

Я. Э. ЮДОВИЧ

**ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ
БИОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА БИОСФЕРЫ
(ПРИМЕНИТЕЛЬНО К ЧЕРНЫМ СЛАНЦАМ)**

Ya. E. YUDOVICH

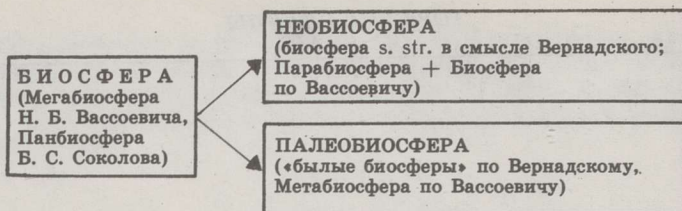
**GEOCHEMICAL FUNCTIONS OF BIOORGANIC MATTER
(BLACK SHALES) IN THE BIOSPHERE**

Введение

Термин 'биоорганический', который еще в середине нашего века мог показаться нелепым, приобрел права гражданства. Долгое время термины 'органический' и 'биогенный' были полными синонимами, хотя еще в 1824 г. Фридрих Вёлер синтезировал «органическую» мочевины. В настоящее время получены уже миллионы углеродистых соединений, которые изучаются органической химией, но не имеют никакого отношения к организмам. Органические соединения известны и в метеоритах и в межзвездной среде; их абиогенная природа также не вызывает сомнения. Все это вынуждает добавлять приставку «био» к наименованию тех органических веществ, которые порождены жизнью. Мы будем различать две формы биоорганического вещества, живую и мертвую:



Основы учения о биосфере разработаны В. И. Вернадским в 1926 г. Вернадский понимал под биосферой оболочку Земли, в которой присутствует живое вещество (ЖВ). Осадочная оболочка Земли, стратифера, понималась им как биосферный продукт, как «былые биосферы». В последующие годы предлагали изменить толкование объема биосферы, объединив современную биосферу с «былыми биосферами». Н. Б. Вассоевич [1] такую сверхбиосферу называл Мегабиосферой, Б. С. Соколов — Панбиосферой [2]. Соответственно, «былые биосферы» (точнее, как указывает Б. С. Соколов, употребление единственного числа) Н. Б. Вассоевич предлагал именовать Метабиосферой. Можно предложить еще один вариант: современную биосферу именовать Необиосферой, а древнюю (овеществленную в стратифере) — Палеобиосферой:



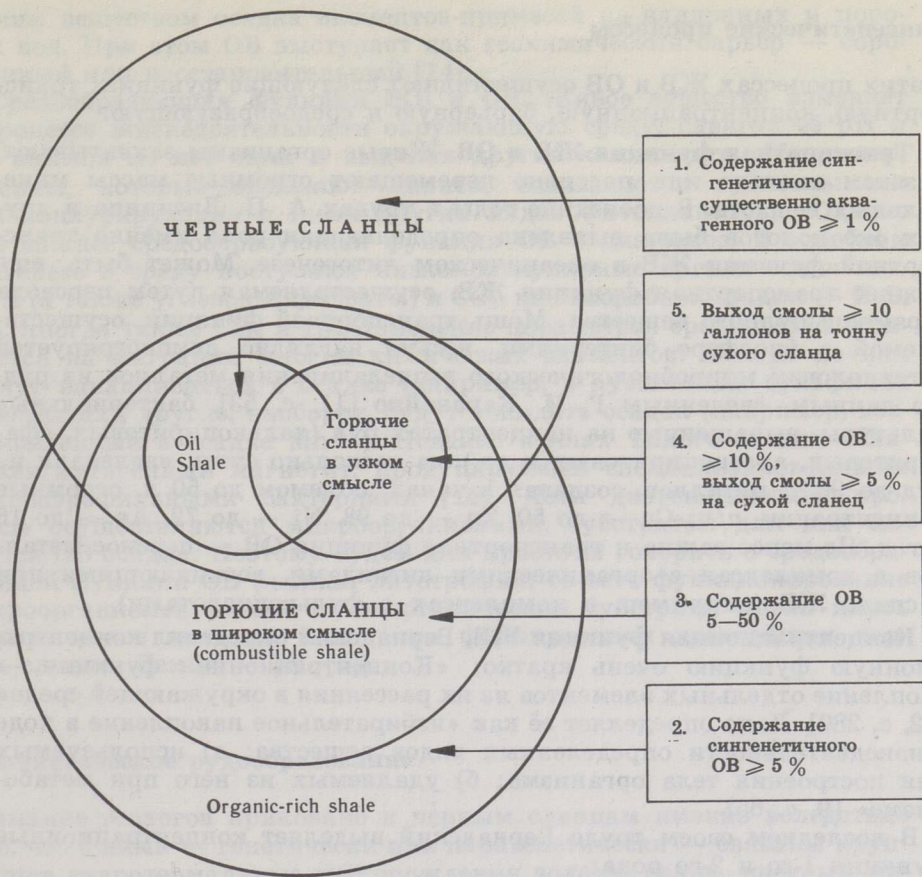
Геохимическая специфика черных сланцев

Понятия 'черные сланцы', 'горючие сланцы', 'нефтяные сланцы' широко обсуждаются в научной литературе. Разные авторы вкладывают в них различное содержание [3—6], при том что по смыслу эти термины в значительной мере перекрывают друг друга (рисунок). Основная идея нашей трактовки термина 'черные сланцы' [5] — провести грань между органическими веществами разного генезиса: существенно аквагенными («сапропелевыми») и существенно терригенными («гумусовыми»). Кроме того, в отличие от классификации Р. Э. Вески [3], в нашей трактовке черных сланцев нет ограничения по верхней границе содержания органического вещества (ОВ).

Большинство черных сланцев по сравнению с другими осадочными породами отличаются аномальным содержанием ряда элементов-примесей. Эти аномалии нередко превосходят кларки для осадочных пород на один-два порядка, а для таких ультраредких элементов, как Se, Re, Au, иногда и на три порядка. Геологи единодушны в том, что геохимическая специфика черных сланцев обязана накоплению в них биоорганического вещества — *седикахитов* по Н. Б. Вассоевичу [7]. Подмешиваясь к различной минеральной матрице (глинистой, кремнистой, карбонатной, туфовой), это ОВ делает породы «углеродистыми» (при содержании $C_{орг}$ 1—3, 3—10 и более 10 % соответственно низко-, средне- и высокоуглеродистыми). Высокоуглеродистые черные сланцы, содержащие более 15 % $C_{орг}$, образуют самостоятельный таксон осадочных пород — *кахитолиты* [5].

Итак, причиной геохимической специфики черных сланцев является биоорганическое вещество. В 1931 г. Вернадский выделил девять «био-геохимических функций биосферы»: газовую, кислородную, окислительную, кальциевую, восстановительную, концентрационную, разрушения органических соединений, восстановительного разложения, метаболизма и дыхания. Вернадский прокладывал новые пути в неизведанных областях науки. Может быть, поэтому его не занимала формально-логическая стройность его построений. Действительно, в этой типизации функций легко заметить логические шероховатости. Например, кислородная функция — это тоже газовая, а газовая функция — часть функции дыхания и метаболизма, кальциевая функция есть частный случай концентрационной, и т. д. В последнем труде Вернадского функции группируются следующим образом: газовые, концентрационные, окислительно-восстановительные, биохимические, биогеохимические функции человека — *Homo sapiens* [8, с. 222].

В наши дни ленинградский геолог А. В. Лапо в научно-популярной книге «Следы былых биосфер», посвященной учению о биосфере Вернадского [9], перегруппировал и отчасти переименовал некоторые функции. Согласно классификации Лапо, живое вещество выполняет пять функций: энергетическую, концентрационную, деструктивную, средообразующую и транспортную. Три из них (концентрационная, средообразующая и транспортная) имеют прямое отношение к нашей теме. Эту классификацию мы уже использовали в геохимии ископае-



Соотношение понятий: 1 — черные сланцы [7], 2 — богатые ОВ сланцы [6], 3 — горючие сланцы в широком смысле [3], 4 — горючие сланцы в узком смысле [4], 5 — нефтяные (смоляные) сланцы [6]

Fields of terms: 1 — black shales (in the author's interpretation) [7], 2 — organic-rich shales [6], 3 — oil shales in a wide sense (combustible) [3], 4 — oil shales in a narrow sense (in the U.S.S.R.) [4], 5 — oil shales in the U.S.A. [6]

мых углей [10] и считаем возможным положить в основу обобщения материала по геохимии черных сланцев. Изложение геохимии черных сланцев как реализации выявленных Вернадским функций биологического вещества позволяет систематизировать разнородные факты, облегчает анализ сложных процессов (таких, как рудообразование), дает возможность рассмотреть массу геохимических материалов с единых методологических позиций.

Мы будем различать восемь геохимических функций биологического (а также ассоциированного с ним минерального биогенного) вещества, принимавшего участие в формировании черных сланцев. Четыре из этих функций реализуются в сингенетических процессах — при седиментации и диагенезе углеродистых осадков. Другие четыре функции проявляются в процессах эпигенетического рудообразования, генетически связанного с черными сланцами.

В этих процессах ЖВ и ОВ осуществляют следующие функции: транспортную, концентрационную, барьерную и средообразующую.

1. Транспортная функция ЖВ и ОВ. Живые организмы захватывают, а затем активно или пассивно перемещают огромные массы минеральных веществ. В последние годы в трудах А. П. Лисицина и других океанологов была выявлена определяющая роль именно транспортной функции ЖВ в океаническом литогенезе. Может быть, еще важнее транспортная функция ЖВ, осуществляемая путем перевода в раствор рудного вещества. Мощность транспортной функции, осуществляемой в биосфере бактериями, весьма наглядно демонстрируется в технологии микробиологического выщелачивания металлов из руд. По данным, сведенным Г. И. Каравайко [11, с. 53], бактериальные культуры, выращенные на концентратах руд (халькопиритовых, сфалеритовых, арсенопиритовых и др.), за несколько суток извлекали из руд до 96 % металлов, создавая в чанах, объемом до 50 л, огромные концентрации, г/л: Cu — до 50, Zn — до 98, Ni — до 72, As — до 15 и т. д. Не менее важна и транспортная функция ОВ — перенос металлов в комплексах с органическими лигандами, возникающими при распаде ЖВ (например, в комплексах с фульвокислотами).

2. Концентрационная функция ЖВ. Вернадский определял концентрационную функцию очень кратко: «Концентрационная функция — скопление отдельных элементов из их рассеяния в окружающей среде» [12, с. 289]. Лапо определяет её как «избирательное накопление в ходе жизнедеятельности определенных видов вещества; а) используемых для построения тела организма; б) удаляемых из него при метаболизме» [9, с. 65].

В последнем своем труде Вернадский выделяет концентрационные функции 1-го и 2-го рода:

«Концентрационными функциями первого рода я называю захват живым веществом тех химических элементов, соединения которых встречаются в теле всех без исключения живых организмов.

Концентрационные функции второго рода характеризуют некоторые определенные группы живых веществ, а в других могут совсем не находиться» [8, с. 231].

К концентрациям первого рода, то есть непременно образующим в живом веществе «определенные химические соединения, в подавляющем большинстве только в живом веществе наблюдаемые» [там же, с. 218], он относил 13 легких и один тяжелый (Fe) элемент, с оговоркой о вероятности присутствия во всех организмах еще одного тяжелого элемента (Mn). Таким образом, это 14 или 15 элементов: H, S, N, O, Na, Mg, Al, Sr, P, S, Cl, K, Ca, Fe, (Mn).

Если в переносе и в прижизненной концентрации участвуют, с одной стороны, биолиганды (например, аминокислоты), а с другой — биометаллы («металлы жизни»), такие, как Zn, Cu, Co и др., то такие процессы изучаются неорганической биохимией или *бионеорганической химией* [13] — наукой, возникшей не более 30 лет назад.

В настоящее время быстро развивается технология микробиологического извлечения металлов из руд. При этом используют как транспортную функцию микроорганизмов (перевод металлов в раствор), так и концентрационную (извлечение металлов из раствора). Последнее называют *биоадсорбцией*, рассматривая её в основном как процесс фиксации металлов на клеточных стенках бактерий и грибов. Достигнутые при этом концентрации металлов поражают воображение [11, с. 64].

3. Барьерная функция ОВ. Под этим мы понимаем захват органи-

ческим веществом осадка элементов-примесей из наддонных и поровых вод. При этом ОВ выступает как геохимический барьер — сорбционный или восстановительный [14].

4. Средообразующая функция ЖВ и ОВ. Живое вещество изменяет в процессе жизнедеятельности окружающую среду, сдвигая её рН и Eh, изымая из нее одни и выделяя другие компоненты. Например, токсины, которые выделяют цианеи, оказываются губительными для конкурирующих с ними других видов фитопланктона. Однако еще важнее средообразующая функция ОВ в диагенезе. В аэробном диагенезе в среду поступают низкомолекулярные органические кислоты (а также углеводы, фосфаты) и CO_2 , на анаэробной стадии — H_2S , CO_2 , иногда также CH_4 и H_2 . Изменение параметров среды резко отражается на миграции многих химических элементов. Многие из них станут накапливаться в осадке (например, в аутигенных сульфидах и фосфатах), другие, наоборот, будут покидать осадок (например, восстановленный в осадке Mn^{2+}). Недавно в илах Тихого океана обнаружен аутигенный магнетит, продуцируемый специализированными микроаэрофильными бактериями [15]. Хотя диагенетические процессы осуществляются микроорганизмами, субстратом для них является ОВ осадка. Поэтому будем для простоты говорить о средообразующей функции ОВ (полная литотрофия, то есть функционирование микроорганизмов только на неорганическом субстрате, могла иметь геохимическое значение лишь при формировании древнейших черных сланцев Земли — см. [5]).

Эпигенетическое рудообразование

Внимание геологов приковано к черным сланцам именно вследствие того, что с ними — генетически или парагенетически — связаны крупнейшие гидротермальные месторождения золота, урана, цветных металлов. Однако рудообразование — процесс исключительно сложный, поэтому весьма важно правильно определять функции черных сланцев в этом процессе. Чаще всего эти функции сложно переплетаются, накладываются друг на друга на разных этапах рудообразования. Процесс рудообразования включает в себя как необходимые предпосылки источник металлов, их перенос и отложение. Соответственно можно выделять функции ресурсную, транспортную и барьерную. Что касается средообразующей функции, то она способствует как отложению, так и переносу рудного вещества.

1. Ресурсная функция черных сланцев. Это, несомненно, наиболее важная функция; сингенетично-металлоносные черные сланцы служат грандиозным источником рудного вещества для формирования эпигенетических рудных месторождений (или хотя бы для создания резких геохимических аномалий).

2. Транспортная функция ОВ и серы черных сланцев. В ката- и метагенезе черные сланцы отделяют в рудоносные флюиды миграционные ОВ (битумы, углеводородные газы) и серу; эти вещества могут переносить рудные компоненты в форме металлорганических соединений и растворимых полисульфидов. В гипергенезе черные сланцы могут давать вторичные гумусовые кислоты, которые способны связывать и переносить металлы.

3. Барьерная функция ОВ и сульфидов черных сланцев. Как и в диагенезе, ОВ черных сланцев может выступать как сорбционный и восстановительный барьер. Сорбционная способность метаморфизованного ОВ гораздо слабее, чем на стадии диагенеза, но восстановительная способность более высокая. Что касается сульфидов, то доказано,

что пирит, например, является эффективным осадителем ртути и золота.

4. Средообразующая функция ОВ черных сланцев. Черные сланцы могут продуцировать H_2 , H_2S и CO_2 , участвуя в окислительно-восстановительных реакциях. Выделяемые компоненты способствуют либо фиксации рудных элементов (например, в сульфидах), либо переносу их (например, в составе карбонатных комплексов).

Однако участие черных сланцев в процессах эпигенетического рудообразования не сводится только к реализации их геохимических функций. Нередко оруденение явно ассоциировано с черными сланцами, однако нет никаких свидетельств того, что черные сланцы реализовали в рудогенезе какую-то геохимическую функцию. В таких ситуациях черные сланцы участвуют в рудообразовании просто в силу своих физико-механических свойств: кремнистые сланцы хрупкие, глинистые — пластичные. Поэтому первые растрескиваются и становятся проводниками рудных флюидов, а вторые образуют непроницаемые экраны. Источник же рудного вещества может находиться и за пределами данной черносланцевой пачки, а перенос и осаждение рудного вещества могут происходить без всякого участия органического вещества. Такую функцию черных сланцев можно именовать *рудолокализирующей*; это функция не геохимическая, а физико-механическая.

Выводы

1. В качестве теоретической основы генетического анализа геохимии элементов-примесей в черных сланцах целесообразно использовать учение Вернадского о геохимических функциях органического вещества биосферы. Используется широкое понимание биосферы (необиосфера + палеобиосфера) и представление о двух видах биоорганического вещества: живое (ЖВ) и мертвое (ОВ).
2. В таком понимании биоорганическое вещество осуществляет четыре геохимические функции в сингенезе черных сланцев и четыре — в их эпигенезе.
3. В сингенезе (накопление углеродистых осадков) ЖВ и ОВ осуществляют функции транспортную (ЖВ и ОВ), концентрационную (ЖВ), барьерную (ОВ) и средообразующую (ЖВ и ОВ).
4. В эпигенетическом рудообразовании ОВ и отчасти сера черных сланцев осуществляют функции ресурсную, транспортную, барьерную и средообразующую. Последняя может трансформироваться в транспортную или в барьерную.
5. В эпигенетическом рудообразовании черные сланцы могут выполнять также физико-механическую (рудолокализирующую) функцию. Принципиально важно отделять её от других (геохимических) функций.

SUMMARY

There are many interpretations of the terms 'black shales', 'oil shales', etc. (Fig. 1). In the author's handling, the former are pelitic (silty, carbonaceous, phosphatic, tuffaceous) rocks with a high content ($>1\%$ C_{org}) of predominantly aquatic organic matter, being often dark and slaty.

Most black shales are enriched in trace elements. The term 'geochemical function' has been derived by V. I. Vernadsky [8] and modified by A. V. Lapo [9]. There are four geochemical functions of black shales in syngeneses and four in epigenesis. Two types of organic matter (OM) may be distinguished: living (LOM) and dead (DOM).

Syngeneses

1. **Transport function.** LOM scavenges and transports the bulk of metal mass and also leaches it from the mineral matter. DOM transports a lot of metals in chelate form.
2. **Concentration function.** LOM concentrates many elements to a higher degree than in the environment.
3. **Barrier (trapping) function.** DOM scavenges metals from natural waters by sorption and reduction.
4. **Environment-forming function.** LOM and DOM educe some active compounds (such as CO_2 , H_2S , etc.). The latter act as trapping or transporting agents for metals. Therefore, the environment-forming function can be converted into the trapping or transport one.

Epigenesis

1. **Source function.** Black shales enriched in U, V, Zn, Se, etc., serve as metal sources for hydrothermal (or low-temperature supergene) epigenetic ore deposits.
2. **Transport function.** It is similar to that met with in syngeneses. Besides, DOM educes the migrating products: bitumens (oil), hydrocarbon gases and sulphur. These products can transport metals as organometallic compounds or polysulphides. During hypergenesis, black shales can produce humic acids acting as chelating agents and carriers of metals.
3. **Barrier (trapping) function.** It is like a similar function in syngeneses, but ore-forming solutions are mostly thermal ones.
4. **Environment-forming function.** It resembles that existing in syngeneses, but sulphate reduction ($\text{SO}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{S}$) and OM oxidation may be not only low-temperature bacterial processes, but also high-temperature abiogenic ones.
Black shales realize also the mechanical (non-geochemical) function. In the ore-forming process, some of them (i. e. cherts) act as conductive and reservoir beds, but the others (i. e. claystones) as isolating (trapping) ones.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Вассоевич Н. Б., Иванов А. Н.* К истории учения о биосфере // Методология и история геологических наук. М., 1977. С. 57—94.
2. *Соколов В. С.* Палеонтология и эволюция биосферы // Палеонтология и эволюция биосферы. Л., 1983. С. 4—17.
3. *Вески Р. Э.* Черные и углеродистые сланцы и их соотношение с горючими сланцами // Горючие сланцы. 1988. Т. 5, № 2. С. 153—159.
4. *Котлюков В. А.* Сланцы горючие // Геол. словарь. 1973. Т. 2. С. 238.
5. *Юдович Я. Э., Кетрис М. П.* Геохимия черных сланцев. — Л., 1988.
6. *Duncan D. C., Swanson V. E.* Organic-rich shales of the United States and world land areas // U.S. Geol. Surv. Circ. 1965. N 523. P. 1—30.
7. *Вассоевич Н. Б.* Предисловие. (Несколько замечаний о седикахитах) // Седикахиты на разных этапах литогенеза. М., 1981. С. 3—6.
8. *Вернадский В. И.* Химическое строение биосферы Земли и её окружения. Изд. 2-е. — М., 1987.
9. *Лапо А. В.* Следы былых биосфер. — М., 1979.
10. *Юдович Я. Э., Кетрис М. П., Мерц А. В.* Элементы-примеси в ископаемых углях. — Л., 1985.
11. *Каравайко Г. И.* Микробиологические процессы выщелачивания металлов из руд : Обзор. — М., 1984.
12. *Вернадский В. И.* Об условиях появления жизни на Земле // Проблемы биогеохимии. М., 1980. С. 278—295.

13. Яцимирский К. В. Введение в бионеорганическую химию. — Киев, 1976.
14. Перельман А. И. Геохимия. — М., 1979.
15. Karlin R., Lyle M., Health G. R. Authigenic magnetite formation in suboxic marine sediments // Nature. 1987. V. 326, N 6112. P. 490—493.

Институт геологии
Коми научного центра
Уральского отделения
Академии наук СССР
г. Сыктывкар

Academy of Sciences of the U.S.S.R.,
Urals Branch,
Comi Scientific Centre,
Institute of Geology
Syktyvkar

Представил К. Э. Уров
Поступила в редакцию
12.12.89

Presented by K. Urov
Received 12.12.89