

Я. Э. ЮДОВИЧ

АНОМАЛЬНОЕ ОБЛЕГЧЕНИЕ ИЗОТОПНОГО СОСТАВА
ОРГАНИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА
В ДРЕВНИХ ЧЕРНЫХ СЛАНЦАХ. ОБЗОР

Введение

В предлагаемом вниманию читателей обзоре под древними черными сланцами* понимаются первично-осадочные углеродистые горные породы дорифейского возраста. Если пользоваться периодизацией докембрия, принятой в широко известной книге проф. Л. И. Салопа [2], то эти отложения следует отнести к мезопротозойским, или карельским (1990—2600 млн. лет), палеопротозойским, или онтарийским (2600—3500 млн. лет) и самые древние — к катархейским, или алданским (старше 3500 млн. лет).

В научной литературе широко распространено мнение о постоянстве изотопного состава как органического углерода $C_{орг}$, так и карбонатного углерода $C_{карб}$ на всем протяжении геологической истории Земли. Этот униформистский тезис мы встречаем, например, в работах М. Шидловского [3], А. В. Сидоренко [4] и многих других геологов.

Известно, что мерой изотопного состава углерода является величина $\delta^{13}C$ — нормированное по чикагскому стандарту PDB отношение $^{13}C/^{12}C$:

$$\delta^{13}C_{PDB}, \text{‰} = \left[\frac{(^{13}C/^{12}C)_{обр}}{(^{13}C/^{12}C)_{PDB}} - 1 \right] \cdot 1000.$$

Величина $^{13}C/^{12}C$ в самом стандарте PDB равна 0,0112372.

Геологи-униформисты утверждают, что величина $\delta^{13}C_{орг}$ была во все времена близка к -25‰ , а величина $\delta^{13}C_{карб}$ — к $\pm 0 \text{‰}$.

Величины $\delta^{13}C_{орг}$

Если можно согласиться с тем, что величины $\delta^{13}C_{карб}$ в среднем действительно близки к нулю (при наличии довольно сильных отклонений в обе стороны), то величина $\delta^{13}C_{орг}$ в древних черных сланцах, по всей видимости, была в целом ниже, чем -25‰ (таблица). В свою очередь, как это было давно отмечено рядом авторов, и в пределах фанерозоя для более древних толщ характерны более легкие составы $C_{орг}$ [12—14].

Важно подчеркнуть, что несмотря на значительные колебания, в значениях $\delta^{13}C_{орг}$ имеется отчетливый тренд — утяжеление углерода с ходом времени. Поэтому стандартные интерпретации типа «вариации ... соответствуют биогенной природе органического вещества» [5, с. 78], или «в течение последних 3 млрд. лет изотопные значения $\delta^{13}C$ органиче-

* Определение понятия «черный сланец» дано в работе [1].

Выборочные данные о величине $\delta^{13}\text{C}_{\text{орг}}$ в древних толщах, показывающие аномально легкие составы углерода

Материал (местонахождение)	П	$\delta^{13}\text{C}$, ‰ (PDB)		Источник данных
		Нижний предел	Среднее значение	
Катархей Графиты УКШ	?	— 40,3	—	[5]
Графит из гнейсов (Завальевское место- рождение)	21	— 37,5	— 30,0	[6]
Палеопротозой Строматолиты (Зимбабве)	22		— 28,5 ± 3,6	[7]
Блок Иилгарн (Австралия)	?	— 46,3		[8]
Серия Фиг-Три (Южная Африка)	1		— 28,3	[2]
Железородная толща Соуден (штат Мин- несота, США)	Две серии анализов		— 34,5 — 35,6	[9]
Кианитовые сланцы свиты Кейв (Кольский п-ов)	?	— 35,0		[10]
Мезопротозой Горизонт K ₂ фрунзен- ской серии УКШ	27	— 39,8	— 28,1	[6]
Серия Сортис (Южная Гренландия)	6	— 32,6	— 32,3	[11]

ского углерода были одинаковыми: от —25 до —30 ‰» [15, с. 237] — нас удовлетворить не могут. Такие цифры, как —46,3 ‰, которые получены для палеопротозойского органического вещества (ОВ) Западной Австралии, плохо укладываются в подобные интерпретации и требуют объяснения.

Обсуждение данных

Известно, что на изотопный состав фотосинтетического углерода живого вещества (ЖВ) и его деривата — органического вещества осадков влияет несколько факторов, а именно:

- 1) содержание биохимических компонентов ЖВ;
- 2) таксономическая принадлежность биоты;
- 3) температура фотосинтеза;
- 4) катагенез и метаморфизм ОВ;
- 5) содержание CO_2 в среде при фотосинтезе и соответственно величина рН воды;
- 6) изотопный состав потребляемой в фотосинтезе CO_2 .

Рассмотрим возможные эффекты всех этих факторов.

1. Максимальная разница в значениях $\delta^{13}\text{C}$ между биохимическими компонентами ОВ отмечена для пектинов (от —17 до —19 ‰) и липидов (от —24 до —28 ‰) [16, с. 50].*

Измерения величины $\delta^{13}\text{C}$ в липидах живых зеленых водорослей и цианей показали, что по сравнению с общим углеродом клеток липидный углерод облегчен на 4... 5 ‰ [16]. Итак, от 4... 5 до 8... 10 ‰ — таков максимальный изотопный эффект, который имел бы место при совершенно невероятном полном фракционировании ОВ. Поскольку в древней биоте господствовали циано-бактериальные сообщества

* Впрочем, Д. МакКирди дает для липидов морского планктона гораздо больший диапазон: от —19 до —39 ‰ [14, р. 88].

[17], в клетках которых содержание липидов достигает 15 % (изредка больше), то это могло бы, вероятно, дать некоторый эффект облегчения изотопного состава $C_{орг}$. Правда, он не может быть значительным.

2. Однако как раз цианеи как таксон отличаются весьма «вялым» фракционированием изотопов углерода! Для матов современных цианей значения $\delta^{13}C$ составляют всего лишь $-(13...17) \text{‰}$ [14]. Конические строматолиты, построенные термофильными цианеями Йеллоустонского национального парка, имеют $\delta^{13}C = -18 \text{‰}$ [18]. Поэтому преобладание цианей в древней биоте само по себе скорее должно было приводить к утяжелению углерода, а не к его облегчению.*

3. Данные, полученные для современного морского планктона, свидетельствуют о том, что в холодной воде ($1^\circ C$) фракционирование изотопов идет эффективнее, чем в теплой ($22^\circ C$), что, по крайней мере отчасти, связано со сдвигом карбонатного равновесия (в холодной воде выше растворимость CO_2). Соответствующие значения $\delta^{13}C$ равны $-(25...30)$ и $-(16...25) \text{‰}$ [14]. В докембрии известно несколько периодов похолоданий и даже оледенений. Но все же на протяжении большей части времени температура в докембрии была гораздо выше, чем в фанерозе [2]. Следовательно, углерод мог только утяжелиться при фотосинтезе, но не облегчаться.

4. Известно, что в карбоксильной группе $COOH$, которую OB теряет в процессах катагенеза, содержится более тяжелый углерод, чем в OB (или в $ЖВ$) в целом. По измерениям $\delta^{13}C$ в аминокислотах хлореллы [16, с. 56], карбоксильная группа имеет $\delta^{13}C$ на $12-18 \text{‰}$ тяжелее, чем общий углерод аминокислоты. Однако ясно, что потеря всех карбоксиллов не дает заметного изотопного эффекта; ведь даже в бурых углях содержание карбоксиллов не превышает $5-6 \text{‰}$ по массе [20], а в аквагенном OB их значительно меньше. Поэтому угли разных марок не обнаруживают значимых изотопных различий: «угли любой степени метаморфизма сохраняют изотопный состав, близкий к среднему изотопному составу исходного растительного углерода» [21, с. 93].

5. Наблюдения над современными термофильными цианеями рода *Synechococcus* и зелеными бактериями *Chloroflexis* показали, что при концентрации в среде неорганического углерода 40 г/т величина $\delta^{13}C_{орг}$ равна -12‰ , а при 900 г/т она составляет -25‰ . Получается, что при 20-кратном изменении содержания субстрата величина $\delta^{13}C$ смещается на 13‰ . Расчет показывает, что при изменении содержания CO_2 в атмосфере от 340 г/т (современное) до 1500 г/т (возможное в докембрии) величина $\delta^{13}C_{орг}$ изменится от -17 до -30‰ [18], то есть приблизится к экстремальным значениям, которые мы получили для древних черных сланцев.

Максимальное содержание CO_2 в атмосфере фанерозоя, по оценкам М. И. Будыко, А. Б. Ронина и А. Л. Яншина, составляло $0,4 \text{‰}$, то есть было на порядок выше современного [22]. По мнению Т. Шопфа [15, с. 144], это предельная величина. Но согласно М. И. Будыко, содержание в атмосфере CO_2 и средние температуры на ее поверхности очень жестко коррелируют; увеличение содержания CO_2 в атмосфере всего на 50‰ должно привести к полному таянию полярных льдов. Получается, что между эффектом облегчения фотосинтетического углерода (вследствие увеличения концентрации CO_2 в среде) и эффектом его утяжеления (вследствие увеличения температуры фотосинтеза) существует сильная обратная связь! Поэтому эффект облегчения будет ограничен по величине, однако трудно судить — насколько.

6. Современный CO_2 в атмосфере имеет $\delta^{13}C$ около -7‰ [16]. Мог ли он в прошлом быть существенно меньше? Усиленная рециклизация

* Если, конечно, не считать, как Л. Ш. Давиташвили [19, с. 31], что бактерии сильно эволюционировали. Микробиологи думают иначе — см. работу [17].

карбонатного углерода в связи с мощным метаморфизмом в докембрии была, по мысли Э. М. Галимова с соавторами [21], фактором утяжеления углерода атмосферной CO_2 . Этот процесс никак не мог обогатить ОВ легким углеродом. Но есть еще одна заманчивая возможность: это «водородная жизнь» древних археобактерий — метаногенов. Эти литотрофы, потреблявшие H_2 и CO_2 , должны были генерировать метан, который, как известно, характеризуется самыми низкими значениями величины $\delta^{13}\text{C}$ [16]. Окисление этого метана могло бы обеспечить нужный нам источник изотопно-легкой CO_2 .

В современной биосфере, защищенной озоновым экраном, метан окисляется бактериями — метанотрофами, живущими при очень низких концентрациях кислорода (3 мкМ) в среде [17, с. 90]. Возможно, что в середине мезопротозоя, когда в гидросфере возникли микроаэробные условия, появились и получили подходящую экологическую нишу метановые бактерии. До этого эффективным механизмом окисления метана мог быть только фотохимический, протекавший в атмосфере, лишенной озонового экрана.

Наконец, известен еще один, правда маломощный, процесс окисления метана — анаэробный, осуществляемый нитрат-редуцентами [17]. Итак, если действовал хотя бы один из этих возможных механизмов, атмосферный CO_2 мог иметь облегченный углерод вследствие окисления метана.

Выводы

1. Анализ не столь уж малочисленных данных об изотопном составе $\text{C}_{\text{орг}}$ древних (дорифейских) черных сланцев указывает на его облегчение по сравнению со стандартной средней величиной — (25...27)‰, которая считается характерной для $\text{C}_{\text{орг}}$ фанерозойских черных сланцев.
2. Рассмотрение возможных причин облегчения изотопного состава $\text{C}_{\text{орг}}$ позволяет предположить, что ими, по всей вероятности, были:
 - а) повышенное содержание CO_2 в дорифейской атмосфере*;
 - б) деятельность литотрофных бактерий-метаногенов, поставлявших в атмосферу метан, фотохимическое (и отчасти бактериальное?) окисление которого обогащало атмосферу (и соответственно гидросферу) изотопно-легкой CO_2 .

* Этот обзор уже был в печати, когда автору стала известна работа А. А. Ивлева (Ж. общ. биол., 1980, т. 41, № 6, с. 901—917), в которой истолкована связь между концентрацией CO_2 в среде и составом углерода. Оказывается, фракционирование изотопов углерода зависит от типа фотосинтеза.

Самый распространенный в биосфере тип C_3 обеспечивает величину $\delta^{13}\text{C}$ от —24 до —35‰, менее распространенный тип C_4 дает только от —9 до —19‰, а наиболее редкому типу C_{AM} отвечает значение $\delta^{13}\text{C}$, промежуточное между значениями, соответствующими типам C_3 и C_4 . В ходе биологической эволюции вследствие падения содержания CO_2 в атмосфере типы фотосинтеза эволюционировали в последовательности $\text{C}_3 \rightarrow \text{C}_{\text{AM}}$, C_4 . Падение концентрации CO_2 в среде «научило» фотосинтетиков реассимилировать выдыхаемую изотопно-тяжелую CO_2 , что и привело в итоге к уменьшению изотопного эффекта для $\text{C}_{\text{орг}}$.

Итак, А. А. Ивлев, во-первых, не сомневается в реальности утяжеления изотопного состава $\text{C}_{\text{орг}}$ с ходом времени, а во-вторых, считает его следствием биологической эволюции типов фотосинтеза.

ЛИТЕРАТУРА

1. Юдович Я. Э., Красавина Т. Н., Беляев А. А. Органическое вещество черных сланцев Пай-Хоя и севера Урала // Горючие сланцы. 1986. Т. 2, № 2. С. 143—155.
2. Салоп Л. И. Геологическое развитие Земли в докембрии. — Л., 1982.
3. Шидловски М. Атмосфера архея и эволюция кислородного запаса Земли // Ранняя история Земли. М., 1980. С. 523—534.
4. Сидоренко А. В. Новое в учении о биосфере. — М., 1984. (Докл. на 22-м Чтении им. В. И. Вернадского, 12 марта 1980 г.).
5. Белевцев Я. Н., Жуков Ф. И., Савченко Л. Т. Распределение изотопов серы, углерода и кислорода в железисто-кремнистых породах докембрия европейской части Советского Союза // 10-й Всесоюз. симп. по стабильным изотопам в геохимии: Тез. докл. М., 1984. С. 78.
6. Лазаренко Е. К., Мамчур Г. П., Шабо З. В., Квасница В. Н. О метаморфизме докембрийских углеродистых сланцев Кривого Рога (по данным изучения изотопного состава углерода) // Минералогич. ж. 1979. Т. 1, № 2. С. 90—94.
7. Eichmann R., Schidlowski M. Isotopic fractionation between coexisting organic carbon-carbonate pairs in Precambrian sediments // Geochim. Cosmochim. Acta. 1975. V. 39, N 5. P. 585—595.
8. Donnelly T. H., Chamber I. A. Isotope geochemistry and the sedimentary environment // Res. Rev. 1983; Ser. shont pap. CSIRO, Div. Miner. Canberra, 1983. P. 141—142.
9. Cloud P. K., Jr., Gruner J. W., Hagen H. Carbonaceous rock of the Souden Iron Formation (Early Precambrian) // Science. 1965. V. 148, N 3678. P. 1713—1716.
10. Сидоренко Св. А., Сафронов В. Т. Органическая геохимия углеродистых пород свиты Кейв (Кольский п-ов) // Геохимия, минералогия и литология черных сланцев. Сыктывкар, 1987. С. 94.
11. Bondesen E., Pedersen K. R., Jorgensen A. Precambrian organisms and the isotopic composition of the Ketilieian of south-west Greenland // Medd. Grönl. Komiss. Videnskab. Unders. Grönland, 1967. Bd. 164, N 4.
12. Degens E. T. Biogeochemistry of stable carbon isotopes // Organic geochemistry. Methods and results. Berlin et al., 1969. P. 304—329.
13. Kvenvolden U. A. Organic geochemistry of Early Precambrian sediments // Intern. Geol. Congr. Rep.; Session 24. V. 1. 1972. P. 31—41.
14. McKirdy D. M. Organic geochemistry in Precambrian research // Precamb. res. 1974. V. 1, N 2. P. 75—137.
15. Шопф Т. Палеоокеанология. — М., 1982.
16. Галимов Э. М. Геохимия стабильных изотопов углерода. — М., 1969.
17. Заварзин Г. А. Бактерии и состав атмосферы. — М., 1984.
18. Estep M. L. F. Carbon and hydrogen isotopic compositions of algae and bacteria from hydrothermal environments, Yellowstone National Park // Geochim. Cosmochim. Acta. 1984. V. 48, N 3. P. 591—599.
19. Давиташвили Л. Ш. Эволюция условий накопления горючих ископаемых в связи с развитием органического мира. — М., 1971.
20. Радченко О. А., Rogozina B. A. О соотношениях в изменении функциональных групп и летучих продуктов углефикации гумусовых углей // Химия тв. топлива. 1975. № 3. С. 3—15.
21. Галимов Э. М., Мигдисов А. А., Ронов А. Б. Вариации изотопного состава карбонатного и органического углерода осадочных пород в истории Земли // Геохимия. 1975. № 3. С. 323—342.
22. Будыко М. И., Ронов А. Б., Яншин А. Л. История атмосферы. — Л., 1985.
23. Nahne K., Maaf I., Lütznner H. et al. C-Isotopenuntersuchungen zur Entwicklung des Altpaläozoikums in Thüringischen Schiefergeyrige // ZFI-Mitt. 1984. N 85.

Представил Д. Л. Кальо

Поступила в редакцию
14.07.1987

Институт геологии
Коми филиала
Академии наук СССР
г. Сыктывкар

**ABNORMAL ISOTOPIC COMPOSITION OF ORGANIC
CARBON IN OLD BLACK SHALES. A REVIEW**

Isotopic data ($\delta^{13}\text{C}$, PDB) for the pre-Riphean (older than $1 \cdot 10^9$ years) black shales give evidence of very low values of $\delta^{13}\text{C}$, up to -40% . This is in contrast with the mean values of $-(25 \dots 27)\%$ characteristic of the Phanerozoic organic matter. The effect may be caused by:

- a) a high CO_2 content in the old atmosphere;
- b) the presence of methane-derived light-isotopic CO_2 in the old atmosphere.

*Institute of Geology,
Academy of Sciences of the USSR,
Komi Branch
Syktyvkar*