

В. М. ГОРЛЕНКО, Н. Б. ПОГРЕБНОВА

УЧАСТИЕ ФОТОСИНТЕЗИРУЮЩИХ ОРГАНИЗМОВ
В ОБРАЗОВАНИИ ГОРЮЧИХ СЛАНЦЕВ ВОЛЖСКОГО БАССЕЙНА

Горючие сланцы Волжского бассейна являются морскими платформенными образованиями. Промышленная сланценосность связана с отложениями зоны *Dorsoplanites panderi*, которая относится к нижней части среднего подъяруса волжского яруса верхней юры. Месторождения и сланцепроявления представляют собой локализованные участки и имеют сходные литологические разрезы. Основную часть разреза слагают разнообразные глины — гидрослюдистые, известковые и известковистые, песчанистые, мергелистые — с различным содержанием органического вещества (ОВ), среди которых залегают пласты горючих сланцев с известковой, глинистой или смешанной минеральной основой. ОВ однотипно и представлено преимущественно коллоальгинитом, реже псевдовитринитом.

Относительно условий накопления горючих сланцев существует две точки зрения. Первая принадлежит М. Д. Залесскому [1], который утверждал, что нижневолжский сапрокооль отлагался в мелководном морском бассейне со спокойным режимом вод. Образование сланцев происходило в опресненных участках моря с застойными водами, которые отделялись от открытого моря косами и барами, и в которые свободно проникали морская вода и фауна.

Представители второй точки зрения, и в частности Н. М. Страхов [2], считают, что горючие сланцы накапливались в открытом эпиконтинентальном морском бассейне. К такому выводу они пришли на основании изучения видового разнообразия фауны в сланценосных осадках. Недавно установлено, что отмеченное разнообразие характерно для глин с ОВ, которые содержат толстостенную крупную фауну, в пластах же горючих сланцев она угнетенная и представлена юными формами [3].

По мнению Н. М. Страхова, горючие сланцы Поволжья являются бентогенными, то есть они образовались за счет фитобентоса, формировавшего на дне подводные луга и заросли морских трав типа современной *Zostera*. А. И. Камнева [4] на основании химических исследований сделала вывод, что главную роль при образовании волжских сланцев играли желтозеленые водоросли; другие авторы по результатам электронно-микроскопического изучения пришли к заключению, что основным сланцеобразователем был наннопланктон, образованный кокколитофоридами [5]. В этой связи необходимо отметить упомянутую работу М. Д. Залесского, который установил, что главными при образовании сланцев были микрофоссилии нитчатых организмов, определенные им как *Oscillatoria Bertrandii n.g. et. sp.* и по

морфологии соответствующие современным синезеленым водорослям *Oscillatoria amphibia*. Размеры отдельных клеток в нити составляли 20×44 мкм.

Как видно из краткого обзора, вопрос об исходном веществе горючих сланцев пока остается открытым. В данной работе изучали и идентифицировали микроорганизмы, сохранившиеся в сланцах в виде микрофоссилий. Для этого определяли спектральные характеристики хлорофильных пигментов и их содержание в основных типах сланцев, взятых из различных горизонтов сланценосной толщи, и сопоставляли их с соответствующими показателями для современных микроорганизмов.

Материалы и методы исследования

Образцы для исследования были отобраны из основных рабочих пластов Перелюбского и Рубежинского месторождений. Прозрачные шлифы изучали под микроскопом МБИ-6 при 90-кратном увеличении с фазовым контрастом и с масляной иммерсией в проходящем свете а также при помощи обычного и люминесцентного микроскопов в отраженном свете. Хлорофильные пигменты определяли в ацетон-метанольных объединенных экстрактах ОВ сланцев и в экстрактах в петролейном эфире на спектрофотометре «Unicam» в интервале длин волн от 350 до 850 нм.

Спектры флюоресценции снимали на флюоресцентном спектрофотометре фирмы «Hitachi». Содержание в экстрактах различных образцов хлорофилла, каротиноидов и бактериохлорофилла, мкг/мл экстракта, рассчитывали по формулам, взятым из работы [6]:

$$C_{\text{хл}} = E_{660} - E_{750} \cdot 11,8,$$

$$C_{\text{кар}} = (E_{480} - 3E_{760}) \cdot 4,$$

$$C_{\text{б.хл}} = 2,2E_{765}.$$

Обсуждение результатов

При изучении под микроскопом на некоторых участках шлифов, особенно шлифов известково-коллоальгитовых разностей с содержанием ОВ более 40 %, явственно различимы хорошо сохранившиеся нитчатые микроорганизмы, морфологически сходные с осцилляториевыми синезелеными водорослями (цианобактериями) (рис. 1, б—е). Нити их плотно соприкасаются друг с другом и формируют микрослоистую структуру сланца, обтекающую аутигенные минералы. Иногда между отдельными нитями прослеживаются зазоры (пространство), выполненные кальцитом. Можно сделать вполне определенный вывод, что основная масса ОВ нижеволжских сланцев состоит из остатков синезеленых водорослей, ориентированных горизонтально. Эти микроорганизмы имеют толщину 3—5 мкм и длину до нескольких миллиметров. Нити не перешнурованные, расположенные субпараллельно друг другу, что характерно для структуры альго-бактериальных (циано-бактериальных*) матов, интенсивно развивающихся в современных соленоводных водоемах [7, 8]. Ископаемые синезеленые водоросли имеют сходство с современными видами цианобактерий родов *Oscillatoria* и *Phormidium* [9].

* В микробиологической литературе в последнее время принято называть синезеленые водоросли цианобактериями, поскольку они, подобно другим бактериям, имеют прокариотную (безъядерную) природу.

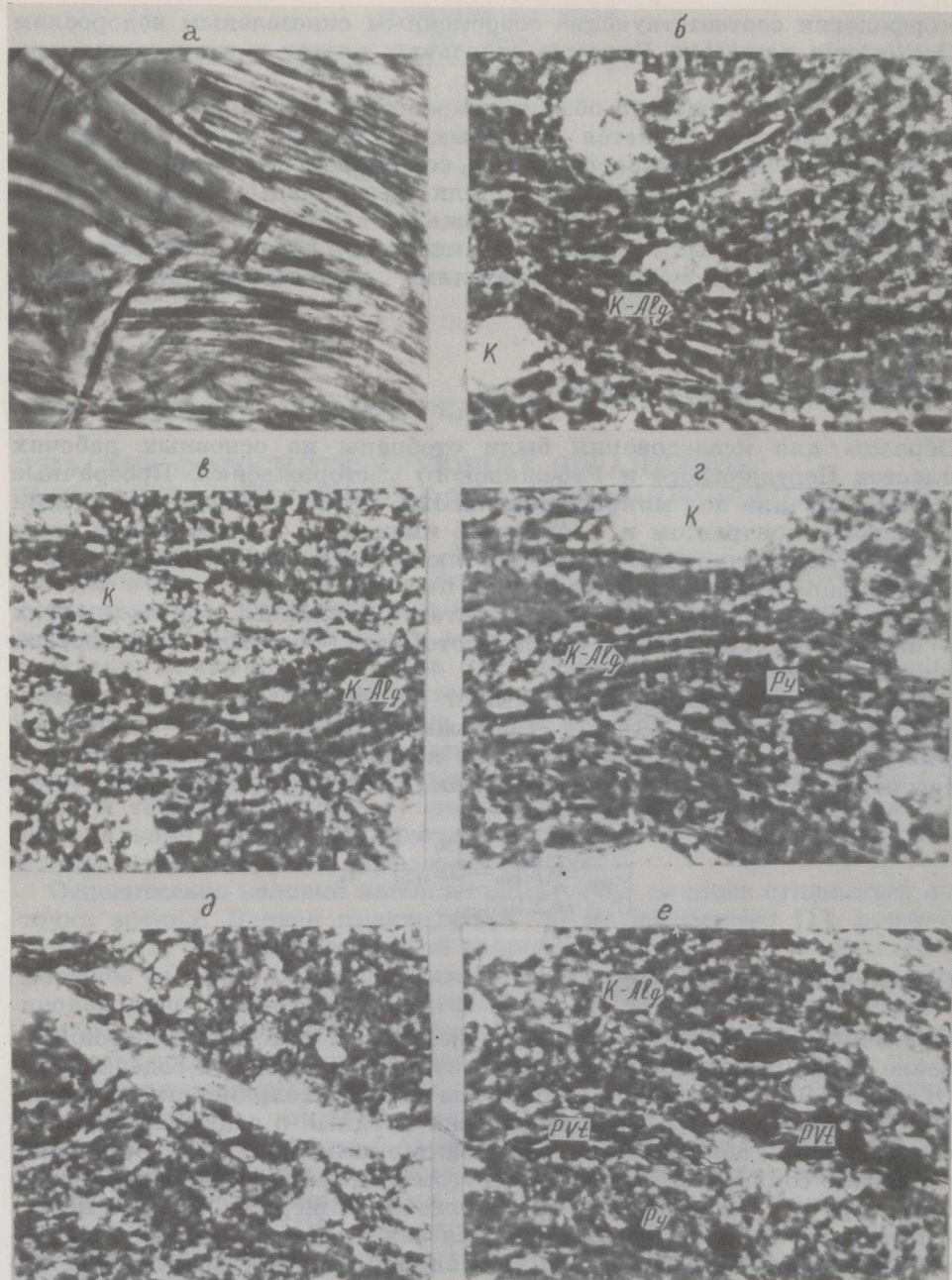


Рис. 1

Микрослоистость известкового коллоальгитового сланца (Рубежинское месторождение, пласт D-I-1), обусловленная субпараллельным расположением нитей цианобактерий (световой микроскоп, фазовый контраст, 1000×): а — фрагмент современного цианобактериального мата, состоящего из нитчатых цианобактерий; б—е различные участки шлифов. К-Alg — нити цианобактерий, К — включения кальцита, Py — глобулы пирита, Pvt — псевдовитринит

Изучение шлифов горючих сланцев Волжского бассейна показало, что подобное расположение нитей можно наблюдать в горючих сланцах с различной минеральной основой — как известковой, так и глинистой, но только в разностях с содержанием ОВ более 40 %. В известковых разностях ОВ представлено главным образом коллоальгинитом, в глинистых возрастает роль псевдовитринита.

Г. К. Хрусталева выделила новый петрографический тип горючего сланца — глинистый псевдовитринитовый [10]. В нем линзочки, прожилки и лейсты слагает псевдовитринит, составляющий основную часть ОВ. По-видимому, во время образования сланцевых пластов существовало два рода цианобактериальных матов — известковые и глинистые. Основные объемы горючих сланцев в Волжском бассейне слагают смешанные (глинисто-известковые и известково-глинистые сланцы с содержанием ОВ менее 40 %). ОВ всех шлифов в большинстве случаев имеет прожилково-линзовидное строение, при котором его образования расположены субпараллельно и подчеркивают слоистость. В сланцах, содержащих от 40 до 20 % ОВ, последнее в большинстве случаев имеет аналогичную морфологическую форму, однако встречаются и комковатые разности ОВ. Скорее всего, подобные сланцы — промежуточные между образованиями цианобактериальных матов и планктогенными водорослями, особенно алевритистые разновидности, в которых лейсты и прожилки ОВ единичны и имеют меньшую протяженность.

В горючих сланцах присутствуют и более крупные нитчатые образования толщиной около 10 мкм, по всей видимости, также принадлежащие к цианобактериям, органическая основа которых замечена кальцитом. Хорошо видны перегородки между отдельными клетками, образующие тонкую исчерченность (рис. 2). В известково-коллоальгитовых разностях с содержанием ОВ более 40 %, кроме нитчатых цианобактерий видны отдельные глобулярные структуры, которые могут быть поперечными срезами нитчатых фрагментов.

Хлорофилл и продукты его разрушения

Экстракция образцов различными растворителями и последующая спектроскопия вытяжек доказывают присутствие в них хлорофиллоподобных пигментов. Основные спектры пигментов приводятся на рис. 3. На рис. 3, а приведены типичные отдельные (1) и объединенный (2) спектры поглощения. Основной пик поглощения пигментов в ацетоновом и ацетон-метанольном экстрактах приходится на длины волн 656—658 нм, в петролейном эфире он соответствует 660 нм. При подкислении 0,1 %-ной HCl происходит его смещение на 4 нм в коротковолновую часть спектра (максимально при 654 нм в ацетоне), что указывает на наличие в образцах порфириновых соединений, характерных для хлорофиллов. Сравнение спектральных характеристик пигментов различных экстрактов из горючих сланцев с соответствующими характеристиками хлорофиллов и феофитинов современных фотосинтезирующих организмов показывает, что полного совпадения спектров пигментов, извлеченных из сланцев, с эталонными не наблюдается [11]. Это объясняется двумя главными причинами. Во-первых, пигменты сланцев подверглись значительной деструкции в процессе диагенеза и, во-вторых, как уже отмечалось, основу сланцев слагали разнообразные фототрофные микроорганизмы, входившие в состав цианобактериального мата и содержавшие различные хлорофилльные пигменты. Среди них, видимо,

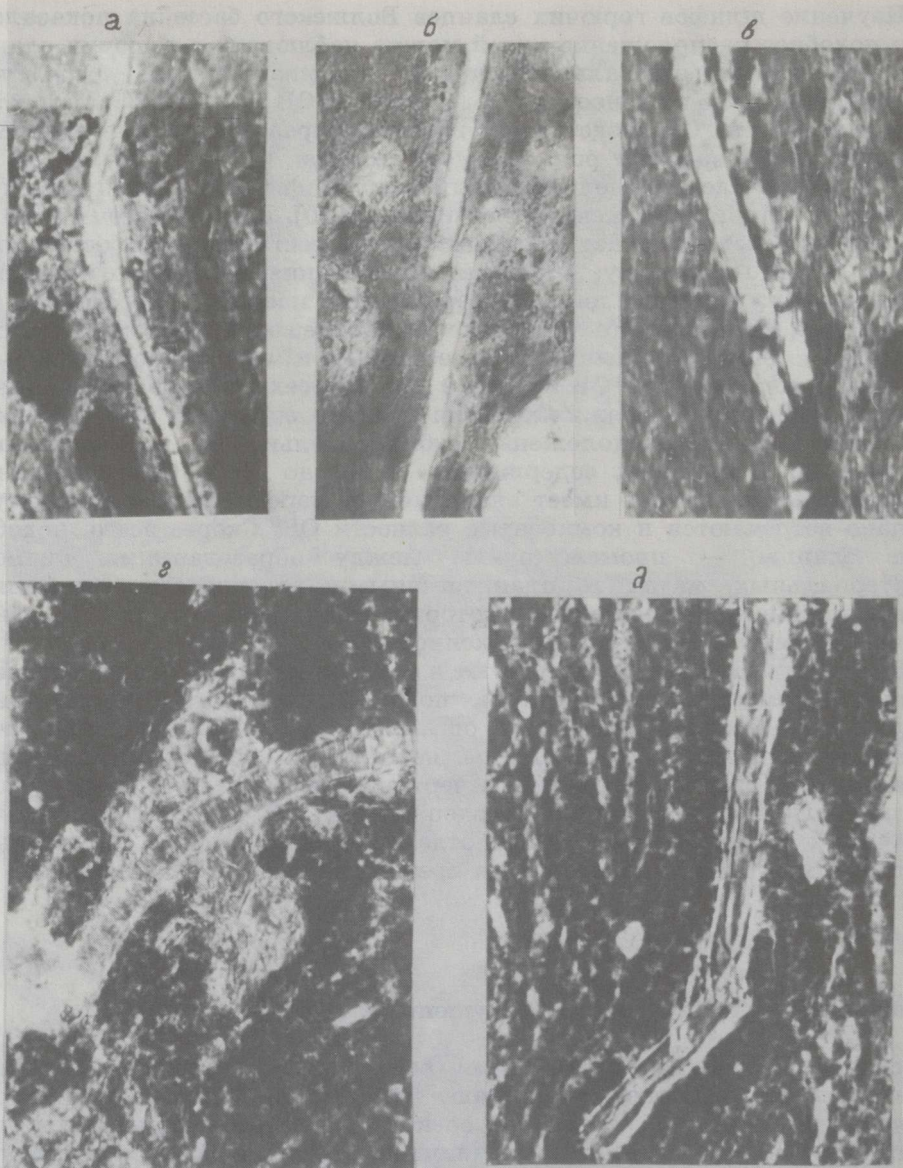


Рис. 2

Микрофоссилии синезеленых водорослей (а—д), замещенных кальцитом (световой микроскоп, фазовый контраст, 1000×)

доминировали цианобактерии, содержащие хлорофилл *a*. Близкими спектральными характеристиками обладает и бактериохлорофилл *c* современных зеленых бактерий семейств *Chlorobiaceae* (одноклеточные серобактерии) и *Chloroflexaceae* (нитчатые бактерии) [11].

Следует учитывать, что в современных цианобактериальных матах зеленых бактерий значительно меньше, чем цианобактерий, содержащих хлорофилл *a*. Это обстоятельство, наряду с фактом обнаружения в образцах нитчатых организмов, сходных с цианобактериями, позволяет сделать вывод о том, что основу волжских сланцев слагали именно нитчатые цианобактерии.

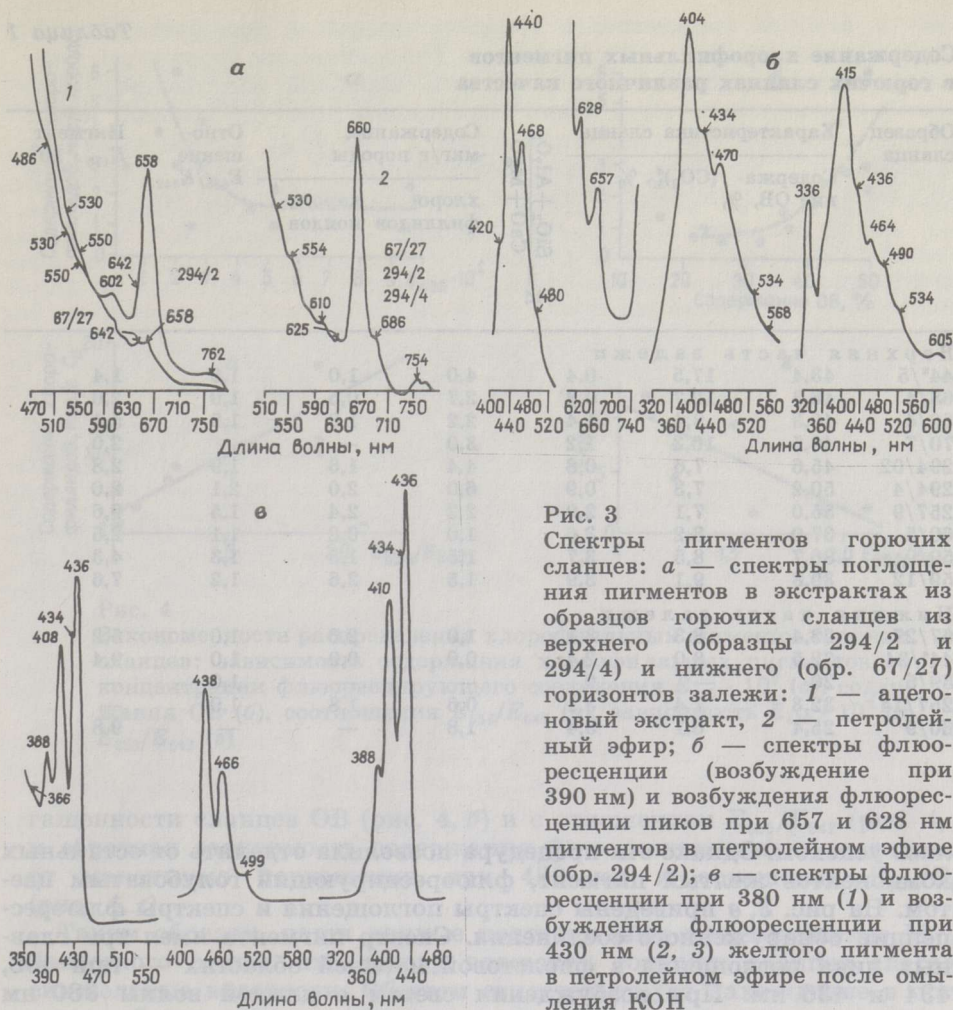


Рис. 3

Спектры пигментов горючих сланцев: *а* — спектры поглощения пигментов в экстрактах из образцов горючих сланцев из верхнего (образцы 294/2 и 294/4) и нижнего (обр. 67/27) горизонтов залежи: 1 — ацетонный экстракт, 2 — петролейный эфир; *б* — спектры флюоресценции (возбуждение при 390 нм) и возбуждения флюоресценции пиков при 657 и 628 нм пигментов в петролейном эфире (обр. 294/2); *в* — спектры флюоресценции при 380 нм (1) и возбуждения флюоресценции при 430 нм (2, 3) желтого пигмента в петролейном эфире после омыления КОН

Небольшой пик в области длин волн 750—760 нм дает основание для предположения о наличии производных бактериохлорофилла *а*, характерного для пурпурных бактерий. Плечи 642 и 686 нм (рис. 3, *а1*) вполне могут принадлежать феофитинам и феофорбидам хлорофилла *а* (первый пик) и бактериохлорофилла *а* (второй пик). Необходимо отметить, что поглощение в областях 643 и 690 нм присуще также растворам хлорофиллов *б* и *д* соответственно. Эти хлорофиллы встречаются в планктонных формах эукариотных одноклеточных водорослей. О том, что поглощение при 642 нм связано с деструкцией основного хлорофилла, присутствующего в сланцах, свидетельствует уменьшение соотношения E_{656}/E_{642} в образцах, отобранных из нижних горизонтов залежи (табл. 1). Спектры флюоресценции экстрактов из сланцев подтверждают доминирование в образцах хлорофиллоподобного пигмента, сходного с хлорофиллом *а* (рис. 3, *а*). Спектры возбуждения флюоресценции при 656 нм также дают основание для этого вывода.

Поглощение в областях 480—494 и 500—550 нм может быть расценено как свидетельство наличия в пробах каротиноидных пигментов, которыми особо обогащены пурпурные бактерии.

Попытка перевести каротиноидные пигменты во фракцию петролейного эфира после омыления метанольного экстракта КОН не увенча-

Содержание хлорофилльных пигментов
в горючих сланцах различного качества

Образец сланца	Характеристика сланца			Содержание, -мкг/г породы		Отно- шение E_{656}/E_{642}	Пигмент $E_{436} \cdot 10^2$
	Содержа- ние ОВ, %	$(CO_2)_M, %$	$K = \frac{SiO_2 + Al_2O_3}{CaO + MgO}$	хлоро- филлидов	кароти- ноидов		
Верхняя часть залежи							
44 ^a /5	43,4	17,5	0,4	4,0	1,0	1,6	1,4
68/4	46,3	12,7	0,8	2,7	0,5	1,9	2,0
69/4	40,3	8,4	1,4	2,2	1,8	1,9	5,1
70/7	49,5	10,3	1,2	3,0	—	—	2,0
294/02	45,6	7,6	0,8	4,4	1,6	1,9	2,8
294/4	50,2	7,3	0,9	6,0	2,0	2,1	2,0
257/9	55,0	7,1	2,9	2,2	2,4	1,5	9,6
60/5	37,0	8,2	3,6	1,0	0,2	1,1	2,5
59/9	36,7	8,5	3,7	1,5	1,5	1,3	4,3
59/12	39,8	9,1	3,9	1,5	2,6	1,2	7,6
Нижняя часть залежи							
67/27	23,4	8,3	3,1	1,0	2,6	1,0	5,2
44 ^a /24	22,5	8,0	2,4	0,9	0,9	1,0	9,4
59/5	20	—	9	—	—	1,0	—
257/14	32,3	7,4	3,1	0,6	1,8	1,0	—
60/9	25,4	6,1	3,4	1,8	—	—	9,8

лась успехом. Однако эта процедура позволила отделить от остальных компонентов желтый пигмент, флюоресцирующий голубоватым цветом. На рис. 3, в приведены спектры поглощения и спектры флюоресценции обнаруженного соединения. Спектр пигмента имел три главных пика поглощения в фиолетовой и синей областях — при 408, 434 и 436 нм. При возбуждении светом с длиной волны 380 нм наблюдалась флюоресценция экстрактов при 436, 466 и 499 нм (плечо 408 нм). Спектр возбуждения главного максимума флюоресценции при 436 нм соответствовал 368, 388, 410 (428) и 436 нм. Спектральные характеристики желтого пигмента (возбуждение при 390 нм — рис. 3, б) сходны с таковыми некоторых полиенов — предшественников или продуктов распада каротиноидных пигментов, например фитофлюенола (поглощение при 415, 437 и 466 нм) и нейроспорена с поглощением при 416, 440 и 470 нм.

Установлено, что флюоресцирующее соединение в больших количествах присутствует в образцах сланцев, отобранных из нижних горизонтов залежи, то есть прошедших более длительный период диагенеза.

Распределение хлорофилльных пигментов в ОВ горючих сланцев показано на рис. 4. Наблюдается обратная корреляция между содержанием хлорофилла и флюоресцирующего пигмента (рис. 4, а). Следовательно, это соединение может служить индикатором степени преобразованности ОВ и относительного возраста горючих сланцев.

При ориентировочном определении содержания пигментов в разных типах горючих сланцев (табл. 2) установлено, что содержание хлорофиллид и отношение E_{656}/E_{642} в карбонатных и глинистых разностях больше, чем в смешанных, а содержание пигмента $E_{436} \cdot 10^2$, наоборот, меньше (табл. 2). В целом можно сказать, что наблюдается положительная корреляция содержания хлорофиллидов со степенью обо-

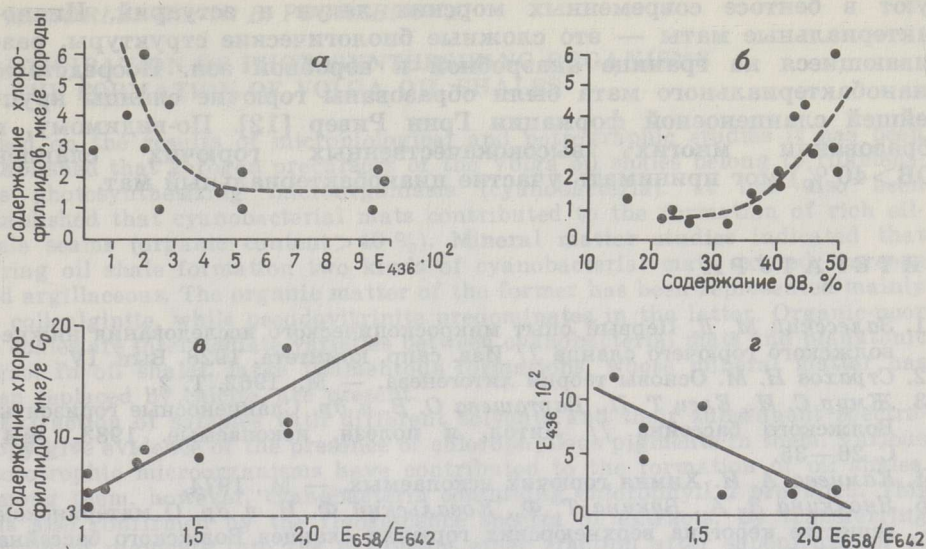


Рис. 4

Закономерности распределения хлорофилльных пигментов горючих сланцев: зависимость содержания хлорофилльных пигментов от концентрации флуоресцирующего соединения $E_{436} \cdot 10^2$ (а), содержания ОВ (б), соотношения E_{658}/E_{642} (в), зависимость $E_{436} \cdot 10^2$ от E_{658}/E_{642} (г)

гащенности сланцев ОВ (рис. 4, б) и с отношением E_{656}/E_{642} (рис. 4, в) и обратная зависимость содержания флуоресцирующего соединения от максимума поглощения при 436 нм и отношения E_{656}/E_{642} (рис. 4, г).

Таким образом, наши данные подтверждают предположение М. Д. Залесского о том, что основу волжских горючих сланцев составляют синезеленые водоросли. Об этом свидетельствует нахождение в органической основе остатков нитчатых микроорганизмов, сходных по

Таблица 2

Содержание пигментов в разных типах горючих сланцев

Сланцы	Содержание ОВ, %	Содержание, мкг/г породы		Отношение E_{656}/E_{642}	Пигмент $E_{436} \cdot 10^2$
		хлорофиллидов	каротиноидов		
Известковые	40	2,2—6,0 (3,5)	0,5—2,0 (1,4)	1,6—2,1 (1,9)	1,4—5,1 (2,5)
Глинистые	40	1,8—2,2 (2,0)	2,4	1,5	2,5—9,6 (6,0)
Смешанные	20—40	0,4—1,5 (1,0)	0,9—2,6 (1,6)	1,0—1,3 (1,1)	4,3—9,4 (6,8)

Примечание. Первая строка — пределы значений, вторая (в скобках) — среднее значение.

морфологии с современными осцилляториевыми синезелеными водорослями (цианобактериями), а также наличие хлорофилльных пигментов, близких хлорофиллу *a*. Расположение нитей микроорганизмов позволяет утверждать, что цианобактерии развивались на дне водоема в виде микробного мата. Аналогичные микробные сообщества существ-

вуют в бентосе современных морских лагун и эстуарий. Цианобактериальные маты — это сложные биологические структуры, развивающиеся на границе анаэробной и аэробной зон. Посредством цианобактериального мата были образованы горючие сланцы крупнейшей сланценосной формации Грин Ривер [12]. По-видимому, в образовании многих высококачественных горючих сланцев (ОВ > 40 %) мог принимать участие цианобактериальный мат.

ЛИТЕРАТУРА

1. Залесский М. Д. Первый опыт микроскопического исследования нижне-волжского горючего сланца // Изв. сапр. комитета. 1928. Вып. IV.
2. Страхов Н. М. Основы теории литогенеза. — М., 1962. Т. 2.
3. Жмур С. И., Елец Т. П., Баргашева О. В. и др. Сланценосные горизонты Волжского бассейна // Литол. и полезн. ископаемые. 1983. № 4. С. 26—35.
4. Камнева А. И. Химия горючих ископаемых. — М., 1974.
5. Яночкина З. А., Букина Т. Ф., Ковальский Ф. И. и др. О материнском веществе керогена верхнеюрских горючих сланцев Волжского бассейна // III Всесоюзное совещание «Геохимия горючих сланцев». Таллин. 1982. С. 220—222.
6. Бульон В. В. Первичная продукция планктона внутренних водоемов // Л., 1983.
7. Krumbein W. Blackwell Scientific Publications; Microbial Geochemistry. — Oxford; Melbourne, 1983.
8. Microbial matz: Stromatolites / Y. Cohen, R. W. Castenholz, H. O. Halvorson eds. — New York, 1984. I NC.
9. Голлербах М. М., Косинская Е. К., Полянский В. И. Определитель пресноводных водорослей СССР; Вып. 2. Синезеленые водоросли. — М., 1953.
10. Хрусталева Г. К. Генетические типы горючих сланцев и их качество (Волжский бассейн) // III Всесоюзное совещание «Геохимия горючих сланцев». С. 199—201.
11. Горленко В. М., Дубинина Г. А., Кузнецов С. И. Экология водных микроорганизмов. — М., 1977.
12. Eugster H. P., Hardie L. A. Sedimentation in an ancient playalake complex: the wilkins peak member of the Green River formation of Wyoming // Bull. Geol. Soc. Amer. 1975. V. 86. P. 319—334.

Представил К. Э. Уров

Поступила в редакцию
28.08.1986

Институт микробиологии АН СССР
г. Москва

Всесоюзный научно-исследовательский институт
угольных месторождений (ВНИГРИуголь)
г. Ростов-на-Дону

PARTICIPATION OF PHOTOSYNTHESIZING ORGANISMS IN THE FORMATION OF VOLGA OIL SHALES

Based on the results of microbiological and petrographic studies it has been established that kerogen precursors of the Volga oil shales belong to filamentous photosynthesizing microorganisms (cyanobacteria). It has also been established that cyanobacterial mats contributed to the formation of rich oil-shale seams (organic content $>40\%$). Mineral matter studies indicated that during oil shale formation two kinds of cyanobacterial mats existed: careous and argillaceous. The organic matter of the former has been represented mainly by colloalginite, while pseudovitrinite predominates in the latter. Organic-poor oil shales are intermediate varieties between cyanobacterial mats and planktonic algae. In oil shales, large filamentous formations, whose mineral matter has been replaced by calcite, are present.

Extraction of samples with different solvents and their subsequent spectroscopy give evidence of the presence of chlorophyllous pigments in them. Various phototrophic microorganisms have contributed to the formation of oil shales. Among them, however, cyanobacteria containing chlorophyll *a* prevailed. This was also confirmed by the fluorescence spectra of extracts. By transferring carotinoid pigments into the petroleum ether fraction after saponification of methanol extract with KOH a fluorescent yellow pigment was released. The pigment has three major adsorption peaks in the violet and blue region at 408, 434 and 436 nm. The compound is rich in oil shales from the deeper layers of a longer diagenesis period, i. e. it may serve as an indicator of the degree of organic matter transformation and relative age of oil shales.

The spectral characteristics of chlorophyllous pigments and their amount in the organic matter of oil shales from different levels of the shale-bearing bed have been determined.

There is a positive correlation between the contents of chlorophyllites and organic matter and the ratio of pigments E_{656}/E_{642} . An inverse dependence may be observed between the chlorophyllites content and that of the fluorescent compound $E_{436} \cdot 10^2$.

Cyanobacterial mats are complex biological structures developing between the anaerobic and aerobic zone. They contributed to the formation of oil shales of Green River, the world's biggest shale-bearing formation. Analogous microbial communities are present in the benthos of recent marine lagoons and eustaries. The cyanobacterial mats may have taken part in the formation of many rich oil shales (organic content $>40\%$).

*Academy of Sciences of the USSR,
Institute of Microbiology
Moscow*

*All-Union Research Institute
of Coal Deposits
Rostov-on-Don*