться. Эволюция растительного мира с основной тенденцией к расширению ареала на поверхности Земли и параллельное наращивание площади суши в результате планетарных тектонических движений приводило к абсолютному и относительному росту площадей, занятых внутриконтинентальными, в целом — малосернистыми торфяниками.

Таким образом, генезис сернистости углей решается однозначно и убедительно, если исходить из палеогеографической обстановки их образования.

Около четверти века тому назад крупнейший специалист по геологии угля Ю. А. Жемчужников отметил «явное поступательное изменение угленакопления в течение геологического времени. Оно выражается в заметной миграции фаций углеобразования от морского дна и берега моря к внутренности материка. Эта тенденция связана с эволюцией растительного мира и постепенным завоеванием им новых площадей распространения. Соответственно изменяется и вещественный состав углей» [54]. Сера как один из показателей вещественного состава является доказательством глубины и обоснованности этой мысли.

Глава IX

НЕКОТОРЫЕ ПРИКЛАДНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ СЕРЫ В УГЛЯХ

Многолетние исследования в области сернистости ископаемых углей дали возможность автору коснуться в той или иной степени некоторых сугубо практических вопросов, связанных с общей проблемой. Ограниченный объем работы позволяет дать ниже только конспективные изложения, оправданные лишь тем, что соответствующие материалы в большинстве случаев обстоятельно изложены в опубликованных и фондовых работах.

1. Прогнозирование сернистости и других качественных параметров угольных пластов

Реконструкция условий древнего торфонакопления на основании комплексного анализа морфологии и качества угольных пластов (см. главу VI), в котором сера играет роль одного из основных геохимических индикаторов, является лучшей базой для промышленного прогнозирования.

Прогнозные карты сернистости имеют особое значение при разработке пластов коксующихся углей, где они, во-первых, позволяют дать перспективную оценку запасов по направлению использования (коксующиеся угли с содержанием серы более 3,5% идут на энергетику), и, во-вторых, служат основой для расчета оптимальных условий шихтования углей разного качественного состава (см. следующий раздел).

Возможности прогнозирования зон повышенной сульфидной минерализации угольных пластов, в том числе зон сульфидного конкрециеобразования, в последние годы приобретает все более важное значение в связи с широким распространением высокомеханизированных добычных комплексов. Преждевременный износ и разрушение рабочих органов механизмов, опасности взрыва шахтной пыли и газа — это лишь неполный перечень осложнений, возникающих из-за присутствия сульфидов в угольном веществе.

До настоящего времени сохраняется промышленный интерес к использованию сульфидов железа, извлеченных из угля или продуктов его обогащения, для производства серной кислоты. Известно, что некоторые пласты Донецкого и Подмосковного бассейнов и целые месторождения (Жиланчикское) содержат в своем составе количество сульфидов, вполне достаточное для их промышленного использования. Значение соответствующих прогнозных документов в данном случае совершенно очевидно.

2. Петрографическое определение обогатимости углей по сере и методика расчета оптимального использования низкосортных углей

Предварительная оценка обогатимости углей по сере и золе является одним из важных результатов геолого-разведочных работ. В Донецком бассейне каждая шахта, как правило, разрабатывает несколько угольных пластов, имеющих различную сернистость и зольность. Во всех случаях, и особенно когда речь идет об эксплуатации месторождений дефицитных углей коксующихся марок, возникает задача организации добычи с таким расчетом, чтобы в максимально возможной степени вовлечь в разработку низкосортные и самостоятельно некондиционные по сере и золе пласты.

Автором совместно с С. В. Жаком разработан метод расчета на основании данных геолого-разведочных работ оптимальных пропорций между объемами добычи по отдельным пластам разного качества с целью максимального использования низкосортных углей и получения удовлетворяющего существующим техническим нормам товарного угля [52]. Можно полагать, что задача такого рода, вытекающая из чрезвычайно актуальной в наше время проблемы охраны и рациональной разработки недр, должна являться не только существенным элементом геолого-разведочных работ, но быть также предметом постоянного внимания шахтной геологической службы.

3. Сульфиды железа в витающей пыли угольных лав

Комплексная механизация и автоматизация процессов добычи угля, сопровождающаяся увеличением числа и производительности различного рода горных механизмов, требует усиления мероприятий по борьбе с пылью, которая является источником профессиональных заболеваний и причиной взрывов.

Автором было установлено наличие в составе витающей шахтной пыли частичек пирита в весьма высоких концентрациях. Значение этого обстоятельства определяется следующим.

Сульфиды железа в составе шахтной пыли, вероятно, увеличивают ее взрывчатые свойства. Дело заключается в том, что сульфидная пыль имеет значительно большую чувствительность к воспламенению, чем метан и частицы угля. Воспламенение сульфидной пыли происходит при температуре 450—550° С (метана — при 650—750° С, угольной пыли — при 750—800° С). Взрывоопасная концентрация сульфидной пыли может возникнуть при разрушении горными механизмами слоев с концентрированной сульфидной минерализацией. Автором высказано предположение, что даже при малой мощности такие взрывы могут возбудить взрывы метана и угольной пыли, а также способствовать накоплению токсичных концентраций серного ангидрида в воздухе.

Не изучено влияние сульфидов, находящихся в составе угольной пыли и в свободном состоянии, на органы дыхания. Между тем тонкая дисперсность сульфидных частиц приводит к их быстрому окислению во влажной среде легких с образованием химически активных продуктов разложения, в том числе серной кислоты. Этот аспект пневмокониоза, вероятно, должен заинтересовать санитарно-технические инстанции шахтной службы. Более подробные результаты изучения шахной пыли содержатся в специальной работе [92].

4. Сернистость углей и загрязнение атмосферы

Острая проблема загрязнения окружающей среды, в том числе атмосферы в связи с хозяйственной деятельностью человека, общеизвестна. Известно также, что серный ангидрид, поступающий в атмосферу в результате сжигания минеральных топлив (главным образом — угля), является одним из наиболее массовых и токсичных компонентов загрязнения воздушного бассейна. Соединяясь с водой атмосферы, серный ангидрид образует серную кислоту. Повышенная кислотность атмосферных осадков не только оказывает влияние на здоровье людей, но и приводит к преждевременному износу оборудования, изменению среды почв и водоемов, гибели растительности.

Основное направление борьбы против загрязнения атмосферы лежит в сфере улучшения технологии обогащения и сжигания топлива. Однако проблема имеет и некоторые чисто геологические и геохимические аспекты. Это во-первых, прогнозирование сернистости угольных пластов и возможность на этой основе снижения содержания серы в товарном угле за счет целесообразного шихтования много- и малосернистого топлива. Во-вторых, изучение морфологических особенностей сульфидов позволяет установить наилучшие условия измельчения угля с целью выделения сульфидной фазы при обогащении [195, 196]. Наконец, заслуживают внимания результаты исследований, показавших, что поступление серы в летучие продукты сжигания значительно снижается с ростом содержания в угле карбоната кальция. Этот факт усиливает значение комплексного прогноза качества угля на базе реконструкции условий древнего торфонакопления.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проблема генезиса серы в угольных пластах, имеющая большое научное и практическое значение, рассмотрена автором в широком научном аспекте, объединяющем всю последовательность процессов, начиная от исследования источников сернистых соединений в угольном веществе и кончая установлением общих закономерностей распределения серы в основных угольных бассейнах и месторождениях страны, а также эволюции сернистости в геологической истории угленакопления.

Концентрация серы в угольных пластах происходит на торфяной стадии их формирования. Повышенное содержание серы является характерным свойством современных и древних прибрежно-морских торфов. Торфяные месторождения внутриконтинентальных условий формирования, как правило, малосернисты.

Основным первичным источником сернистых соединений являются сульфаты, растворенные в торфяных водах. Концентрация серы в торфах происходит в результате взаимодействия сероводорода — продукта биогенной редукции сульфатов — с ионами железа и органическим веществом торфа преимущественно в форме сульфидов железа и сероорганических соединений.

Изменение условий торфонакопления в период роста торфяной залежи, сопровождающееся изменением содержания сульфатов в торфяных водах и состава органического вещества, является главной причиной неравномерного распределения серы в разрезах угольных пластов.

Основная масса пирита в угольных пластах представлена фрамбоидальными формами, которые образовались из коацерватных капель гидрата закиси железа. Фрамбоидальные формы способны консервировать первичные органические соединения древних торфяников и, вследствие этого, являются важным

источником информации о составе и биохимической эволюции торфообразующих фитоценозов. Псевдоморфозы сульфидов железа по разнообразным органическим объектам — растительным тканям, раковинам, водорослям, бактериям — отражают зависимости сульфидообразования от биохимических особенностей органического вещества.

Максимальная концентрация серы и сульфидов наблюдается в однородной и аттритовой гелифицированной основной массе. В фюзенизированном веществе клеточных стенок, а также структурных гелифицированных и липоидных компонентах концентрация серы и сульфидов резко снижается.

Распределение и концентрация сульфидов и серы в микрокомпонентах определяется степенью пригодности органического вещества для усвоения сульфатвосстанавливающими бактериями и возможностью поступления сульфатов в зону бактериальной деятельности.

Обогащение или обеднение серой контактов пласта с породами кровли и почвы зависит от фациальной и геохимической обстановки, предшествующей и сменяющей торфонакопление. Сернистость контактов является одним из критериев диагностики фациальных условий формирования вмещающих угольный пласт пород.

Распределение серы в угольных пластах определяется геоморфологической структурой торфяного ландшафта, положением области сноса, внутриболотной гидрографической сети и береговой линии моря. Зоны повышенного содержания серы в углях соответствуют низинным участкам древнего рельефа. В региональном плане сернистость углей повышается с переходом из внутриконтинентальных областей торфонакопления в прибрежно-морские, а также с приближением к зонам размыва сульфат- и сульфидсодержащих пород.

Вопреки существующим представлениям зависимость между серой и литологией пород кровли и почвы отсутствует. В то же время отчетлива связь серы с фациальной принадлежностью вмещающих пород. В этом факте реализуется фундаментальная особенность строения угленосных формаций: генетическая взаимосвязь между ее отдельными составными частями, в том числе между условиями осадко- и торфонакопления.

В основу классификации угольных бассейнов по содержанию серы может быть положено выделение четырех типов угленакопления: 1 — паралическое угленакопление в контакте с морскими водами нормальной солености (высокая сернистость); 2 — паралическое угленакопление в контакте с опресненными морскими водами (низкая сернистость); 3—внутри-

континентальное угленакопление без источников серы в зоне размыва (низкая сернистость); 4 — внутриконтинентальное угленакопление в сфере размыва серосодержащих пород (высокая сернистость).

Изменение сернистости углей основных эпох угленакопления на территории СССР обнаруживает следующую основную закономерность: регионально повышенное содержание серы характерно для наиболее древней эпохи массового угленакопления — нижнего карбона; в среднем и верхнем карбоне оно снижается и в перми достигает значений (в среднем около 1%), сохранившихся без существенных изменений во всей последующей истории угленакопления. В аспекте развиваемых в работе концепций указанное изменение сернистости находит генетическое объяснение в стратиграфической эволюции углеобразующих ландшафтов от почти безраздельно паралических до преимущественно внутриконтинентальных.

Сера является одним из ярких показателей изменения вещественного состава углей в истории угленакопления.

ЛИТЕРАТУРА

1. Александрова И. В. К методике изучения качественного состава органического вещества в почвенных растворах. «Почвоведение», т. 35, № 11, 1960.
2. Аммосов И. И. Исходный материал основных петрографических компонентов гумусовых углей. Тр. Ин-та горючих ископаемых АН СССР, т. 2, 1950.
3. Аммосов И. И., Еремин И. В. Температура образования жирных углей в недрах. «Химия твердого топлива», 1971, № 6.
4. Аммосов И. И., Еремин И. В. Трещиноватость углей. М., Изд-во АН СССР, 1960.
5. Аронов С. Г., Нестеренко Л. А. Химия твердых горючих ископаемых, Харьков, 1960.
6. Атлас верхнепалеозойских углей Кузнецкого бассейна. Новосибирск, «Наука», Сиб. отд., 1966.
7. «Атлас микроструктур углей Донецкого бассейна». М., Изд-во АН СССР, 1955.
8. «Атлас углей Кавказа». М., Изд-во АН СССР, 1961.
9. «Атлас углей нижнего карбона Донецкого бассейна». М., «Наука», 1964.
10. «Атлас углей Подмосковного бассейна». Тула, Изд-во Центрального бюро технич. информ., т. 1, 1962.
11. Баас-Бекинг Л. Г. М., Каплан И. Р., Мур Д. Пределы колебаний pH и окислительно-восстановительного потенциала природных сред. В сб.: «Геохимия литогенеза». М., Изд-во иностр. лит., 1963.
12. Банковский В. А. Сульфидная сера в донецких углях как показатель фациальных условий. В сб.: «Геолого-исследовательские работы». М., Углетехиздат, 1951.
13. Бахулин М. Д., Теряев А. И. Агрохимическая характеристика высокозольных видов торфов. Доклады Всесоюзн. академии сельхоз. наук, вып. 10, 1952.
14. Богданова М. В. Закономерности изменения бурых углей Украины в процессе углефикации. В сб.: «Вопросы метаморфизма углей и эпигенеза вмещающих пород». М., «Наука», 1968.
15. Богданова М. В., Волкова И. Б. Зависимость химической характеристики бурых плотных углей от их генетического типа и степени углефикации. В сб.: «Геология угленосных формаций и стратиграфия карбона». М., «Наука», 1965.
16. Боголюбова Л. И. Генетические типы клареновых углей среднего карбона Донбасса. Тр. Лаборатории геологии угля, вып. 6, 1956.

17. Большаков А. П. К вопросу о роли каменных углей в процессе рудоотложения на Никитском ртутном месторождении. «Геохимия», 1964, № 5.
18. Вальц И. Э., Крылова Н. М., Крапивенцева В. В. К вопросу о составе и свойствах гелифицированного вещества углей. В сб.: «Материалы по геологии и петрографии углей СССР». Л., «Недра», 1968.
19. Венер Р. А. О химическом составе ископаемых смол. Тр. Ин-та горючих ископаемых АН СССР, т. 21, 1963.
20. Виноградов А. П. Среднее содержание химических элементов в главных типах изверженных горных пород земной коры. «Геохимия», 1962, № 7.
21. Виноградов А. П. Введение в геохимию океана. М., «Наука», 1967.
22. Виноградов А. П., Гриненко В. А. Причины значительной дисперсии изотопного состава осадочных сульфидов. «Химия земной коры», т. 2, 1964.
23. Виноградов В. И., Кизильштейн Л. Я. Об изотопном составе сульфидной серы в углях Донецкого бассейна. «Литология и полезные ископаемые», 1969, № 5.
24. Волков В. Н. О морфологии угольных пластов. Вестник ЛГУ, «Геология и география», вып. 18, 1969.
25. Волков И. И. Сульфиды железа, их взаимосвязь и превращения в осадках Черного моря. Тр. Ин-та океанологии, т. 50, 1961.
26. Гаррелс Р. М., Крайст Ч. Л. Растворы, минералы, равновесия. М., «Мир», 1968.
27. Гвоздева Н. П. Угли Подмосковного бассейна и их классификация по физико-механическим свойствам. М., Углетехиздат, 1948.
28. Геблер И. В. Об органической сере каменных углей. В сб.: «Генезис твердых горючих ископаемых». М., Изд-во АН СССР, 1959.
29. «Геология месторождений углей и горючих сланцев СССР», т. 1. М., Госгеолтехиздат, 1963.
30. «Геология месторождений угля и горючих сланцев СССР», т. 10. М., ГНТИ по геологии и охране недр, 1962.
31. «Геолого-химическая карта Донецкого бассейна», вып. 4. Харьков, ГОНТИ, НКТП, 1939.
32. «Геолого-химическая карта Донецкого бассейна», вып. 5. Укргостоптехиздат, 1941.
33. Гинзбург А. И. Сульфидные конкреции в угольных пластах Ангренского месторождения. Докл. АН СССР, т. 124, 1959, № 4.
34. Гинзбург А. И. Органическое вещество петрографических типов горючих сланцев. «Литология и полезные ископаемые», 1969, № 4.
35. Глазовская М. А. О почвообразовании в приморских дельтах. «Почвоведение», 1945, № 3—4.
36. ГОСТ 9414—60. Угли каменные. Метод определения петрографического состава.
37. ГОСТ 8608—68. Угли бурые, каменные, антрациты, кокс, горючие сланцы и торф. Методы определения содержания серы.
38. Гуделис В. К. Основные этапы геологического развития Литовского побережья Балтийского моря в поздне- и послеледниковое время (в голоцене) Уч. труды Вильнюсского гос. ун-та, серия «Биология, геология и география», т. 3, 1955.
39. Данилевская В. А. Сера бурых углей Днепровского бассейна и закономерности ее распространения. «Известия Днепропетровского горного института», т. 25, 1955.
40. Дворникова А. Г., Тихоненко Е. Г. Об особенностях распределения и состава дисульфидов железа из углей Донбасса. Зап. Всесоюзн. минералогич. об-ва, ч. 97, вып. 3, 1968.
41. Долуханов П. М. История Балтики. М., «Наука», 1969.

42. Дорофеев А. П. Влияние некоторых геологических факторов на колчеданоносность подмосковных углей. Изв. ВУЗов, «Геология и разведка», 1965, № 12.
43. Друвиет Р. Я., Биркман К. М. Торфяные месторождения Латвийской ССР и их использование, 1960.
44. Евреинова Т. Н. Концентрирование вещества и действие ферментов в коацерватах. М., «Наука», 1966.
45. Егоров А. И. Пояса углеобразования и нефтеносные зоны земного шара. Изд-во Ростовского ун-та, 1960.
46. Егоров А. И. Очерки угленакопления. Изд-во Ростовского ун-та, 1974.
47. Егоров А. И., Егорова М. Н. Основные петрографические типы антрацитов среднего карбона Восточного Донбасса. Уч. зап. Ростовского-на-Дону ун-та, т. 64, вып. 8, 1959.
48. Егоров А. И., Кизильштейн Л. Я. Влияние ботанической природы растений-углеобразователей на микрокомпонентный состав угольных пластов. Автореф. научно-исслед. работ за 1961 г. Изд-во Ростовского ун-та, 1962.
49. Егоров А. И., Кизильштейн Л. Я. Метод анатомического изучения тканей древних растений по фюзеновому компоненту углей. Докл. АН СССР, т. 151, № 4, 1963.
50. Ергольская З. В. Петрографическое изучение барзасских углей. Тр. Центрального научно-исслед. геолого-развед. ин-та (ЦНИГРИ), вып. 70, 1936.
51. Ефимов В. М. Формы аккумуляции кальция и железа в торфяниках. Докл. АН СССР, т. 138, № 2, 1961.
52. Жак С. В., Кизильштейн Л. Я. Петрографическое определение обогатимости углей по золе и сере и оптимальное использование низкосортных углей. Изв. ВУЗов, серия «Геология и разведка», 1971, № 7.
53. Жемчужников Ю. А. Общая геология ископаемых углей. М., Углетехиздат, 1948.
54. Жемчужников Ю. А. К вопросу о современном состоянии актуалистического метода в литологии. Литологический сборник, № 1, 1948.
55. Жемчужников Ю. А., Гинзбург А. И. Основы петрологии углей. М., Изд-во АН СССР, 1960.
56. Жемчужников Ю. А., Яблоков В. С. [и др.]. Строение и условия накопления основных угленосных свит и угольных пластов среднего карбона Донецкого бассейна. Тр. Геологич. ин-та АН СССР, вып. 15, 1960.
57. Закономерности угленакопления на территории Западного Донбасса. М., ГОНТИ литерат. по горн. делу, 1963.
58. Зарицкий П. В. Конкреции угленосных отложений Донецкого бассейна. Изд-во Харьковского ун-та, 1959.
59. Зарицкий П. В. Сульфидные конкреции угленосных отложений Донбасса и минералогическая форма дисульфида железа. Докл. АН СССР, т. 139, № 2, 1961.
60. Зарицкий П. В. Особенности распространения, морфологии и состава сульфидных конкреций Днепровского буроугольного бассейна. Докл. АН СССР, т. 144, № 6, 1962.
61. Зарицкий П. В. О минералогической форме конкреций дисульфида железа Днепровского буроугольного бассейна. Докл. АН СССР, т. 145, № 2, 1962.
62. Зарицкий П. В. Особенности строения конкреций дисульфида железа Днепровского угольного бассейна. Зап. Всесоюзн. минералогич. об-ва, ч. 92, вып. 6, 1963.

63. Зарицкий П. В. Минералогия и геохимия диагенеза угленосных отложений. Изд-во Харьковского ун-та, 1970.
64. Зотов А. В., Русинов В. Л. Влияние кинетических факторов на условия образования пирита и марказита. (Очерки физико-химической петрологии), т. 1, М., «Наука», 1969.
65. Иванов Г. А. Кливаж (отдельность) в углях и вмещающих породах и пути его практического использования. ч. 1, Тр. ИНИГРИ, вып. 110, 1939.
66. Иванов Г. А. Генетическая классификация угленосных формаций СССР. М., Госгеолиздат, 1959.
67. Иванов Г. А. Угленосные формации. М., «Наука», 1967.
68. Иванов М. В. Роль микроорганизмов в образовании отложений серы в сероводородных источниках Сергиевских минеральных вод. «Микробиология», т. 24, № 3, 1957.
69. Иносова К. И., Феофилова А. П. Связь типов углей с общими условиями осадконакопления в Донецком бассейне. Изв. АН СССР, серия геологич., 1962, № 7.
70. Калмыков Г. С. Органическая сера Кизеловских углей по данным микроскопического и химического анализов. Тр. Ин-та горючих ископаемых, т. 8. М., Изд-во АН СССР, 1959.
71. Кальвин М. Химическая эволюция. М., «Мир», 1971.
72. Каминский В. С. Общие вопросы генезиса органической серы в каменных углях. Тр. Ин-та горючих ископаемых, т. XXIV, вып. II, 1968.
73. Каминский В. С., Рубинштейн А. Л., Юровский А. З. Генезис органических соединений серы в каменных углях. В сб.: «Генезис твердых горючих ископаемых». М., 1959.
74. Караваев Н. М., Амагаев В. Н. Термоаналитическая характеристика дисульфида железа угленосных отложений. В сб.: «Химия и классификация ископаемых углей». М., «Наука», 1966.
75. Караваев Н. М., Валибеков Ю. В. Исследование битуминозного бурого угля. Изв. АН СССР, ОТН, «Металлургия и топливо», 1962, № 2.
76. Караваев Н. М., Викман И. А. Лигниты и первичные стадии углеобразования. В сб.: «Генезис твердых горючих ископаемых». М., Изд-во АН СССР, 1959.
77. Кейт М. Л., Дегенс З. И. Геохимические индикаторы морских и пресноводных осадков. В сб.: «Геохимические исследования». М., Изд-во иностр. лит., 1961.
78. Кизильштейн Л. Я. К вопросу о причинах различного содержания германия в углях разных петрогенетических типов. Докл. АН СССР, т. 157, № 4, 1964.
79. Кизильштейн Л. Я. Формы миграции элементов и редкометальная минерализация угольного вещества. «Литология и полезные ископаемые», 1967, № 4.
80. Кизильштейн Л. Я. Геохимические индикаторы фаций древнего торфонакопления. Тез. докл. Первой областной научно-теоретич. конфер. молодых ученых и специалистов, т. 2, 1967.
81. Кизильштейн Л. Я. Морфология и происхождение некоторых выделений сингенетического пирита в угольных пластах Донецкого бассейна. «Литология и полезные ископаемые», 1967, № 2.
82. Кизильштейн Л. Я. Некоторые новые данные о распределении серы и пирита в угольных пластах Донецкого бассейна. Материалы геологических исследований на территории Нижнего Дона и Нижней Волги. Изд-во Ростовского ун-та, 1967.
83. Кизильштейн Л. Я. К вопросу о биогеохимии серы в углях. «Химия твердого топлива», 1968, № 5.

84. Кизильштейн Л. Я., К вопросу о происхождении фрамбоидальных форм пирита. Изв. АН СССР, серия геологич., № 5, 1969.
85. Кизильштейн Л. Я. Некоторые факторы изменчивости строения и качества угольных пластов в Донбассе. В сб.: «Геология территории Нижнего Дона и техника геологоразведочных работ». Изд-во Ростовского ун-та, 1970.
86. Кизильштейн Л. Я. Биогеохимия сульфидного конкрециеобразования в угольных пластах. В сб.: «Конкреции и конкреционный анализ». Л., 1970.
87. Кизильштейн Л. Я. Отложения пирита в фюзенизированных тканях и микробиологическая деятельность в древних торфяниках. «Химия твердого топлива», 1970, № 6.
88. Кизильштейн Л. Я. Связь сернистости углей с фациальным составом пород угленосной толщи. Изв. ВУЗов, серия «Геология и разведка», 1972, № 9.
89. Кизильштейн Л. Я. Распределение пирита в микрокомпонентах углей. «Химия твердого топлива», 1972, № 2.
90. Кизильштейн Л. Я. Некоторые аспекты влияния органического вещества на процессы сульфидообразования. В сб.: «Минералого-петрографические и геохимические исследования на Северном Кавказе и в Донбассе». Изд-во Ростовского ун-та, 1972.
91. Кизильштейн Л. Я. Геохимические индикаторы условий древнего торфонакопления. «Химия твердого топлива», 1973, № 4.
92. Кизильштейн Л. Я. Некоторые данные о составе шахтной угольной пыли. «Уголь», 1973, № 12.
93. Кизильштейн Л. Я. Сернистость углей и метаморфизм. «Химия твердого топлива», 1973, № 6.
94. Кизильштейн Л. Я. Генетическая классификация угольных бассейнов СССР по содержанию серы в углях. «Известия СКНЦ ВШ», серия естественных наук, 1974, № 1.
95. Кизильштейн Л. Я. Образование конкреций сульфидов железа в угольных пластах. «Литология и полезные ископаемые», 1974, № 2.
96. Кизильштейн Л. Я., Бессонов О. А. Минеральные новообразования в скелетах азовского кардиум едуле. Тез. докл. Первого Всесоюзн. совещания по палеобиохимии и палеоэкологии. Баку, 1969.
97. Кизильштейн Л. Я., Гофман Н. Г. Реконструкция условий pH и окислительно-восстановительного потенциала древних торфяников. «Химия твердого топлива», 1970, № 4.
98. Кизильштейн Л. Я., Жак С. В. Математические методы оценки генераций элементов в горных породах. Международн. геологич. конгресс, XXIII сессия. М., «Наука», 1968.
99. Кизильштейн Л. Я., Косинский В. А. Влияние процесса образования сульфидных конкреций на вмещающее органическое вещество. В сб.: «Конкреции и конкреционный анализ». Изд-во Харьковского ун-та, 1973.
100. Кизильштейн Л. Я., Минаева Л. Г. Аминокислоты в органическом веществе и сульфидах железа ископаемых углей. Международный геохимич. конгресс. Тез. докл., т. 2, 1971.
101. Кизильштейн Л. Я., Минаева Л. Г. Исследования биогенной сульфатредукции в торфе в связи с проблемой сернистости углей. «Химия твердого топлива», 1972, № 4.
102. Кизильштейн Л. Я., Минаева Л. Г. Происхождение фрамбоидальных форм пирита. Докл. АН СССР, т. 206, № 5, 1972.
103. Кизильштейн Л. Я., Пугачев В. И. Палеогеографическая интерпретация особенностей качественного состава угольных пластов в зонах расщеплений. Изв. ВУЗов, серия «Геология и разведка», 1973, № 5.

104. Кизильштейн Л. Я., Пугачев В. И. Связь сернистости торфов с физико-географическими типами торфяных бассейнов. «Торфяная промышленность», 1973, № 11.

105. Кизильштейн Л. Я., Серебрякова И. Т. Некоторые особенности пространственной изменчивости строения и состава угольных пластов. «Литология и полезные ископаемые», 1970, № 5.

106. Кизильштейн Л. Я., Серебрякова И. Т. Реконструкция условий древнего торфонакопления на основании изучения морфологии и вещества угольных пластов. «Литология и полезные ископаемые», 1973, № 4.

107. Кизильштейн Л. Я., Труфанов В. Н. Происхождение сингенетичного пирита в угольных пластах. Угленосные формации и угольные месторождения. Международн. геологич конгресс., XXIII сессия. Докл. сов. геологов. М., «Наука», 1968.

108. Кизильштейн Л. Я., Щиров В. Т. Современное торфонакопление и некоторые вопросы образования угольных пластов. Изв. АН СССР, серия геологич., 1970, № 8.

109. Кизильштейн Л. Я., Щиров В. Т. Опыт геоморфологического и геохимического анализа условий образования угольного пласта i_3 в Донбассе. В сб.: «Вопросы геологии, минералогии и геохимии угленосных отложений СССР». Изд-во Ростовского ун-та, 1975.

110. Ковалев В. А. К химической характеристике торфов по составу зольной части. Докл. АН БССР, т. 10, № 7, 1966.

111. Ковалев В. А., Генералова В. А. О взаимодействии гуминовых и фульвокислот торфяных почв с железом. «Почвоведение», 1967, № 9.

112. Ковалев В. А., Генералова В. А. Геохимические особенности миграции железа в современных торфяниках Белоруссии. «Геохимия», 1969, № 2.

113. Ковда В. А. Минеральный состав растений и почвообразование. «Почвоведение», 1956, № 1.

114. Корженевская Е. С., Алексеева А. Б. Некоторые особенности петрографической и химической характеристики углей Алдано-Чульманского района. Материалы по геологии и петрографии углей СССР. М., «Недра», 1968.

115. Крамбеин В. С., Гаррелс Р. М. Происхождение и классификация химических осадков в зависимости от pH и окислительно-восстановительных потенциалов. В сб.: «Термодинамика геохимических процессов». М., Изд-во иностр. лит., 1960.

116. Крашенинников Г. Ф. Условия накопления угленосных формаций СССР. Изд-во Московского ун-та, 1957.

117. Кузнецов С. И. Микрофлора озер и ее геохимическая деятельность. Л., «Наука», 1970.

118. Кузнецова Л. Г. Содержание серы в торфе. «За торфяную индустрию», т. 37, № 6, 1935.

119. Кухаренко Т. А. Исследование в области гуминовых кислот углей различных стадий углеобразования. Химия и генезис твердых горючих ископаемых. М., Изд-во АН СССР, 1953.

120. Кухаренко Т. А. Суберинит липтобиолитового угля. Тр. Ин-та горючих ископаемых АН СССР, т. 21, 1963.

121. Лаптева А. М. Об опыте использования петрографических признаков угля для корреляции пластов. Материалы к IX Совещанию работников лабораторий геологических организаций, вып. 8. М., «Недра», 1956.

122. Ларина В. А. Исследования в области химии ископаемых углей Восточной Сибири. Изв. науч.-исслед. ин-та нефте- и углехимического синтеза (ИНУС) при Иркутском ун-те. Иркутск, 1968.

123. Ларина В. А., Баранский А. Д. Исследование серы углей Иркутского бассейна. Изв. физико-химич. науч.-исслед. ин-та при Иркутском гос. ун-те, т. 3, вып. 1—2. Иркутск, 1953.

124. Лебедев К. К. О роли минеральных компонентов в формировании торфяных отложений. В сб.: «Генезис твердых горючих ископаемых». М., Изд-во АН СССР, 1959.

125. Левенштейн М. Л. Закономерности метаморфизма углей Донецкого бассейна. «Советская геология», 1962, № 2.

126. Лисицын А. К. [и др.]. Условия накопления урана в низинных старичных торфяниках. «Литология и полезные ископаемые», 1967, № 3.

127. Лукашев К. И. [и др.]. Формы и динамика серы в торфах и осадках озер Белоруссии. «Литология и полезные ископаемые», 1972, № 3.

128. Львов Ю. А. Торфяные болота Кубы. Канд. дисс. Москва, 1962.

129. Македонов А. В. Современные конкреции в осадках и почвах. М., «Наука», 1966.

130. Македонов А. В. [и др.]. Геологические и геохимические условия современного торфонакопления. «Состояние и задачи советской литологии», т. 3. М., «Наука», 1970.

131. Македонов А. В. [и др.]. Типы торфонакопления, их пространственная и временная локализация в угленосных формациях. В сб.: «Угленосные формации и их генезис». М., 1970.

132. Манская С. М., Дроздова Т. В. Геохимия органического вещества. М., «Недра», 1964.

133. Мехтиева В. Л., Панкина Р. Г. Изотопный состав серы водной растительности и сульфатов водоемов. «Геохимия», 1968, № 6.

134. Минаева Л. Г., Кизильштейн Л. Я., Беседин В. Б. Некоторые биогеохимические аспекты концентрирования органических соединений коацерватными каплями гидрата закиси железа. Докл. АН СССР, т. 215, № 6, 1974.

135. Мураховская Е. И. О коровых и пробковых тканях как микрокомпонентах углей класса гумитов. В сб.: «Вопросы геологии угля». Изд-во АН Каз. ССР, 1962.

136. Нестеренко Л. Л. Основные представления и методы исследования химии и физико-химии углей. В сб.: «Химия и генезис твердых горючих ископаемых». М., Изд-во АН СССР, 1953.

137. Нестеренко Л. Л. Особенности химической структуры и свойств микрокомпонентов каменных углей. Тр. Лаборатории геологии угля, вып. 6, 1956.

138. Никитин Н. И. Химия древесины и целлюлозы. М., Изд-во АН СССР, 1961.

139. Никонов М. Н. Происхождение золы в торфах. Докл. АН СССР, т. 105, № 2, 1955.

140. Никонов М. Н. Происхождение и состав золы торфов лесной зоны. Тр. Ин-та леса АН СССР, т. 26, 1955.

141. Никонов М. Н. О кислотности торфа. «Торфяная промышленность», 1956, № 6.

142. Опарин А. И. Жизнь, ее природа, происхождение и развитие. М., «Наука», 1968.

143. Остроумов Э. А., Волков И. И., Фомина Л. С. Распределение форм соединений серы в донных отложениях Черного моря. Тр. Ин-та океанологии, т. 1, 1961.

144. Погребицкий Е. О. Сера в углях Донецкого бассейна. «Проблемы советской геологии», 1933, № 5.

145. Прокопченко А. С. Расщепление угольных пластов в Восточном Донбассе. «Советская геология», 1967, № 7.

146. Пылина А. К. Пирито-марказитовые конкреции из угольных пластов нижнего карбона окрестностей г. Боровичи. Уч. зап. Ленинградского пед. ин-та, т. 267, 1964.

147. Пылина А. К. К вопросу о генетической классификации пирит-

марказитовых конкреций угольных пластов нижнего карбона окрестностей г. Боровичи. Уч. Зап. Ленинградского пед. ин-та, т. 267, 1964.

148. Разумовский Н. К. Логнормальный закон распределения веществ и его особенности. Зап. Ленинградского горн. ин-та, № 20, 1948.

149. Раковский В. Е., Пальмин И. А. Применение распределительной хроматографии на бумаге в исследовании аминокислотного состава гидролизатов растений-торфообразователей и торфа. Тр. Ин-та торфа АН БССР, т. 9, 1960.

150. Раковский В. Е., Позняк В. С., Шиманский В. С. Общая химическая характеристика торфов БССР. Изв. АН БССР, № 5, 1955.

151. Рамдор П. Рудные минералы и их срастания. М., Изд-во АН СССР, 1962.

152. Родин А. Е., Базилевич Н. И. Динамика органического вещества и биологический круговорот в основных типах растительности. М., «Наука», 1965.

153. Родионов Д. А. К вопросу о логарифмически-нормальном распределении содержаний элементов в изверженных горных породах. «Геохимия», 1961, № 4.

154. Рубин А. В., Арциховская Е. В. Биохимическая характеристика устойчивости растений к микроорганизмам. М., Изд-во АН СССР, 1948.

155. Румянцева О. Г. Петрографические особенности высокосернистых углей Иркутского бассейна. Геология угленосных формаций и стратиграфия карбона СССР. М., «Наука», 1965.

156. Румянцева О. Г. Взаимосвязь пиритной и органической серы в углях Иркутского бассейна. В сб.: «Ископаемые угли Сибири и методы их изучения». М., 1971.

157. Савкевич С. С. Янтарь. Л., «Недра», 1970.

158. Савчук С. В. Закономерности распределения серы в углях Донецкого бассейна. В кн.: «Геология угольных месторождений», т. 2. М., «Наука», 1971.

159. Самойлович П. Я. [и др.]. Геолого-углехимическая карта Донбасса. «Уголь», 1951, № 8.

160. Сарбеева Л. И. К вопросу о методике изучения антрацитов. «Химия твердого топлива», 1936, № 5.

161. Сарбеева Л. И. Определение метаморфизма углей по физическим и петрографическим признакам. М., Гостоптехиздат, 1943.

162. Сарбеева Л. И. О восстановленности и петрографическом составе углей Донецкого бассейна. Очерки по геологии Кузнецкого и Донецкого бассейна. Л., «Недра», 1970.

163. Свентиховская А. Н., Тюремнов С. Н. Микроэлементы в торфах и растениях-торфообразователях. В сб.: «Химия и химическая технология», вып. 3 (XVI). М., «Недра», 1967.

164. Свентиховская А. Н., Тюремнов С. Н. Распределение микроэлементов в торфяных залежах. В сб.: «Химия и химическая технология», вып. 3 (XVI). М., «Недра», 1967.

165. Семашева И. Н., Софиев И. С., К вопросу о процессе фюзенизации. Докл. АН ССР, т. 152, № 1, 1963.

166. Скрипченко Н. С. Фоссилизированные сульфатредуцирующие микроорганизмы в колчеданных рудах. «Литология и полезные ископаемые», 1969, № 5.

167. Скрынникова И. Н. Почвенные процессы в окультуренных торфяных почвах. М., Изд-во АН СССР, 1961.

168. Слатвинская Е. А. Фации и условия угленакопления ашлярикской свиты Карагандинского бассейна. Тр. Лаборатории геологии угля АН СССР, вып. 12. М.—Л., 1954.

169. Сорокин Ю. И. Экспериментальное исследование бактериальной редукции сульфатов в Черном море при помощи S^{35}. «Микробиология», т. 31, вып. 3, 1962.

170. Сорокин Ю. И. Источники энергии и углерода для биосинтеза у сульфатредуцирующих бактерий. «Микробиология», т. 35, вып. 5, 1966.

171. Страхов Н. М. Железорудные формации и их аналоги в истории Земли. Тр. Ин-та геологич. наук, вып. 73, 1947.

172. Страхов Н. М. Формы железа в отложениях Черного моря и их значение для теории диагенеза. В сб.: «К познанию диагенеза осадков». М., 1959.

173. Страхов Н. М. Основы теории литогенеза, т. 2. М., Изд-во АН СССР, 1962.

174. Страхов Н. М. Типы литогенеза и их эволюция в истории Земли. М., Госгеолтехиздат, 1963.

175. Танатар-Бараш З. И. Минеральные включения в углях нижнего карбона западных районов Донбасса. «Советская геология», 1960, № 1.

176. Тимофеев П. П. К вопросу о связи генетических типов углей с обстановками осадконакопления. Изв. АН СССР, серия геологич., 1952, № 5.

177. Тимофеев П. П. Об условиях формирования генетических типов углей и их связи с циклами—обстановками осадконакопления в Донбассе. Докл. АН СССР, т. 102, № 4, 1955.

178. Тимофеев П. П., Боголюбова Л. И. Степень разложения растительного вещества как показатель тектонического режима области торфонакопления. Докл. АН СССР, т. 144, № 4, 1962.

179. Тимофеев П. П., Боголюбова Л. И. Генезис гумусовых углей и особенности их распределения в различных тектонических типах угленосных формаций СССР. Геология угленосных формаций и стратиграфия карбона СССР. М., «Наука», 1965.

180. Тимофеев П. П. Боголюбова Л. И. [и др.]. Генезис гумусовых углей и их классификация. Угленосные формации и их генезис. IV Всесоюзн. угольное совещание, 1970.

181. Тимофеев П. П., Боголюбова Л. И., Яблоков В. С. Некоторые вопросы генетической классификации и терминологии гумусовых углей (по поводу критических замечаний А. И. Гинзбург). Изв. АН СССР, серия геологич., 1964, № 7.

182. Тимофеев П. П., Иванов Г. А. Современное состояние учения об угленосных формациях и сущности формационного анализа. В кн.: «Угленосные формации и их генезис». М., «Наука», 1973.

183. Тюремнов С. Н. Торфяные месторождения и их разведка. М., 1949.

184. Узиюк В. И. Структуры и состав некоторых витринитов Донбасса. «Химия твердого топлива», 1970, № 2.

185. Узиюк В. И. Стратиграфия и сопоставление угольных пластов $к_8$, l_1 и l_3 в Красноармейском угленосном районе Донбасса петрографическим методом. Автореф. канд. дисс., 1970.

186. Узиюк В. И. Стратификация и сопоставление пласта l_1 петрографическим методом. Материалы к IX совещанию работников лабораторий геологич. организаций, вып. 8. М., «Недра», 1965.

187. Ферсман А. Е. К минералогии каменноугольных отложений окрестностей г. Боровичи. Изв. АН СССР, 1915.

188. Чудовская И. Р., Искюль Е. В. Материалы к вопросу о минеральных включениях и их распределение в углях. Зап. Всероссийск. минералогич. об-ва, т. 65, № 1, 1936.

189. Широков А. З. Закономерности распределения серы в угольных

пластах Донбасса. Изв. Днепропетровского горн. ин-та, т. 25, 1955.
190. Широков А. З. Угленосная формация Донецкого бассейна. Очерки по геологии Кузнецкого и Донецкого бассейнов. М., «Недра», 1970.
191. Штрахе—Лант. Химия угля. Техническое изд-во, 1931.
192. Шутов О. Р. К вопросу о взаимосвязи различных форм серы в углях Иркутского бассейна. Новые данные по геологии, нефтегазоносности и полезным ископаемым Иркутской области. М., «Недра», 1964.
193. Щиров В. Т. Морфология, вещественный состав и генезис основных угольных пластов свиты C_2^4 северо-восточной части Донбасса. Автореф. канд. дисс. Ростов-на-Дону, 1970.
194. Юровский А. З. Некоторые основы теории происхождения серы в каменных углях. В сб.: «Химия и генезис твердых горючих полезных ископаемых». М., Изд-во АН СССР, 1953.
195. Юровский А. З. Сера каменных углей. М., Изд-во АН СССР, 1960.
196. Юровский А. З. Минеральные компоненты твердых горючих ископаемых. М., «Недра», 1968.
197. Якобсон Г. П. О формировании сероводородных вод Кемери. Изв. АН Латв. ССР, № 6 (119), 1957.
198. Якобсон Г. П. Роль болот в формировании месторождений сероводородных вод. Изв. АН Латв. ССР, № 1 (126), 1958.
199. Ashley G. H. Sulfur in Coal Geological Aspect. Transactions of the American Institute of Mining and Metallurgical Engineers. 63, 1920.
200. Baas—Becking. L. G. M. Studies on the sulphur bacteria. Ann. Bot., 39, 1925.
201. Baas—Becking L. G. M., Moore D. Biogenic sulfides. Economic Geology, 56, 1961, N. 2.
202. Baker G. Some Australian Occurrences of Microspheriar Pyrite. Neues Jahrbuch Miner. Abh. 94, 1960.
203. Barghorn E. S., Tyler S. A. Microorganisms from the Gunflint chert. Science, 147, 1965, N. 3658.
204. Berner R. A. Experimental studies of iron sulfide formation. Symposium on «Biogeo-chemical Cycle of sulfur Isotopes». Yale University, 1962.
205. Breger I. A. Geochemistry of coal. Economic Geology. 53, pp. 823—841, 1958.
206. Burghardt O. Der kohlepetrographische Aufbau des Brandschiefers (Carbargilit). Geologie, H. 8, 1965.
207. Cutinet S., Durand J. H. Les sols de mangroves de la cote Nord—Ouest de Madagascar, Region D'Ambanja. Agron. trop., t. 21, 1966, № 3.
208. Degens E., Bayor M. Die Verteilung von Amionosäuren in bituminösen Sedimenten und ihre Bedeutung für die Kohlen und Erdölgeologie. Glückauf, 96, N. 24.
209. Dieulafait M. Origin of sulphur in Coal. Engineering and Mining Journal, 1886, N. 41.
210. Donath E. Über den Schwefel der Steinkohle. Brennstoff, Bd. 3, 1920, N. 8.
211. Duschen Y. C. Un gisement de Pyritosphaera barbaria dans le cembrien de la valle du Bayehon. Ann. Soc. Geologique de Belgique, t. 86, 1962—1963, N. 2.
212. Edwards A. B., Baker G. Some occurences of supergene iron sulphides in relation to their anvironments of deposition. Journal of sedimentary Petrology. 21. 1951, N. 1.
213. Ehlers E. G., Stilles D. V., Birle J. D. Fossil Bacteria in Pyrite, Science, 148, 1965, N. 3678.
214. Fabricius F. Die Strukturen des «Rogenpyrits» (Kössener Schichten Rät) als Beitrag zum Problem der «vererzten Bakterien». Geol. Rundschau, Stuttgart, 51, H. 2, 1961.
215. Feely N. W., Kalp I. L. Origin of Gulf coast, saltdome sulphur deposits. Bull. Amer. Assoc. Petrol Geologists, 41, 1957, N. 8.
216. Fisk H. N. Recent Mississippi River sedimentation and peat accumulation. Comte Rendu, 4 th Carboniferous Congress, Heerlen, 1, 1960.
217. Frazier D. E., Osanik A. Recent Peat Deposits Louisiana Coastal Plain. Environments of Coal Deposition, 1969.
218. Fuchs W. Die Chemie der Kohle. Berlin, 1931.
219. Gluskoter H. J., Hopkins M. E. Distribution of silfur in Illinois Coal. Illinois State Geologocal Survey Guidebook, 1970, N. 8.
220. Gorin E. Globules periteux dans les schistes siluriens de Belgique. Bull Soc. Belg. Geol. Paleont. Hydrol. Bruxelles. 71, fasc, 3, 1963.
221. Halvorson H. O., Starkey R. L. Studies on the transformation of iron in nature. Part II. Concerning the importance of microorganisms in the solution and reduction of iron. Soil. Sci., 24, 1927.
222. Hopkins M. E., Nanoc R. B. Sulfur content of the Colchester (N. 2) Coal Member at the Banner Minc, Peoria and Fulton Counties, Illinois. Illinois State Geological Survey Guidebook, 1970, N. 8.
223. Kalliokoski Y. Diagenetic peritization in three sedimentary rocks. Economic Geology, 61, 1966.
224. King L. H. Occurrence, distribution and weathering of pyrite in coal from the Sydney coalfield Nova Scotia (Abstr.). Geol. Soc. America, Program of 1953 Annual Meetings. 1953.
225. Koter M., Chodan J., Chodan B. Zawartosc siarki wgla w niektorych frakcjach prochnicznych gilb torfowych. Zesz. nauk. Wyzszciy szkoly roln. Olsztynic, t. 16, 1963, N. 2.
226. Lissner A., Nemes A. Versuche zum Abbau des Kohlenschwefels. Brennstoff—Chemie, Bd. 116, 1935, N. 6.
227. Love L. G. Micro-organisms and the persance of syngenetic pyrite. Quart. Journ. Geol. Soc. London, 113, pt. 4, 1958.
228. Love L. G., Amstutz G. C. Review of Microscopic Pyrite. Fortschritte der Mineralogie, Bd. 43, 1966, N. 2.
229. Love L. G., Amstutz G. C. Framboidal pyrite in two andesites. N. Jb. Miner. Mh., 3, 1969.
230. Neuhaus A. Über die Erzführung des Kupfermargels der Haaseler und der Gröditzer Mulde in Schlesien. Zeitschr. für angewandte Mineralogie, 2, 1940.
231. Neves R., Sullivan H. J. Modification of fossil spore exines associated with the presence of pyrite crystals. Micropaliontology, 10, 1964, N. 4.
232. Newhouse W. H. Some forms of iron sulphide occurrence in coal and other sedimentary rocks. Journal of Geology, 35, 1927.
233. Pianta G. Petrografia de Piritas do Garvao do Sul du Brasil. Engenharia, Mineracao e Metalurgia, 36, 1962, N. 126.
234. Powell A. R., Parr S. W. A study of the Forms in which sulphur occers in coal. University of Illinois, Bulletin 16, 1919, N. 34 (11).
235. Rafter T. A. Sulphur isotope mensurments in New Zealand. Australian and Pacific Islands Specimens. Biogeochemistry of sulphur isotopes. Yale university, Newheven Conn., 1962.
236. Ramdohr P. Mineralbestand, Strukteren und Genesis der Rammelsberq Lagerstütte. Geolog. qb. 67, 1953.
237. Redeield A. C. Ontogeny salt marsh estuary. Science, 147, 1965, N. 3653.
238. Rickard D. T. The chemistry of iron sulphide formation at low temperatures. Stockholm contributions in Geology. 20, 1969.

239. Rosenthal G. Versuche zur Darstellung von Markasit. Pyrit und Magnetkeis aus wäßrigen Lösungen bei Zimmertemperatur. Heidelberger Beiträge zur Mineralogie und Petrographie. Bd, 5, 2, 1956.
240. Rust G. W. Colloidal primary copper ores at Cornwall Mines southeastern Missouri. The Journal of Geology. 43, 1935, N. 4.
241. Salmi M. Physical and chemical peat investigations on the Pinomäensuo bog. S. W. Finland, Helsinki, 1949.
242. Schneiderhöhn H. Chalkographische Untersuchungen des Mansfelder Kupferschiefers. Neues Jahrbuch Min. Geol. Palaeontol. Beil.—Bd. 47. 1923.
243. Schope J. M., Ehlers E. G., Stilles D. V., Birle J. D. Fossil iron bacteria preserved in pyrite. Proc. Amer. Philos. Soc. 109, 1965, N. 5.
244. Schouten C. The role of sulphur bacteria in the formation of the so-called sedimentary copper ores and pyritic ore bodes. Economic Geology, 41, 1946.
245. Schwartz G. M. Iron sulphide pseudomorphs of plant structures in coal. Journal of geology, 35, 1927.
246. Simmersbach O. Grundlagen der Kokschemie, 11. Aufl., 1914.
247. Soper E. K., Osbon C. C. The occurrence and uses of peat in the United States. Washington, 1922.
248. Spackman W., Dolsen C. P., Riegel W. Phytogenic organic sediments and sedimentary environments in the Everglades — mangrove complex. Paleontographica, Band 117, Abt. 13. 1966.
249. Spackman W., Riegel W. L., Dolsen C. P. Geological and Biological Interactions in the Swamp—Marsh Complex of Southern Florida. Environments of Coal Deposition., 1969.
250. Stach E. Die Petrographie der Kohle als Hilfsmittel bei der Flörparallelisierung. Zeitschrift der Deutschen Geologischen Gesellschaft., Bd. 107. 1956.
251. Suggate R. P. Sulphur in coal from Taranaki Oilprospecting wells. New Zealand Geological Survey Staff, 8, 1956 (66).
252. Teichmüller R. Über Küstenmoore der Gegenwart und die Moore des Ruhrkarbons. Geologisches Jahrbuch, Bd. 71, 1956.
253. Thode H. G., Kleerkoper H., McElcherand D. Isotope fractionation in the bacterial reduction of sulphate. Research, 4, 12, 1951.
254. Thornton I., Giglioni M. E. C. The Mangrove swamps of Keneda, lower Gambia river basin. Journal of Applied Ecology, 2, 1965, N. 2.
255. Tissen R. Occurrence and origin of Finely disseminat ed sulfid Compounds in Coal. Trans. Amer. Inst. Miner and Met. Eng. t. 63, 1920.
256. Tylor D., Kennedi W. J., Hall A. The schell structure and mineralogy of the Bevalvia. Bull. of the British Museum (Natural Histery) Zoology, 1969, N. 3.
257. Vallentyne J. R. On the rate of formation of black spheres in recent sediments. Verhandl. Internat. Verein. Limnol., 14, 1961, 291—295.
258. Vallentyne J. R. Isolation of pyrite spheruls from recent sediments. Limnologa and Oceanography. 8, 1963, n. 1.
259. Walker F. E., Hartner F. E. Froms of sulfur in U. S. coals. U. S. Department of the Interior, 1966.
260. Wandless A. M. Occurrence of sulphur in British Coals. Journal of the Institute of Feul, t. 32, 1959, N. 221.
261. White D., Thiessen R. The origin of coal. Bur. Mines Bull. 38, 1913.
262. Williams E. G., Keith M. L. Relationship between sulfur in Coals and the Occurrence of Marine Root Beds, Economic Geology, t. 58, 1963, N. 5.
263. Zobell C. E. Organic Geochemistra of Sulfur, 1963.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение 3

Глава I. **Геохимия серы в торфяниках** 7

1. Содержание серы в торфах 7
2. Источники серы в торфах 11
3. Бактериальная редукция сульфатов в торфяниках . 14
4. Концентрация железа в торфе и ее влияние на процессы сульфидообразования 25
5. Физико-химические условия (pH—Eh) развития процесса редукции сульфатов и сульфидообразования в торфяных залежах 26
6. Геохимия органической серы в торфах 34

Глава II. **Химия и минералогия серы в углях** . . . 37

1. Общие данные о содержании серы в углях . . . 37
2. Сульфидная сера 37
3. Органическая сера 40
4. Сульфатная сера 45
5. Элементарная (свободная) сера 46
6. Изотопный состав серы 47

Глава III. **Морфология включений сульфидов железа в углях** 49

1. Сульфиды стадии диагенеза 49
2. Сульфиды стадии эпигенеза (выделения сульфидов в трещинных полостях угольных пластов) . . . 80

Глава IV. **Распределение сульфидов железа и серы в микрокомпонентах. углей** 82

1. Содержание сульфидов в микрокомпонентах . . . 82
2. Содержание серы в микрокомпонентах 85

Глава V. **Распределение сульфидов железа и серы в разрезах угольных пластов** 90

1. Некоторые закономерности вырьирования содержаний сульфидов железа и серы в разрезе пластов . . 90
2. Распределение серы в контактах пластов с вмещающими породами 100
3. Неравномерное распределение серы в разрезе угольных пластов — отражение эволюции условий торфонакопления 102

Глава VI. **Распределение серы по площади угольных пластов** 107

1. Некоторые критерии реконструкции условий древнего торфонакопления 107
2. Зависимость распределения серы от геоморфологиче-

ской структуры древнего торфяного массива . . . 117
3. Зависимость распределения серы от региональной палеогеографической обстановки торфонакопления . . 127
4. Связь сернистости углей с литологическим и фациальным составом вмещающих пород . . . 143

Глава VII. **Сернистость углей и метаморфизм** . . . 149

Глава VIII. **Генетические закономерности распределения серы в угольных бассейнах СССР** 154

1. Принципы классификации угольных бассейнов по величине сернистости углей 154
2. Сера в угольных пластах паралических условий формирования 156
3. Сера в угольных пластах внутриконтинентальных условий формирования 163
4. Зависимость сернистости углей от региональных особенностей обстановки угленакопления 167
5. Эволюция сернистости углей в геологической истории Земли 175

Глава IX. **Некоторые прикладные результаты исследований серы в углях** 178

1. Прогнозирование сернистости и других качественных параметров угольных пластов 178
2. Петрографическое определение обогатимости углей по сере и методика расчета оптимального использования низкосортных углей 179
3. Сульфиды железа в витающей пыли угольных лав . 179
4. Сернистость углей и загрязнение атмосферы . . . 180

Заключение 182

Литература 185

КИЗИЛЬШТЕЙН
Леонид Яковлевич

ГЕНЕЗИС СЕРЫ В УГЛЯХ

Редактор **В. Ф. Лащенова**
Технический редактор **Г. Я. Бочковая**
Корректоры **Н. П. Победенная, Т. К. Петрович**
Обложка **В. М. Волкова**