

## **БИОХЕМОГЕННЫЕ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ СЕРЫ В СОВРЕМЕННЫХ И ДРЕВНИХ ОСАДОЧНЫХ БАССЕЙНАХ**

*Андрей Андреевич Злобин*

Новосибирский государственный университет, 630090, Россия, г. Новосибирск, ул. Пирогова, 2, студент, тел. (913)770-03-78, e-mail: a.zlobin6@g.nsu.ru

Систематизированы и обобщены материалы, опубликованные различными авторами, о преобразованиях серы и ее соединений в морских осадочных бассейнах. Установлено, что в нормально морских условиях кристаллизация сульфатов может протекать интенсивно в седиментогенезе и раннем диагенезе в результате окисления сульфидных минералов, привнесенных с суши (на участках с их высокими концентрациями). Рассмотрены результаты экспериментального моделирования хемогенного низкотемпературного образования сульфидов железа в осадочных породах, проведенного российскими и зарубежными исследователями. Предполагается, что два типа реакций пиритизации в древних отложениях могли протекать как с участием микроорганизмов, так и самостоятельно. Определяющим фактором для жизнедеятельности бактерий являлось появление в осадке свободного сероводорода или элементарной серы, процессы, вероятно, начинались на глубине 10 см от поверхности морского дна. Хемогенный способ образования пирита зависел от температуры среды минерализации, которая должна была составлять более 65 °С, что соответствует условиям позднего диагенеза – раннего катагенеза.

**Ключевые слова:** сера и ее соединения, морские осадки, сульфато- и сульфидообразование.

## **SULFUR BIOCHEMOGENIC TRANSFORMATIONS IN MODERN AND ANCIENT SEDIMENTARY BASINS**

*Andrei A. Zlobin*

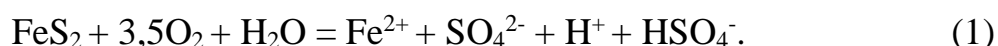
Novosibirsk State University, 630090, Russia, Novosibirsk, 2 Pirogova St., student, tel. (913)770-03-78, e-mail: a.zlobin6@g.nsu.ru

Materials from various authors about sulfur and its compounds transformation in marine sedimentary basins were analyzed and systematized. It is found that sulfate crystallization can proceed rapidly in normal sea conditions in the sedimentogenesis and in the early diagenesis, which is a result from the oxidation of sulphide minerals, taken from adscititious land (in areas with high concentrations of them). Experimental modelling results of chemogenic low-temperature iron sulphide formation in sediments, which were conducted by Russian and foreign researchers, are considered. It is assumed, two kinds of pyritization reactions in ancient deposits can occur either involving microorganisms or independently. The determining factor for the life of the bacteria in the sediment is the appearance of free hydrogen sulfide or elemental sulfur, the processes probably started at a depth of 10 cm from the surface of the seabed. Chemogenic method of forming pyrite depends on the temperature of the environment, which should be more than 65 °C, which corresponds to the conditions of the late diagenesis – early katagenesis.

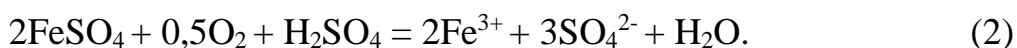
**Key words:** sulfur and its compounds, marine sedimentation, sulfate- and sulphide formation.

Благодаря литолого-геохимическим исследованиям нефтематеринской баженовской свиты и ее стратиграфических аналогов (отложения верхней юры Западной Сибири) сотрудниками ИНГГ СО РАН в последние годы был получен большой объем аналитических данных. При интерпретации результатов спектральных методов возникли вопросы, касающиеся процессов образования в осадках сульфатных и сульфидных аутигенных минералов. В частности, на снимках со сканирующего электронного микроскопа были зафиксированы агрегаты хорошо окристаллизованного пирита, инкрустированные тонкопластинчатым баритом, хотя такой парагенезис считается невозможным [1]. Кроме того, в породах наряду с фрамбоидами пирита, характерными для биогенного происхождения, отмечались аморфные выделения сливного облика по составу соответствующие сульфиду железа. Иногда в составе керогена, выделенного из пиритистых аргиллитов, отсутствовала бактериальная составляющая. В связи с этим, перед автором была поставлена задача систематизации и обобщения опубликованных материалов и теоретической (расчетной) проверке процессов последовательного преобразования серы и ее соединений в морских осадочных бассейнах.

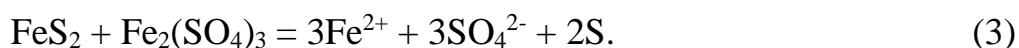
Сера в океанической воде, составляя около 0,09 % (0,903 г серы на 1 кг воды), присутствует в виде свободных ионов  $\text{SO}_4^{2-}$  и в ионных парах  $(\text{Na},\text{K})\text{SO}_4^-$ ,  $(\text{Mg},\text{Ca})\text{SO}_4$ , которые, в целом, по содержанию (2,7 г/кг) занимают второе место после хлорид-ионов. В составе обломочного материала, поступающего с суши, могут присутствовать зерна сульфатов, сульфидов и самородной серы. Перемещаясь по дну частицы постепенно разрушаются процессами механического истирания, химического окисления и растворения. В аэрируемых слоях осадка окисление сульфидов (пирита, халькопирита, халькозина, пирротина и др.) происходит химическим путем в ходе коррозионных процессов. Например, реакция с пиритом:



Выделяющаяся серная кислота способствует дальнейшему разложению минерала, а сульфат двухвалентного железа окисляется до соединения с трехвалентным железом (III):



Окисленный сульфат продолжает процесс разложения родительского минерала, в результате которого образуется сера:



Исследования показали, что, несмотря на «естественное» протекание химических реакций в стерильных лабораторных условиях, практически во всех изученных природных объектах в процесс окисления сульфидов были вовлечены тиобактерии [2]. Их роль в опубликованных работах оценивается по-

разному. Установлено, что тиобактерии способны окислять сероводород, сульфиды, сульфиты, тиосульфаты, тетратионаты, роданиды, дитиониты, а также молекулярную серу, с образованием сульфатов в случае полного окисления:

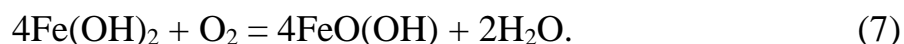
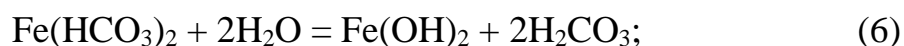


Коррозия сульфидных минералов из терригенного материала происходит непрерывно до их полного разложения при условии наличия кислорода. Таким образом, в аэрируемых сильно обводненных слоях осадка одновременно присутствуют продукты всех четырех реакций:  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{HSO}_4^-$ ,  $\text{S}$ . При этом серная кислота выделяется на первом и последнем этапе окисления сульфидов. От ее количества зависит степень сохранности органических остатков, в том числе карбонатного раковинного детрита, реагирующего с  $\text{H}_2\text{SO}_4$ :

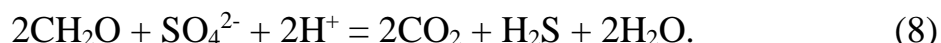


В результате образуется сернокальцевая соль (гипс, ангидрит), которая в количестве от 1,69 до 2,67 г/л растворяется в морской воде при температурах выше 0 °С. Если концентрация превышает указанные значения, в осадке происходит кристаллизация гипса (температура 0–18 °С) или ангидрита (более 18 °С). Рентгеноструктурным и спектральными методами исследований гипс в отложениях верхней юры зафиксирован в разных частях Западно-Среднесибирского бассейна. Можно предполагать, что вышеописанный процесс наиболее интенсивно протекал в прибрежно-морских обстановках, на участках, где в составе тяжелой фракции (удельный вес больше 2,9 г/см<sup>3</sup>) преобладали сульфидные минералы, привнесенные с суши. Концентрирование этого материала происходило в геоморфологических ловушках морского дна (по типу естественного шлиха).

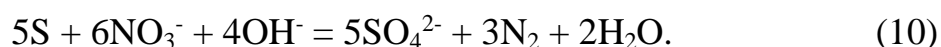
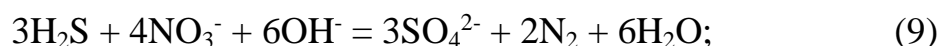
В современных акваториях повышенные значения в распределении органического углерода в осадках также приурочены к приконтинентальной зоне [3]. По данным Е. А. Романкевича дна достигает только 3–8 % ОВ, продуцируемого в океане и приносимого с суши [4]. Степень его разложения в седиментогенезе (на поверхности дна и в самом верхнем слое осадков) зависит от скорости накопления отложений и соответственно быстроты погружения в зоны диагенеза. Средний состав ОВ, рассчитанный исследователями по результатам анализа иловых вод, принимается как  $(\text{CH}_2\text{O})_{106}(\text{NH}_3)_9(\text{H}_3\text{PO}_4)_{0,2-0,7}$ , его сохранность зависит от количества бентосной фауны и аэробных сапрофитных микроорганизмов, использующих органические соединения как источник углерода [5]. Конечными продуктами аэробного окисления ОВ являются диоксид углерода, фосфат- и нитрат-ионы. В результате взаимодействия  $\text{CO}_2$  с морской водой его большая часть преобразуется в  $\text{HCO}_3^-$ . Наличие свободных ионов железа способствует формированию металлогуминовых комплексов и неустойчивого гидрокарбоната  $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$ , далее гидролизующегося до  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ . Гуминовые вещества значительно замедляют осаждение железа в минеральной форме [6]:



Активное расходование кислорода в ходе химического и бактериального преобразования верхних слоев осадков (толщиной 5–60 см) приводит к его полному исчезновению и смене окислительной обстановки на восстановительную, если содержание в них органического углерода (Сорг.) составляет не менее 0,5 %. В поровых водах появляется свободный сероводород, как результат разложения формальдегидной части ОВ (СН<sub>2</sub>О):



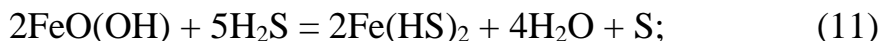
По многочисленным данным H<sub>2</sub>S фиксируется уже на глубине 10 см от поверхности морского дна. В этих условиях наиболее успешно развиваются факультативные анаэробы, например, *Thiobacillus denitrificans*, которые в аэробных обстановках осуществляют окислительные процессы с участием молекулярного кислорода, а в анаэробных переключаются на денитрификацию и восстанавливают нитраты до молекулярного азота. Одним из продуктов реакций с H<sub>2</sub>S или элементарной серой (сохранившейся от окисления в придонном слое, реакции 3 и 4) является сульфат-ион:



Вероятно, на этом этапе диагенеза, высокая концентрация в поровых водах SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> способствует их связыванию с катионами металлов и образованию сульфатов Ca, Na, Mg, K, Ba, Sr, Fe и др. Часть из которых весьма неустойчива, например, мирабилит – Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·10H<sub>2</sub>O, розенит и др. – FeSO<sub>4</sub>·nH<sub>2</sub>O. Несмотря на указанное обстоятельство, на дне современных водоемов с повышенной соленостью мирабилит формируется в виде кристаллов при температуре 5,5–6 °С. В отложениях верхней юры Западной и Средней Сибири кроме гипса и ангидрита также зафиксированы барит, баритоцелестин, мирабилит.

По мере того, как в поровых водах увеличивается концентрация сероводорода начинается следующая стадия аутигенного минералообразования. Традиционно эту зону связывают с образованием пирита в результате жизнедеятельности сульфатредуцирующих бактерий. Механизм процесса до сих пор четко не определен. Согласно реакциям, приведенным выше, сера к началу данного этапа присутствует в системе в виде сульфат-ионов (где ее степень окисления равна +6), элементарной S и в составе H<sub>2</sub>S (со степенью окисления -2). Для того, чтобы связаться с положительно заряженными катионами металлов сере из сульфат-ионов необходимо поменять степень окисления с +6 до -2, что характеризуется очень высоким энергетическим барьером. С. В. Козеренко с коллегами провели экспериментальное моделирование хемогенного образования

сульфидов железа в осадочных и гидротермально-осадочных низкотемпературных (менее 200 °С) процессах [7]. Они установили, что вначале, как правило, образуются гидроксид-сульфиды (фазы-предшественники), затем трансформирующиеся в обычные сульфиды. По мнению Э. А. Королёва и др., фазой-предшественником в верхнеюрских отложениях является гидротроилит  $(\text{Fe}(\text{HS})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O})$  [8]. Необходимый для реакции гидроксид присутствует в системе согласно реакции (7).

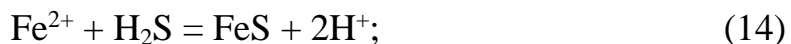


Аналогичную схему, согласно экспериментальным данным, используют микроорганизмы. Вид *Thiocapsa thiozimoenes* восстанавливает  $\text{FeO}(\text{OH})$  до сульфида железа, формируя фрамбоиды пирита при значительно более низких температурах. Следует учитывать, что концентрации  $\text{H}_2\text{S}$  более 0,002–0,003 моль/л угнетают большинство сульфатредуцирующих сообществ.

Зарубежные исследователи рассмотрели вариант образования пирита, через аморфный моносουλфид [9]. Вначале, некоторые из них считали возможным получение  $\text{FeS}_2$  в лабораторных условиях в результате реакции:



Однако в растворах при температурах ниже 100 °С всегда оказывался аморфный  $\text{FeS}$ , поэтому дальнейшие эксперименты проводились с целью совершенствования структуры этого моносουλфида до пирита:



Реакция прошла успешно при температуре 65 °С и обычном атмосферном давлении. Таким образом, можно предполагать преимущественно хемогенное образование сульфидов в отложениях, где в составе керогена бактериальная составляющая не зафиксирована. Процесс, вероятно, происходил в условиях позднего диагенеза – раннего катагенеза, в верхней зоне газообразования на уровне более интенсивного выхода  $\text{H}_2\text{S}$ . В подтверждение этому присутствие в верхнеюрских отложениях аморфной фазы-предшественника  $\text{FeS}$ . В то же время, в приведенных схемах реакций пиритизации сульфат-ионы не расходуются, поэтому представляется возможным образование ангидрита, барита и других сульфатов одновременно с сульфидами.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Теодорович Г. И. О минералого-геохимических критериях битумо- и нефтеобразования // Проблемы геологии нефти. Труды ИГиРГИ. – М. : Недра, 1971. – Вып. 2. – С. 97–113.

2. Каравайко Г. И., Кузнецов С. И., Голомзик А. И. Роль микроорганизмов в выщелачивании металлов из руд. – М. : Наука, 1972. – 248 с.
3. Волков И. И. Геохимия серы в осадках океана : монография. – М. : Наука, 1984. – 272 с.
4. Романкевич Е. А. Геохимия органического вещества в океане.– М. : Наука, 1977. – 256 с.
5. Hartmann M., Muller P., Suess E. and Van der Weijden C.H. Oxidation of organic matter in recent marine sediments // Meteor. Forsch.: Ergebnisse – 1973. – № 12. – P. 77–86.
6. Возня Н. Ф. Химия воды и микробиология : учеб. пособие для вузов. – М. : Высш. школа, 1979. – 340 с.
7. Козеренко С. В., Колпакова Н. Н., Органова Н. И., Русаков В. С., Фадеев В. В. Экспериментальная модель образования сульфидов железа в осадочных и гидротермально-осадочных процессах [Электронный ресурс] : отчет о НИР/НИОКР, грант РФФИ 97-05-64573-а, 1999. – Режим доступа: <http://elibrary.ru/item.asp?id=750242>.
8. Влияние структурно-генетических особенностей различных видов органических остатков на характер образования аутигенных пиритовых агрегатов в верхнеюрских отложениях / Королёв Э. А., Шиловский О. П., Бариева Э. Р., Нуждин Е. В., Николаева В. М., Хамадиев Р. И. // Ученые записки Казанского университета. – 2010. – Т. 152, кн. 3. – С. 192–207.
9. Schoonen M. A. A., Barnes H. L. Reactions forming pyrite and marcasite from solution: I. Nucleation of FeS<sub>2</sub> below 100 C // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 1991. – Vol. 55, №6. – P. 1495–1504.

© А. А. Злобин, 2017