

Я. Э. Юдович

ЭЮЯ в *Вестнике*

Ежемесячный журнал Института геологии Коми научного центра Уральского отделения РАН *Вестник* с самого начала (1985 г.) был задуман академиком Николаем Павловичем Юшкиным в качестве важнейшего органа научной, общественной и культурной жизни института. В этом качестве он утвердил себя как весьма нестандартное издание, в котором, наряду с высокопрофессиональными научными статьями публиковалась масса иных материалов: исторических, краеведческих, юбилейных, биографических, литературно-художественных.

Для Я. Э. Юдовича (с его прозрачным псевдонимом *ЭЮЯ*) рождение юшкинского Вестника явилось, можно сказать, судьбоносным событием, создавшим редкостную возможность писать для широкой научной аудитории о чем угодно, и практически как угодно — в присущей ему живой, образной манере.

Всего за время существования *Вестник* ЭЮЯ (один или в соавторстве) опубликовал в нем более 75 различных материалов — от юбилейных эссе до очень объемных статей. Поскольку целый ряд статей получил заметный резонанс в научной литературе, то к своему 75-летию ЭЮЯ решил их собрать — в надежде, что такой сборник принесет пользу читателю-геологу, в первую очередь — молодому.

ПРЕДИСЛОВИЕ ИЗДАТЕЛЯ

Ежемесячный журнал Института геологии Коми научного центра Уральского отделения РАН «Вестник» с самого своего «рождения» (1995 г.) был и остаётся нестандартным изданием. Только здесь, благодаря редакционной политике академика Н. П. Юшкина, наряду с высокопрофессиональными научными статьями публиковалась масса иных материалов: исторических, краеведческих, юбилейных, биографических, литературно-художественных и т. д.

«Вестник» начинался полиграфически скромно — несколько листов, сшитых в углу скрепкой. Но он очень быстро прогрессировал — обложка теперь печатается на глянцевой бумаге и в случае необходимости можно напечатать цветные иллюстрации в любом месте журнала и в любом количестве (тут ограничением является только стоимость цветной печати, что очень существенно в нынешних условиях). С 2004 года мы публикуем «Вестник» в электронном виде в сети Интернет, что делает распространение журнала безграничным. В 2009 г. наше издание даже включили в список ВАК, хотя никаких заявок мы не подавали. Мы оказались в этом почетном списке именно благодаря широкому (в т. ч. зарубежному) распространению журнала.

Что касается Я. Э. Юдовича (известным также под псевдонимом ЭЮЯ), то он для меня один из самых любимых авторов. Не столько потому что он интересно и много пишет и публикует, сколько потому что работа с ним заставляет постоянно развиваться — искать какие-то решения при верстке, отстаивать свою точку зрения или соглашаться с доводами автора. В общем, работа с Яковом Эльевичем — образец взаимодействия автора и издателя.

Можно подсчитать: за время существования Вестника (а всего с 1995 г. по март 2012 г. вышло 207 номеров Вестника), Я. Э. Юдович (один или в соавторстве) опубликовал в нем более 75 различных материалов — от юбилейных эссе до очень крупных статей.

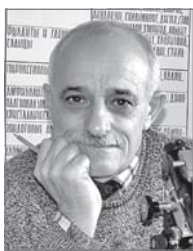
Из этой продукции существенную часть (а, по мнению самого автора, — самую важную) составляют *статьи научного содержания, написанные в жанре научно-популярных очерков*, — я бы назвал такие статьи обзорными (review), позволяющими автору проявить широту своих познаний в геологии и не только в ней.

Поскольку целый ряд этих статей получил заметный резонанс в научной литературе, то к своему 75-летию ЭЮЯ решил их собрать — в надежде, что такой сборник принесет пользу читателю-геологу (в особенности — молодому).

Всего для данного издания им было отобрано около 20 таких статей. Статьи расположены в хронологической последовательности, они были заново просмотрены и найденные в них опечатки — исправлены.

Г. Н. Каблис

РАЗНОЦВЕТНЫЕ ЧЕРНЫЕ СЛАНЦЫ



Д. г.-м. н.
Я. Э. Юдович



С. н. с.
М. П. Кетрис

Заголовок этой заметки может показаться абсурдным, но это только с первого взгляда.

Во-первых, как ни странно, многие «черные сланцы» на самом деле вовсе не черные, а серые, зеленые, коричневые и даже желтые [Юдович, 1994]. Просто для удобства и единообразия «черными» названы водно-осадочные отложения не угольной природы, обогащенные против кларкового уровня «сапропелевым» (а лучше говорить, вслед за акад. А. Э. Конторовичем — *аквагенным*) органическим веществом (ОВ).

Во-вторых, заголовок метафорический: черные сланцы разноцветные в смысле своего многообразия — научного и прикладного. Дело в том, что, так или иначе, но черными сланцами интересуются очень разные люди: геологи-рудники и химики, геологи-нефтяники и технологи, стратиграфы и палеонтологи, геохимики и минералоги... И каждый из специалистов находит в черных сланцах свой интерес.

Например, для геолога-рудника черные сланцы привлекательны тем, что с ними как-то связаны (генетически, парагенетически, а то и просто пространственно) гигантские месторождения золота, платиноидов, урана и редких металлов. Если бы понять, в чем смысл такой связи — можно было бы намного эффективнее искать аналогичные месторождения. Для геолога-нефтяника черные сланцы — это первые кандидаты на роль вождельных нефтематеринских свит. Поэтому наличие в разрезе осадочного бассейна черных сланцев — верный признак его потенциальной нефтеносности. Ну а для нас, профессиональных геохимиков, черные сланцы — это прежде всего, *аномальный геохимический объект*.

Часто ли геохимику встречаются осадочные породы, в которых содержится, например, 300 г/т ванадия? Нет, совсем не часто. Между тем, для черных сланцев это содержание лежит в границах геохимического фона; аномальными же для них мы считаем содержания 400–600, а сильно аномальными — только свыше 600 г/т. Также и с ураном, кларк которого в осадочных породах не выше 3 г/т: его среднее содержание в черных сланцах составляет 10–13 г/т, а к сильным аномалиям мы относим только содержания свыше 55 г/т — т.е. более чем на порядок превышающие кларк осадочных пород. Все эти оценки (и еще для 64 элементов-примесей!) основаны на весьма солидной статистической базе, которая насчитывает многие десятки выборок черных сланцев всей стратисферы, и соответствующие многие сотни анализов [Юдович, Кетрис, 1994].

Два полигона

Перед тем, как в 1977 г. вплотную заняться черными сланцами, мы прошли хорошую школу осадочной геохимии. Пусть читатель извинит нас за этой несколько жаргонный термин; специально для студентов оговариваем: правильное, конечно, говорить «*геохимия осадочных пород*». Но ведь говорят же «магматическая геология» и ничего...

Сперва мы много лет занимались *геохимией углей**. Она научила нас с уважением относиться к способности ОВ комплексироваться с металлами, что, случается, создает в углях феноменальные

* И теперь на старости лет (1999 год) занялись ею снова!

концентрации Ge, Ga, W, Zr, U и многих других редких элементов. Но вместе с тем, угольная геохимия (опять же правильнее — *геохимия угля*...) научила нас внимательно и очень конкретно анализировать характер связей металлов с веществом угля, не довольствуясь расхожими общими рассуждениями.

Потом мы тоже много лет занимались *геохимией осадочных толщ* Печорского Урала с особым упором на потенциально-нефтематеринские толщи и на содержащиеся в них нефтяные битумы. Это потребовало серьезного углубления в проблемы литологии, что потом очень пригодилось. Одним из удивительных уроков этой «школы» была неожиданная аналогия между двумя типами биолитов — углями и карбонатными породами. Она касалась соотношения между *формами нахождения* элементов-примесей — а именно, между терригенными (унаследованными) и аутигенными (новообразованными) [Юдович, 1981]. И эти аналогии потом нашли применение в геохимии черных сланцев.

После довольно скучного геохимического фона преимущественно карбонатных толщ Печорского Урала, кремнистые черные сланцы Пай-Хоя открыли перед нами новый геохимический мир. Помнится, на одном из заседаний Ученого совета Я. Ю. сравнил геохимию Елецкой и Лемвинской (черносланцевой) зон с пейзажами Левитана и Сарьяна соответственно (это сравнение очень нравилось покойному В. А. Дедееву и он его часто повторял). Особенно яркие страницы были расцвечены здесь красками V, U, Mn, Ba, Hg, Cd, Se. Тогда же пришлось всерьез задуматься над проблемами рудогенеза: связан ли он, и если да, то как конкретно — с черными сланцами? Выяснилось много неожиданного. Например, руды Mn и Ba, столь тесно ассоциирующиеся с черными сланцами девона и карбона — не имеют никакого отношения к ОВ черных сланцев. А вот рудопроявления Р, V, Zn, Cd, U, мощные геохимические аномалии Se и Hg — те, наоборот, имеют к ОВ черных сланцев самое прямое касательство. Так возникло (в дальнейшем сильно углубленное) представление о *специфическом и неспецифическом* накоплении металлов в черных сланцах [Юдович, Беляев, Кетрис, 1998].

С Пай-Хоя мы перенесли экспедиционные исследования в Лемвинскую зону Урала, где, как показали в свое время К. Г. Войновский-Кригер, В. Н. Пучков и А. И. Елисеев, распространены гомологи пайхойских черносланцевых толщ. И здесь нас ожидало, быть может, самое важное открытие в области рудогенеза, которое стало возможным в результате трансформации количества (экспедиций) в качество (понимание). Выяснилось, что подсеченные ранее в зоне перикратона (Елецкая зона) геохимические горизонты — протягиваются и в перигеосинклиналь (Лемвинская зона). Это означало, что для создания устойчивого обогащения в определенном стратиграфическом интервале (а это и есть *геохимический горизонт*) такими элементами, как U, F, Sr, Ba — черные сланцы совсем не требуются. Хорошо, если они есть (Лемвинская зона), но геохимический горизонт существует и в их отсутствие (Елецкая зона) [Юдович, Шишкин, Лютиков, Кетрис, Беляев, 1998].

Глобальное обобщение

Набив немало шишек и синяков на региональных полигонах, мы решили поделиться приобретенным опытом с ученым миром, для чего следовало бы написать региональные обобщения. Они и были написаны, но гораздо позже. Мы посчитали гораздо более актуальной задачей — с учетом нашего регионального опыта — осмысление всего того, что наработано в мировой «блэкшейлистике» (производное от *black shale*!). О том, что гора литературы в действительности возвышается «до неба» мы благоразумно постарались не думать... Прежде всего мы поставили перед собой четыре задачи: а) определить и классифицировать объект исследования (который чуть ли не каждый понимал по-своему); б) сформулировать основные научные проблемы; в) понять, что уже сделано в рамках этих проблем; г) в меру наших сил сделать что-то ещё. Судя по тому, что книга «Геохимия черных сланцев» моментально исчезла из продажи после своего появления [Юдович, Кетрис, 1988], эти задачи были решены удовлетворительно.

Однако общие проблемы — это лишь половина всей геохимии черных сланцев. Людям, которые профессионально ею занимаются, крайне необходима конкретная геохимия — *геохимия отдельных химических элементов*. И здесь как нельзя кстати пригодился наш многолетний опыт в угольной геохимии, где сперва была выстроена общая концепция [Юдович, 1978], а потом — даны очер-

ки геохимии каждого элемента, с оценкой их кларков в углях [Юдович, Кетрис, Мерц, 1985]. Поэтому мы поскакали по накатанной дорожке и принялись за сочинение аналогичных очерков, но для черных сланцев [Юдович, Кетрис, 1994]. Эту сочинение (изданное при поддержке Правительства Республики Коми, и конкретно — В. А. Торлопова) мы раздавали всем желающим на разных научных сборищах, но (в отличие от ситуации с книгой-88) у нас еще имеется часть тиража; мы готовы выслать книгу всем, кому она нужна (но кто не знает о ее существовании в связи с крушением системы «Академкниги» после распада СССР).

У советских собственная гордость...

Только вот эту самую гордость все более бесцеремонно ущемляют. И раньше такое было, но тогда нас хоть боялись, а теперь уже не боятся и вовсе распоясались... И если «ОНИ» (т. е. люди Свободного Мира) раньше хоть пытались худо-бедно учить русский язык, то теперь эти попытки сошли на нет, и ОНИ решили, что мировая наука вполне может (и должна?) быть англоязычной. Если ОНИ даже в немецкой библиографии иной раз обходятся без умлаутов, что же говорить о кириллице? Её у них просто нет — и работа на русском языке, если на неё соблаговолит сослаться — описывается по-английски. А большинства русских работ ОНИ просто не знают.

В этой тяжелой ситуации, если мы хотим, чтобы «нас уважали», можно идти одним из трех путей: а) публиковаться исключительно в тех русских журналах, которые переводятся (но как быть с книгами?); б) стать «конгрессменом» и без конца мотаться по международным тусовкам, прося тезисы везде, где только можно (но на это нужны и деньги, и время, и большое желание...); в) продолжать тихо работать дома, но попробовать изложить нечто наработанное на понятном ИМ языке. Мы выбрали третий путь [Yudovich, Ketris, 1997], и как будто не ошиблись — книжку активно читают У НИХ, что сохраняет приоритеты российской науки, по крайней мере, в нашей предметной области.

Литература

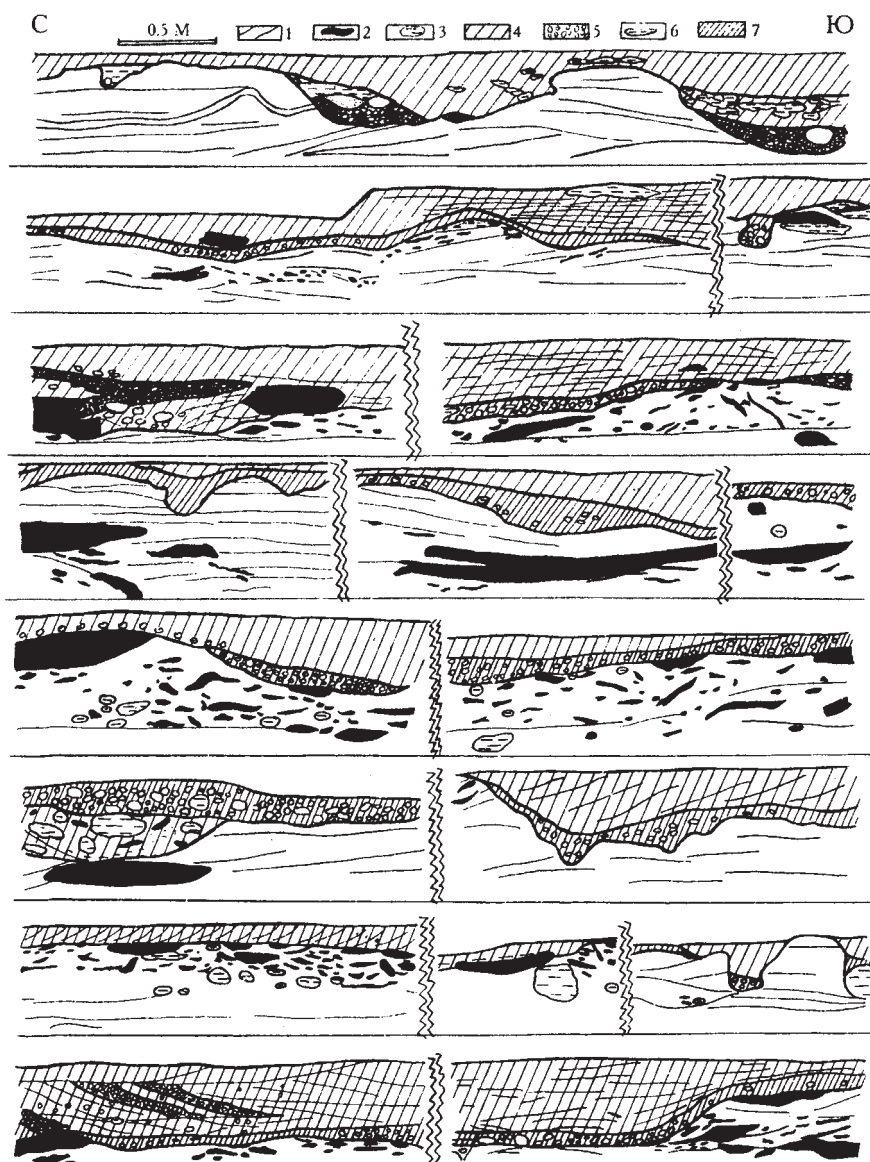
- Юдович Я. Э. Геохимия ископаемых углей. (Неорганические компоненты). Л.: Наука, 1978. 262 с.
Юдович Я. Э. Региональная геохимия осадочных толщ. Л.: Наука, 1981. 276 с.
Юдович Я. Э. Эти черные-нечерные сланцы // Природа, 1994. №1. С. 16–27.
Юдович Я. Э., Кетрис М. П. Геохимия черных сланцев. Л.: Наука, 1988. 272 с.
Юдович Я. Э., Беляев А. А., Кетрис М. П. Геохимия и рудогенез черных сланцев Пай-Хоя. СПб.: Наука, 1998. 364 с.
Юдович Я. Э., Кетрис М. П. Элементы-примеси в черных сланцах. Екатеринбург: Наука, 1994. 304 с.
Юдович Я. Э., Кетрис М. П., Мерц А. В. Элементы-примеси в ископаемых углях. Л.: Наука, 1985. 239 с.
Юдович Я. Э., Шишкин М. А., Лютиков Н. В., Кетрис М. П., Беляев А. А. Геохимия и рудогенез черных сланцев Лемвинской зоны Севера Урала. Сыктывкар: Пролог, 1998. 340 с.
Yudovich Ya. E., Ketris M. P. Geochemistry of Black Shales. 1. Outline. 2. Bibliography and Index. Syktyvkar: Prolog, 1998. 212 pp.

ГЕНЕТИКА МФК В ПЕРЕХОДНОМ ВОЗРАСТЕ, или Я НЕ ЗНАЛ, ЧТО ЭТО ТАК НАЗЫВАЕТСЯ

На-днях мне исполняется 65... Я с ужасом смотрю на эту цифру, замуриваюсь, снова отжмуриваюсь — цифра не исчезает. Как говаривал мой покойный приятель Виктор Блисковский: «*Этот факт невозмутим*»...

Очевидно, что я попал в Группу Риска, достигнув Переходного Возраста, в котором осуществляется геологически-значимый процесс фоссилизации Живого Вещества по схеме:

ЖВ (функционирующее живое вещество) $\Rightarrow$ **ОВ** (захороненное органическое вещество).



Фрагменты зоны мезозойско-кайнозойского МФК ($K_1 // N_2$), вскрытой траншеями на р. Чаакыйя, лев. притоке р. Кэнкэмэ, левого притока р. Лены. Приякутский район Ленского угольного бассейна.

Документация из полевого дневника автора, 1963 г.

1—3 — отложения батылхской свиты K_1 : плотные косослоистые зеленоватые пески подводной дельты (1), черные лигниты (2), катунны глины (3); 4—7 — отложения плиоцена: темно-желтые супеси (4), пески, гравелиты и галечники (5), линзы суглинков (6), углистость как следствие размыва нижнемеловых углей и переотложения угольного детрита (7). Видно, что строение зоны МФК по латерали неоднородно: местами она чрезвычайно богата включениями металлоносных лигнитов, а местами их в ней нет (или почти нет). При этом особо крупные лигнитовые стволы могли избежать полного разрушения при размыве и перезахорониться выше поверхности несогласия. В региональном плане слои нижнемеловой толщи падают к ССЗ (к центру Вилуйской синеклизы) под углом 1—2°, а межформационная граница проходит практически горизонтально, локально осложняясь эрозионными карманами глубиной до 1 м

Выражаясь менее научно, в данном Переходном Возрасте в любой момент можно сыграть в ящик — и, дорогие коллеги, — до свиданья ТАМ.

Правда, классики геохимии уверяют нас, что разница между ЖВ и ОВ несущественна. Так, мой университетский учитель, академик Александр Павлович Виноградов (ближайший сподвижник Вернадского), рассматривая геохимическую роль ЖВ и ОВ, выражался очень обнадеживающе:

«Нам трудно отделить геохимическую роль живого вещества от геохимической роли органических веществ, образовавшихся после гибели организмов»¹.

Так-то оно так... Но ведь отчего-то мы читаем студентам не одну, а **две различные лекции**: одну — по Биогеохимии, а другую — по Органической геохимии. Почувствуйте разницу...

Что же делать, чем утешиться?

И тут я вспоминаю, что где-то читал: по мнению некой авторитетной Комиссии ООН, официально пожилой возраст человека начинается только с 66 лет. Итак — живем, господа! Еще годик поболтаемся в качестве ЖВ, — если и не молодого ЖВ, то, так сказать, ЖВ зрелого, — а там уж поглядим...

Тем не менее, цифра возраста требует от зрелого ЖВ подведения итогов (как говаривал старина Сомерсет Моэм — *The Summing Up*).

И вот, в видах подведения итогов, я стал копать свои архивы. При этом, вопреки А. Пушкину («...и с отвращением читая жизнь мою...»), я никакого отвращения при чтении не испытывал. Напротив, обнаружил в старых дневниках и даже в пикетажах много интересного, но за давностью лет напрочь мною позабытого.

В частности, совершенно неожиданно обнаружилось могучее *проявление генетики*: оказалось, что мои порочные наклонности за последние 40 лет несколько не изменились. А мне так хотелось думать, что я с годами становился умнее и вообще — развивался и рос над собой. Ничего подобного!

— Действительно, чем я занимался последние 10 лет жизни?

— Ответ очевиден: зоной межформационного контакта (МФК) на Приполярном Урале, т. е. отложениями на границе рифейско-вендского комплекса доуралид и палеозойского комплекса уралид². Если обозначить стратиграфическое несогласие между двумя комплексами с помощью столь полюбившегося нашим библиографам двойного слэша, то формула зоны уральского МФК будет выглядеть так: $R_3 - V // E_3 - O_1$.

До недавних пор я полагал, что такая удача мне привалила только на старости лет — МФК в качестве объекта исследования! Ведь даже и вообразить трудно что-либо более интересное, нежели зона уральского МФК с её Au^3 , TR^4 , As, Ge, Mn^5 , Cr, Pd, Ag, Cu, Pb, Zn, с фарфоровыми камнями, бокситами и даже с алмазами!⁶

Однако, перелистывая старые пикетажи, я с удивлением установил, что, оказывается, в 1963 г. я целый месяц копал, документировал и опробовал траншеи на границе между плотными угленосными песками нижнего мела и рыхлыми гравийно-песчаными отложениями плиоцена.

— Зачем же я этим занимался?

— Затем, что именно в этой зоне было сосредоточено огромное количество углефицированной древесины — замечательных «угольных включений», фантастически богатых Ge, Ga и другими редкими элементами, которые меня тогда очень волновали⁷.

— Но (если подумать)⁸ что именно я изучал в траншее?

¹ Виноградов А. П. Органическое вещество в химии Земли // С. М. Манская, Т. В. Дроздова Геохимия органического вещества. — М.: Наука, 1964. — С. 3–11.

² Зона межформационного контакта в каре оз. Грубепендиты / Я. Э. Юдович, Л. И. Ефанова, И. В. Швецова, И. В. Козырева, Е. А. Котельникова — Сыктывкар: Геопринт, 1998. — 98 с.

³ Озеров В. С. Метаморфизованные россыпи золота Приполярного Урала // Руды и металлы, 1996. — № 4. — С. 28–37.

⁴ Юдович Я. Э., Козырева И. В., Кетрис М. П., Швецова И. В. Геохимия РЗЭ в зоне межформационного контакта на хр. Малдынырд (Приполярный Урал) // Геохимия, 2001. — № 1. — С. 1–13.

⁵ Юдович Я. Э., Козырева И. В., Кетрис М. П., Швецова И. В. Малдинский геохимический феномен: зона межформационного контакта на Приполярном Урале // Докл. АН, 2000. — Т. 370, № 2. — С. 231–236.

⁶ Юдович Я. Э. Семь чудес ледникового озера Грубепендиты // Вестник Ин-та геологии, апрель 1998. — № 4 (40). — С. 15–17.

⁷ Юдович Я. Э. Геохимия угольных включений в осадочных породах. — Л.: Наука, 1972. — 84 с.

⁸ В 1961 г. в Москву приехал Нильс Бор. Участники семинара Ландау, боготворившие своего шефа, с изумлением внимали тому, как Бор с мягкой укоризной поправлял Ландау: «А если подумать, Дау?».

— Да не что иное, как МФК вида $K_1 // Ng_2$...

В связи с этим мне вспоминается прелестный анекдот 1960-х, времен знаменитого визита в СССР индийского премьера Джавахарлала Неру.

«Один, довольный такой, выходит утром на крыльцо в нижнем белье.

Сосед ему говорит с насмешкой:

— Ты, что ли, Джавахарлал Неру?

Тот обиделся:

— Во-первых, не Неру, а Нюру. А во-вторых, я не знал, что это так называется».

Анекдот прямо про меня. В 1963 г. я тоже не знал, что это так называется... ***Стало быть, моя любовь к МФК во всех его проявлениях — заложена во мне на генетическом уровне. А гены не обманешь.***

НАШ ЩИТ НА ВРАТАХ ЭЛЬЗЕВИРА

(детективно-эпистолярная повесть в е-мэйловом исполнении)

Предисловие 1, в котором отмечается, что лучше быть молодым и здоровым, нежели старым и больным

Нынче никого не удивит публикацией за бугром. Не стало парткомов-райкомов-обкомов, наступила Неслыханная Свобода, молодежь толпами устремилась Туда на заработки, и публикация статьи в зарубежном журнале из Редкого Геологического События (которым она была в советские времена) превратилась в совершенно будничное дело. Мне (по роду занятий, как эксперту) приходилось рецензировать такие научные проекты, где ВСЕ публикации автора проекта были зарубежными... Так что у рецензента невольно возникал глупый вопрос: а зачем же, простите, автор домогается гранта Здесь, если он публикуется исключительно Там? Вот бы и просил финансирование Там...

Но — и это важно отметить — зарубежные публикации характерны, как правило, для лиц не старше 40. Для тех, кому за 50, — это уже редкость, а для тех, кому за 60, — Большая Редкость. У меня, к примеру (если не считать автоматически переводимых статей из ДАН и других журналов), их не было вовсе. Почему? А просто лень, невыносимо лень... Это ведь надо перевести с хорошего (смею думать) русского на ужасный (тут и думать нечего — это очевидно) английский, потратить деньги (и немалые), послав свой опус по почте, и затем вступить в изнурительную переписку с занудой-редактором и занудами-рецензентами (которые Там зовутся ревьюерами, так как рецензия называется *review*). И все это — без всякой гарантии, что статью опубликуют!

И хотя друзья давно проели мне лысину упреками (вот ты, дескать, написал полторы дюжины книг, а ведь Там они абсолютно никому не известны) и всячески советовали писать Туда, — но, как сказал Поэт, «... равнодушно и устало перстами я замкнула слух» — ничего писать Туда я не желал по вышеуказанной причине непобедимой лени.

Предисловие 2, в котором рассказывается о том, что в Интернете все есть, да не про нашу честь

Как известно, в Интернете, как в Греции, есть всё. В том числе есть и научная литература — на сайте *Sci.Direct*. Набери адрес этого сайта, укажи, что тебе нужно, — и тотчас получишь искомое? — Держи карман... Тебя сначала вежливенько спросят насчет подписки, а перевел ли ты им денежки? Но наш институт на *Sci.Direct* не подписан, а у меня лишних денег отчего-то нет. И в связи с этим вспоминается другой Поэт: «И зачем мне думать о Марките? У меня и франков даже нет». Не только франков, добавим мы, но также долларов, фунтов, пиастров и шекелей. И стало быть, остается только ходить около этого *Sci.Direct* и щелкать зубами, подобно голодной Лисе в винограднике.

Предисловие 3, в котором подтверждается общеизвестный факт: голь на выдумки хитра

Между тем цивилизация не стоит на месте. И вот начиная с некоторого времени (в интересующих меня источниках — только с 1999 г.) авторы статей стали указывать свой электронный адрес.

А поскольку оглавление журналов (и даже Abstract-ы статей) можно добывать в Интернете, слава Труд, пока еще бесплатно, то появилась уникальная возможность. А именно: написать автору по его e-мэйловому адресу и запросить у него статью. Поскольку любой автор заинтересован в том, чтобы его сочинизмы кто-то читал (и при этом на него ссылался!), он с радостью пришлет просимое! Сделает он это либо в продвинутом формате *.pdf (Акробат)*, либо, если он не такой продвинутый, пришлет по старинке оттиск почтой (у них это называется *hard copy*).

И началась у нас с Мариной Петровной Кетрис, уже ряд лет сгибающимся под грузом Геохимии Угля, — Новая Прекрасная Жизнь. Мы просматривали оглавление журналов, находили Abstract нужной статьи и тотчас писали автору, прося осчастливить нас, таких бедных-несчастных *researchers from Russia* — прислать эту, ну просто гениальненькую, статью, и лучше всего по e-мэйлу. Методический прием срабатывал безотказно: расстроганные продвинутые авторы присылали статью на другой день (!) в Акробате, оставалось ее только распечатать. А менее продвинутые (но не менее расстроганные), те — *извинялись*, что, мол, имеют в наличии только *hard copy*, каковую немедленно высылают. Таких (отсталых) мы тоже благодарили и благосклонно обещали — так и быть, подождем...

(Заметим в скобках, что почта Оттуда идет на порядок быстрее, чем Туда. Кто бы мог объяснить мне этот физический феномен?).

Введение, в котором впервые появляется г-н Редактор Международного журнала Джим Х.

В уже невыносимо далеком 1970-м я забросился вертолетом в верховье Илыча. У меня был тогда огромный отряд, а в число персонала входил хулиганистый студент-дипломник из Ухты — Шурик Фишман, которого папа (наш тогдашний директор) засунул ко мне в отряд на перевоспитание. Так вот, Шурик любил травить у костра бесконечные истории, которые время от времени перебывались вставками-зачинами: «*Шли годы; и вот...*».

Итак, *шли годы...*

И вот как-то раз, получив очередную запрошенную статью и тщательно ее проштудировав, я по своей неискоренимой редакторской привычке всюду искать и находить ошибки, отписал автору, что статья, конечно, замечательная, но что все это было описано (и гораздо лучше!) в русской литературе уже эдак лет 40 назад... И, между прочим, описано мною. И что я глубоко сожалею, что они Там этого до сих пор не знают...

Автор немедленно ответил мне, обрушив на меня целый водопад объяснений, извинений и сожалений! А так как он, кроме того, оказался не простым автором, а редактором того самого журнала (назовем его, в целях сохранения *confidential information*, Джим Х.), где была опубликована упомянутая статья, он стал просить меня изложить всё, что я знаю по затронутому вопросу, в форме статьи для его журнала.

Глава Первая, где автор вспоминает старое Правило Троекратной Поклевки

Когда автор этих строк был еще в дошкольном возрасте, он, однако, уже полюбил рыбалку. И вот как-то раз Большой Мальчик (по-моему, из 6-го класса), увидев, как я тупо сижу с удочкой на берегу речки, а мой поплавок пребывает в унылой недвижности на зеркальной глади сонных вод, сжалился над мелким пацаном. Он за руку отвел меня на другое место (к корягам), лично наживил червяка, поплевал на него и дал первую (и последнюю) в моей жизни Инструкцию по рыболовному делу: «*Клюнет; но ты не спеши тащить. Дождись, пока клюнет Три Раза... Тогда тащи. Поймаешь окуня. Желаю удачи!*». И с этими словами мой благодетель удалился прочь.

С замирающим сердцем я закинул удочку под указанную корягу... И все произошло как описанному: клюнуло раз, потом другой, наконец (уже очень нервно) третий, и вот — я вытащил окуня! Какового торжественно принес маме, и она его тут же зажарила. А соседкам с гордостью сказала: «*Вот... видали? Добытчик!*».

И хотя с тех пор Правило Троекратной Поклевки было многократно дезавуировано (случалось, в Сибири или в Карелии рыба так была голодна, что с третьего раза могла заглотать не только

червяка или мушку, а и самого рыбака с сапогами!), я им руководствовался в жизни. А именно — если клюет, то не спеши тащить. Дождись Третьего Раза.

Глава Вторая, в которой рассказывается, как автор ловко прикинулся дурачком

Я сделал вид (как та Дунька из неприличного анекдота), что «*намек не понял*». А именно, я взял и послал Джиму Х. некий файл, статус которого был совершенно неясен: статья — не статья, так как не оформлена должным образом; письмо — не письмо, так как чересчур длинное и наукообразное. В общем, Документ... В нем я давал Джиму Х. полную информацию по затронутым вопросам — с таблицами, рисунками и библиографическими ссылками. Как бы в рубрике журнала «Знание — сила»: «*Спрашивай — отвечаем*». Джим Х. как бы спросил меня, — а я как бы ответил Джиму Х.

Как и следовало ожидать, последовала Вторая Поклевка: Джим Х. снова попросил меня оформить мой Документ в виде нормальной статьи.

В ответ я вторично прикинулся дурачком и вместо статьи — послал Джиму Х. некие *supplements* к Документу.

Наконец, последовала... правильно, — последовала Третья Поклевка. Редактор уже прямо-таки возопил к совести корреспондента — шлите же, *dear Yakov*, статью! Ибо мы тут у себя на Западе крайне нуждаемся в информации, содержащейся в недоступной нам (бедным англоязычным *people*) русской литературе. И я, редактор Джим Х., лично — горячо прошу Вас, *dear Yakov*, сейчас и впредь любезно *to contribute* в наш многоуважаемый Международный журнал.

И только тогда я написал статью... *Две статьи!*

Одну по обсуждавшемуся с Джимом Х. вопросу, а другую — по не менее актуальному, о котором Там тоже ни черта не знали все последние 30—40 лет...

Оказалось, что для того, чтобы написать эти статьи, ничего сверхъестественного от меня не потребовалось. Надо было: (а) открыть нашу, еще теплую книгу — *Юдович Я. Э., Кетрис М. П. Неорганическое вещество углей*. Екатеринбург: УрО РАН, 2002. 422 с; (б) выбрать две нужные главы; в) перевести их на плохой английский; (в) снабдить списком литературы по стандарту, принятому в этом журнале.

Глава Третья, в которой рассказывается, что такое Вординг

После этого началось самое интересное — называемое удивительным словом «*wording*». По-русски такого ОДНОГО слова нет. Ибо одно это слово соответствует целой фразе, примерно такой: «Редакторская правка дурацкого текста, включающая исправление всех видов ошибок: орфографических, синтаксических, смысловых, опечаток и всех вообще нелепостей, которые только может придумать иноязычный автор». Кроме того, *вординг* включает в себя и привычную нам Работу Редактора с Автором — а именно, задавание автору вопросов, на которые он (автор) должен ответить. Сейчас уже не помню точно, но как будто тексты летали Отсюда (из Сыктывкара) Туда (в штат Кентукки, в университете которого работает Джим Х.) не менее четырех раз...

Глава Четвертая, где Ленин, «потирая руки, засмеялся, довольный»

В великом очерке Максима Горького «Владимир Ильич Ленин» (может быть, это вообще лучшее, что написал Горький) есть эпизод, когда он застал Ленина за перечитыванием сцены охоты из «Войны и мира». И Ленин сказал Горькому: «*Кого в Европе можно поставить рядом с ним? — И сам себе ответил: «Некого»*. И потирая руки, засмеялся, довольный».

Так вот — в процессе нескончаемого вординга мне тоже довелось потерять руки, довольному...

Дело было так. Я заметил, что Джим Х. выкинул одно мое примечание, где очень кратко объяснялась разница геохимии углей и черных сланцев, со ссылкой на теорию ЖМКО Р. Пирсона — теорию жестких-мягких кислот и оснований, дающую очень удачное толкование эмпирических закономерностей реакций металлов и металлоидов с органическим веществом. Примечание было

кратким, ибо Здесь эта теория прекрасно известна (хотя бы по публикациям знаменитого ростовского профессора-угольщика Л. Я. Кизильштейна, который активно ее пропагандировал).

Поэтому я принужден был дать дорогому редактору вежливый, но твердый отлуп — воспротивившись выкидыванию примечания, и подробно разъяснив ему суть теории *их* Пирсона. Реакция Джима Х. была замечательной! Устыдившись, он отправился в библиотеку (ах, американская библиотека — это не наша библиотека... Там, как в Греции, есть всё...) и нашел все статьи Р. Пирсона (в том числе и те, которых я не знал), прочитал их, усвоил и тотчас восстановил в правах мое примечание, да еще и дополнил мой список литературы тремя (на мой взгляд уже совсем лишними!) статьями Пирсона...

Глава Шестая, в которой рассказывается о Борьбе и Победе над ревьюерами

Шли годы... Ну, может, не годы, но месяцы, безусловно, шли. После того как обе статьи были вылизаны редактором до шелковистого блеска (так мне по наивности казалось), он отправил их на рецензии. У каждой статьи было по два ревьюера. Ревьюеры Там получают немалые денежки и поэтому работают на совесть. Очень скоро Джим Х. прислал мне рецензии со списком замечаний. Его необыкновенная доброта простиралась так далеко, что неразборчивую правку одного из ревьюеров он, не надеясь, что я в состоянии буду разобрать плохой английский почерк ревьюера, собственноручно аккуратно вписал в текст, чуть ли не печатными буквами...

С одной статьей вообще никаких проблем не возникло. Оба ревьюера оказались женщинами. Одна оценила статью высшими баллами и порекомендовала только *minor* правку, которую дуся-Джим... произвел сам (!), не нагружая этим автора. Другая же сочла, что статья-де не годится для данного журнала, но Джим меня тотчас успокоил, сообщивши, что он «не согласен с ее (ревьюерши) идеологией».

Однако с другой статьей ситуация оказалась сложнее. Здесь ревьюеры были мужчинами. Опять-таки один из ревьюеров оценил ее высшими баллами и рекомендовал только *minor* правку, зато другой придрался к одному месту — и настаивал на *major* правке.

Я применил метод кнута и пряника. С добрым ревьюером рассчитался массой благодарностей за ценные указания. А сурового ревьюера я сперва всячески льстиво поблагодарил за необычайно ценные, *valuable comments*, но одновременно дал ему решительный отлуп по части *major* правки. Я нашел убийственный довод: то, что у меня написано, было опубликовано в русской литературе в 1972 году, а здесь — лишь обзор, «ремейк», повторение давно опубликованного. Поэтому изменять что-либо по существу (а он домогался именно этого — ему не понравились термодинамические выкладки), я просто не имею права. А если г-н Суровый Ревьюер желает, то пусть выступит в научной прессе с дискуссией и даст в ней *annihilating criticism* моей концепции — на радость всего *scientific community*...

Редактор Джим Х. остался весьма доволен моими ответами ревьюерам и тотчас известил меня о том, что обе статьи — *accepted* (приняты). К тому же он поделился со мной своей Голубой Мечтой — тиснуть их друг за дружкой в одном номере журнала; произвести, так сказать, залп по своему Западу из двух русских стволов...

Глава Седьмая, в которой рассказывается, что такое пруф, и как с ним (с ней?) бороться

Шло время... И вот через пару месяцев я получаю по е-мэйлу от издательства Эльзевир в городе Амстердаме (а отнюдь не от Джима Х. из города Лексингтона, штат Кентукки) некие тексты, вкось каждой страницы коих крупно напечатано (как бы водяными знаками, словно на долларе...) — **PROOF**, которые никакой редактуре не поддаются — в них даже курсор не мигает!

Оказывается, так у них выглядит *корректюра*. С нею вместе прислали кучу документов, из которых я с пятого на десятое понял лишь что-то об авторских правах, и о том, что я могу делать ЛЮБУЮ, НО ОДНОКРАТНУЮ правку, и о том, что все это надлежит им как можно скорее выслать факсом... Всю остальную (весьма обширную) муру, например о том, чтобы мне незамедлительно влиться в некий Интернетовский Список Авторов — я просто проигнорировал. В составе этой муры был и забавный преискуртант: сколько долларов мне надлежит перевести в Эльзевир за

25, 50, 100, 200 и т. д. экземпляров оттисков (*hard copies*). Эти дурочки — издательские girls — явно пребывали в убеждении, что перевести деньги из Сыктывкара в Амстердам столь же легко и просто, как из Лондона или Берлина. Впрочем, что с них взять, если они обыкновенный лагерь строгого режима называют *gulag*, не понимая, что это аббревиатура (ГУЛаг), и не имеют никакого понятия о том, где в России находится Сибирь... Здесь не лишним будет напомнить читателю (если он этого еще не понял), что вся наша переписка с Джимом Х. происходила *только в электронном виде*; я ни разу не перепечатывал тексты статей и не отправлял их обычной почтой. Если бы мне пришлось это делать, то я просто пошел бы по миру — настолько чудовищно-завышены нынешние российские почтовые тарифы для зарубежных отправок.

А тут они предлагают выслать им корректуру факсом! Как будто у меня дома на столе стоит факс — видимо, так думают эти girls (или miss, или missis) из Эльзевировской редакции. Я им немедленно ответил: (а) что факса не имею, (б) что готов общаться исключительно по электронной почте и (с) что впредь прошу меня не беспокоить, а обращаться со всеми вопросами только к Джиму Х., которому я передаю все свои Неотъемлемые Права Человека.

Но это было не всё... В одной PROOF я с ужасом заметил ошибки, на которые я давно указывал Джиму, но которые он (видимо, в спешке) не выправил! А ничего исправить на дисплее в этом проклятом PROOF было, как уже сказано, нельзя, а можно лишь в распечатке, которую надо отправлять факсом...

Я немедленно послал Джиму список исправлений (*«вторая строка третьего абзаца сверху — ...»* и т. д.), «возложив» честь их исправления в PROOF на бедного редактора... И несчастный Джим с величайшей кротостью все исправил. По идее, он должен был уже взвыть от этого чертова автора, но ведь он сам вызволил джинна из бутылки и пути назад у него уже не было...

Итак, вся необходимая правка была мгновенно внесена в корректуру лично редактором — и более я никаких дел с издательскими дамочками из Эльзевира надеялся не иметь, если бы...

Глава Восьмая, в которой братцы-монахи Кирилл и Мефодий поминаются всеу

...Если бы не одно обстоятельство. Когда я готовил статьи для Джима Х., я удумал такую штуку: включил в список литературы статьи на кириллице (продублировав их и по-английски). Конечно, я сперва проконсультировался со своим Продвинутом Аспирантом Мишей Казачкиным, знающим толк в издательском деле. Тот клятвенно заверил меня, что *в настоящее время в издательствах нет никаких проблем со шрифтами* — в любом приличном издательстве, где есть компьютер (а он есть везде), имеются любые шрифты, в том числе и кириллица.

Я был преисполнен просветительского пафоса: привить этим тупым и самодовольным американцам российскую издательскую культуру. Ведь в русской научной литературе иностранные работы (исключая иероглифические!) всегда описывались на языке оригинала. Между тем Там обнаглели уже до того, что даже немецкие статьи описывали в списке литературы по-английски, а про кириллицу нечего и говорить — ее там просто нет. Равно как нет у них французских, польских, чешских, турецких и прочих *«букв со штучками»*, как выражается М. П. Кетрис, которой приходится эти самые буквы кропотливо вытаскивать из таблиц «символов» и вставлять в библиографии — в процессе своих изнурительных занятий необъятной библиографией по геохимии углей.

Так вот, в процессе наших бесконечных «вордингов» никакой речи о нестандартном оформлении списка литературы Джим со мной не заводил. Хотя список был оформлен явно не так, как это принято в его журнале, он этот вопрос со мною не обсуждал и никакой правки в список не вносил.

Поэтому я заранее тихо торжествовал, предвкушая, как выйдут мои статьи, я их распечатаю и приду к Юшкину — похвастаться: *«Вот, видали?! Впервые в мире — кириллица в международном журнале! А Вам-то, поди, слабо?»*. И как благородный боярин Юшкин, узрев такое чудо, возрадуется духом и тотчас вынесет мне Благодарность В Приказе За Проявленный Российский Патриотизм...

Но — *шли годы*... И, как рассказано выше, прислали из Elsevier-а этот самый пруф, то есть корректуру. *И в ней я не обнаружил никакой кириллицы!* Эльзевировские girls её тихо выкинули...

Я немедленно настроил им яростное письмо, упрекая их в Англоязычном Шовинизме и призывая следовать Лучшим Образцам Русской Научной Литературы. И, конечно, копию письма послал Джиму. После паузы (явного замешательства) girls ответили мне, что они должны *«выяснить»*,

что можно сделать». Прошло несколько дней — и уже сам Джим мне сообщил: справки наведены, ничего сделать нельзя. Таков, видите ли, в необозримо-огромном Эльзевире **издательский стандарт**. И ради одного *crazy* автора *from Russia* менять свой железобетонный стандарт они не станут. А в подтверждение добавил, что кириллицы нет даже в тех сотнях наших журналов, которые Эльзевир переводит с русского на английский!

Понимая, что мне нанесен коварный удар в поддых, Джим постарался подсластить пилюлю и уже в который раз льстиво напомнил мне, что моим статьям он лично, своей редакторской властью, придал **Высший Приоритет** (то есть, надо понимать, печатает их без очереди), чего-де никогда ранее ни с какими другими статьями не делал...

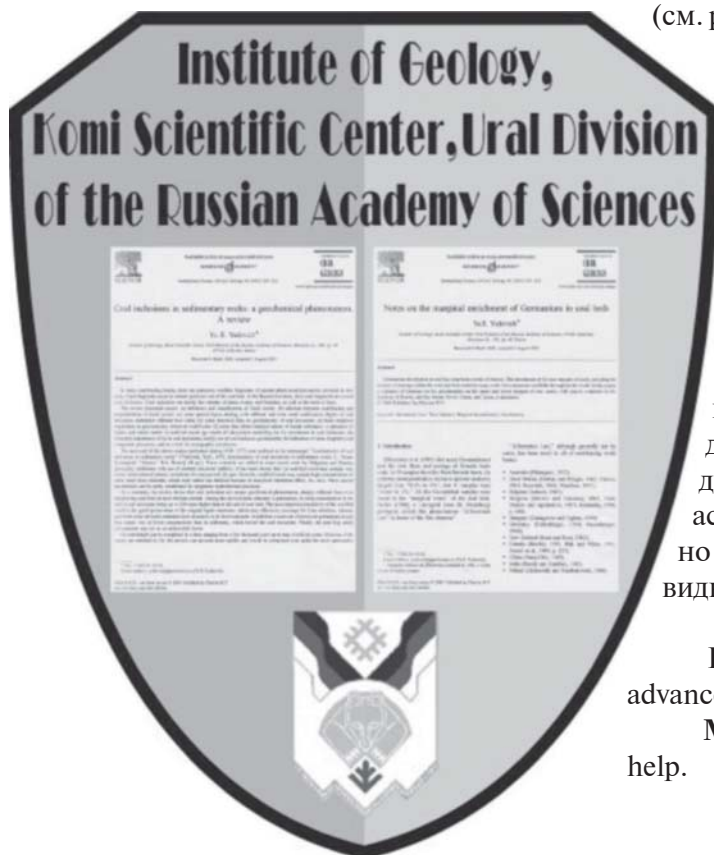
Что мне оставалось? Проявить Большевицкую Принципиальность и снять статьи уже в корректуре, наплевав в душу дорогому Джиму, который вложил в эти тексты столько самоотверженного редакторского труда? Или утереться и проглотить обиду? Конечно, я сделал последнее, вежливо выразив Джиму свое *глубокое сожаление* по поводу того, что со мною обошлись, ах-ах, так несправедливо...

Глава Девятая, в которой рассказывается о том, что произошло 2 декабря 2003 г.

В этот день Джим прислал мне в Акробате обе опубликованные статьи. Он уже давно сообразил, что заказать из Эльзевира оттиски (*hard copies*), как делает любой западный автор, я не могу, поскольку «у меня и франков даже нет». И, стало быть, единственная возможность познакомить автора с его опубликованными статьями — это прислать их по электронной почте в формате Акробат.

Глава Десятая, в которой Юшкина просят ввести должность Верховного Геральдиста Института геологии

По случаю окончания Матча с Эльзевиром (который, будем считать, окончился со счетом 2:1 в нашу пользу) я обратился к Мише Казачкину с просьбой создать Геральдический Щит, который можно будет приколотить к вратам Эльзевира. Продвинутый Аспирант Миша такой Щит создал (см. рисунок).



Щит выполнен из золота 875-й пробы, а также из платины и палладия. В середине щита вставлена фанерка (или картонка); на эту фанерку (или картонку) кнопками прикрепляются опубликованные в Эльзевире статьи. По мере публикации новых статей, старые можно снимать и приклеивать новые. Внизу щита располагается герб города Сыктывкара.

Теперь дело только за Юшкиным. Ему необходимо издать специальный Указ, утвердив должность ВГИГ — Верховного Геральдиста Института геологии — и назначив на нее аспиранта М. Ю. Казачкина. Для начала можно определить Мише 18-й разряд по ЕТС, а там видно будет...

Acknowledgement

I sincerely thank my very clever and courteous advanced student,

Mike Kazachkin, for his unselfish and obliging help.

ГЕНЕЗИС ЮРСКИХ ГОРЮЧИХ СЛАНЦЕВ: КОНЦЕПЦИЯ, РАЗВИТАЯ В ИНСТИТУТЕ ГЕОЛОГИИ КОМИ ИЦ УРО РАН

В течение ряда лет (1981—2002) в нашем институте были высказаны несколько идей в отношении генезиса юрских горючих сланцев. С учетом данных самых последних лет (работы Бушнева и Бурдельной) становится возможным предложить **НОВУЮ НЕПРОТИВОРЕЧИВУЮ КОНЦЕПЦИЮ**, в основе которой лежит представление о факторах образования черных сланцев вообще, и горючих сланцев — в частности.

Ключевой пункт всей концепции — идея о гумидизации климата в средневожжский век. Это привело к двум следствиям: (а) к заболачиванию плоского побережья верхнеюрского моря, имевшего, по В. В. Романовичу (1981), на территории Коми Республики вид субмеридионального пролива; (б) к периодическому поступлению в прибрежную часть этого мелководного морского бассейна пресных болотных вод, с обилием растворенной в них органики.

Это исходное обстоятельство привело к оптимальному сочетанию трех известных факторов накопления углеродистых осадков (Юдович, Кетрис, 1988, с. 151): (а) биопродуктивности бассейна, (б) соотношения минеральной (терригенной) и органической (аутигенной) седиментации и (в) степени фоссилизации в осадке органического вещества (ОВ) — отмершей биомассы.

1. *Биопродуктивность поверхностных вод увеличилась* за счет удобрения их растворенной терригенной органикой (Юдович, Кетрис, 1988, с. 158). Наличие существенной примеси гумусовой органики в сланцах показала Н. С. Бурдельная в своей диссертации (2005 г.)

2. *Биопродуктивность увеличилась* также вследствие создания стрессовой обстановки — захвата экологических ниш бассейна примитивными видами планктона вследствие опреснения; это известный механизм, выдвинутый С. Г. Неручевым (Неручев, 1982).

3. *Скорость минеральной терригенной седиментации уменьшилась* вследствие заболачивания суши. Поэтому процентное содержание ОВ в осадке увеличивалось как результат ослабленного разбавления ОВ минеральным осадком. Это — известный механизм, разработанный Н. М. Страховым (1939).

4. *Степень фоссилизации ОВ в осадке увеличилась*, потому что опреснение верхних горизонтов водной массы должно было привести к стратификации водного столба, и как следствие — к появлению стагнации, созданию аноксии и даже (периодически) к сероводородному заражению наддонных вод. Более того, как показали Бушнев и Бурдельная (Бушнев, 1999; Бушнев, Бурдельная, 2002), состав сероорганических соединений в юрских горючих сланцах указывает на периодическое проникновение сероводорода даже в низы фотической зоны.

Таким образом, гумидизация климата в средневожжском веке поздней юры явилась необходимым и достаточным условием образования мелководно-морских углеродистых осадков — прекурсов сырьевых горючих сланцев.

Литература

Бушнев Д. А. Основы геохимической интерпретации данных по составу и распределению индивидуальных органических соединений в нефтях и осадочных породах. Сыктывкар, 1999. 48 с.

Бушнев Д. А., Бурдельная Н. С. Геохимическое значение сероорганических компонентов битумоида и керогена // Новые идеи в геологии и геохимии нефти и газа. К созданию общей теории нефтегазоносности недр. М., 2002. С. 89—91.

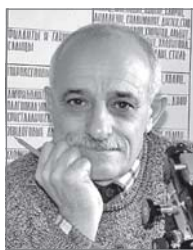
Неручев С. Г. Уран и жизнь в истории Земли. Л.: Недра, 1982. 208 с.

Романовичев В. Биостратиграфические особенности мезозойских отложений Северо-Востока европейской части СССР. Сыктывкар: Коми фил. АН СССР, 1981. 43 с. (Препр. сер. «Науч. докл.». Вып. 67).

Страхов Н. М. Доманиковская фация Южного Урала. М.: АН СССР, 1939. 122 с.

Юдович Я. Э., Кетрис М. П. Геохимия черных сланцев. Л.: Наука, 1988. 272 с.

ПЕТРОГРАФИЧЕСКИЕ ЭТЮДЫ



Д. г.-м. н.
Я. Э. Юдович



К. г.-м. н.
Н. Ю. Никулова

В течение многих лет первый автор по возвращении с полевых работ унылыми осенними месяцами просиживал за микроскопом, описывая шлифы минувшего полевого сезона. Делалось это с целью диагноза горной породы, потому что, как прекрасно ведомо всякому геологу, *полевые определения по большому счету ничего не стоят* — это не более чем условные клички (кликухи!), которые мы торопливо присваиваем взятому образцу, и бежим дальше (потому что в маршруте всегда приходится бежать, а размышлять некогда). В поле нам ничего не стоит назвать песчаник риолитом (если он красный, с полевым шпатом и сливной) или диабазом (если он зеленый зернистый и тяжелый) или, наоборот, окрестить кондовый риолит — кварцитом и т. д.

И хотя наш брат-геолог никогда публично не признается в том, что он в поле 50 % всех пород определил неверно, мы прекрасно знаем*: только шлиф, дополненный всей мощью современной лабораторной техники (в первую очередь химическим и рентгеноструктурным анализами), позволяет дать горной породе ее Истинное Имя.

Однако при таком подходе к Ее Величеству петрографии, она постепенно превратилась в жалкую служанку-золушку. Старомодная гранд-дама *Петрография* исчезла — отовсюду изгнанная новомодной *Петрологией* в мини-юбчонке. В самом деле, много ли в современных работах *петрографических описаний* горных пород — того, чем блистала петрография в эпоху Розенбуша, Федорова, Левинсона-Лессинга, Лодочникова и Заварицкого, когда художественные описания шлифов были ярче и увлекательнее иного детектива! Эти описания исчезли, напрочь вытесненные прозаическим диагнозом, табличкой процентного состава породообразующих оксидов да набором стандартизованных геохимических графиков**. Только кучка энтузиастов (Юрий Войтеховский в Апатитах и несколько его единомышленников) еще пытается как-то осмыслить *само понятие горной породы*, ее диагноза и описания, но большинству исследователей эта проблема не только чужда, но и проблемы как таковой они здесь не видят***.

Между тем... Между тем в сотнях черновых (не доходящих до публики) страниц, ежегодно заполняемых нашими «тупыми» петрографическими описаниями, иной раз попадает такое, что представляет не только узкопотребительскую ценность (диагноз-название породы), но и более общий интерес, и, в частности, для Литологии как таковой (поскольку по роду занятий мы все же больше заняты породами осадочными или параметаморфитами [1]). Несколько таких этюдов, объединенных общностью объекта (кварц!), мы рискуем предложить вниманию Благоклонного Читателя.

* Врач пришел к заболевшему коллеге, взял за руку и стал считать пульс. «Брось, приятель, — сказал коллега. — Уж мы-то с тобой знаем, что никакого пульса на самом деле нет!».

** Помнится изумление первого автора после знакомства с блестящей кандидатской диссертацией А. А. Солеовой «Кислые вулканы севера Урала», когда в ней не обнаружилось ни единого (привычного) петрографического описания риолитов! У современных продвинутых петрографов описывать породы под микроскопом считается, очевидно, чем-то неприличным.

*** Сборник статей, составленный Ю. Л. Войтеховским, имеет многозначительное название: «Горная порода: опыты постижения» (Апатиты, 2005). Стало быть, авторы сборника находят *предмет для постижения*.

Этюд № 1:

кварц-минерал, кварцит-порода, кварцевая граувакка?

При описании псаммитов и псефитов, т. е. песчаников и грубообломочных пород (гравелитов, конгломератов, брекчий), литолог всегда указывает соотношение между содержаниями обломков пород и обломков минералов. Это важный генетический признак, ибо если в песчанике (гравелите) много (по В. Д. Шутову — более 25 %) обломков пород, еще не развалившихся на составляющие их зерна-минералы, то мы имеем *граувакку*, а именно породу, характерную для быстро накапливавшихся осадочных формаций — флиша и молассы [2]. И наоборот, преобладание обломков минералов, в особенности кварца — признак неспешной седиментации в платформенных бассейнах, когда исходные породы (субстрат) в источниках сноса в условиях вялого тектонического режима могли глубоко выветриваться и дезинтегрироваться на составляющие их зерна. Такими кварцевыми песчаниками сложены фалаховые формации [2, 3, 6, 7], например тельпосская (обеизская) свита O_1 на севере Урала.

И здесь мы неожиданно сталкиваемся с проблемой кварца, особенно при традиционных описаниях псефитов, которые геологи-съемщики (в частности, воркутинские) в течение многих лет получали из рук милых дам, трудившихся в петрографических лабораториях геолого-съемочных экспедиций или геологических управлений.

Дело в том, что все кварцевые гальки (гравий), сложенные *поликристалльным* кварцем, всегда описывались упомянутыми дамами как *кварцитовые*, обычно с «гетерогранобластовой» структурой. Игнорировалось то, что «гетеро-» означает, как правило, «крупно-, гиганто-» и что такой кварц обладает волнистым угасанием — одним из характернейших признаков *жильного* кварца.

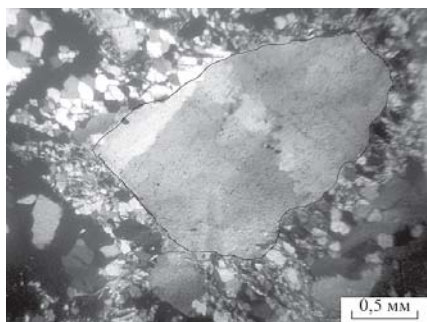
Таким образом, важнейший для геолога вопрос о соотношении в гальках настоящих метасадочных кварцитов-апопсаммитов (которые, насколько можно судить по опыту изучения древних толщ, почти никогда не бывают крупно- и гигантозернистыми) и жильного кварца не только не прояснялся, но петрографов даже, по-видимому, всерьез и не заботил. В самое последнее время появились попытки распознавать генотипы кварца по изотопному составу кислорода (как самого кремнезема, так и содержащихся в нем газовой-жидких включений) [9]. Однако это уже — тонкая геохимия, для петрографа малополезная. С другой стороны, профессионалы-кварцевики, лучше других знающие, что такое жильный кварц, уверенно (без наших «интеллигентских» сомнений!) распознают его в кварцевых гальках тельпосских конгломератов [5, с. 156].

Но это еще не вся проблема. Дело в том, что гравий и галька, сложенные *монокристалльным* кварцем, формально аттестуются как «обломки минералов», противопоставляемые «обломкам горных пород». Но ведь на самом деле это тоже обломки горной породы — кварцевых жил. Просто жильная порода — необычная: не только мономинеральная, но участками и моногигантокристалльная!

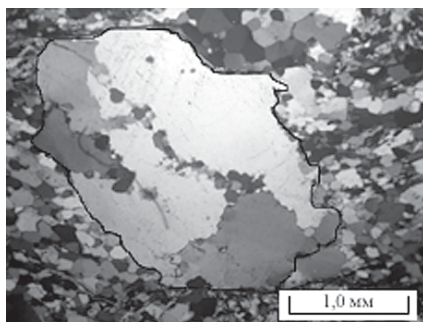
Что же получается, если, к примеру, петрограф дает нам 10 % «обломков пород» (то есть поликристалльных кварцевых пород — кварцитов), 80 % — «обломков минералов» (среди которых 50 % может приходиться на гигантокристаллический монокристалльный жильный кварц) и 10 % цемента? А получается то, что такую породу мы вынуждены аттестовать как монокварцевый гравелит (или песчаник). Тогда как на самом деле в ней 60 % обломков кварцевых пород — и, следовательно, порода должна аттестоваться как *кварцевая граувакка*! Как бы странно и нелепо ни выглядел этот термин (ибо «исконные» германские граувакки были полимиктовыми песчаниками с обилием обломков основных пород и глинистого матрикса).

Наконец, совсем неинформативным для псефитов представляется традиционное разделение породы на «кластический материал» и «цемент». При таком разделении *объединяются* обломки в гальках (гравии) и в заполняющем пространстве между ними слюдисто-зернистом матриксе. Между тем их надлежит описывать отдельно, потому что это разные по генезису и по составу образования. И тогда надо описывать по меньшей мере два вида «цемента» — например, регенерационный кварцевый цемент в гальках настоящих кварцитов и поровый кварц-серицитовый цемент в заполняющем песчаном или алевроитовом матриксе.

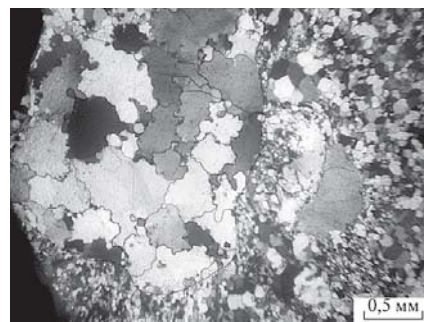
На фотографиях шлифов (1—5) приведено несколько характерных примеров кварцевых галек в псаммитах и псефитах, в которых галька (или гравий) сложены либо монокристалльным, либо поликристалльным кварцем.



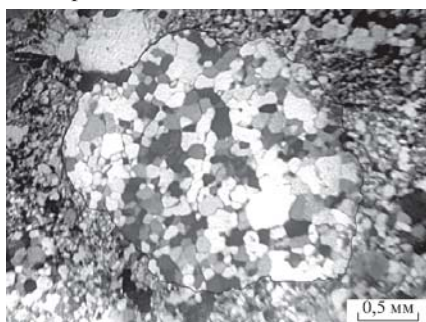
Фот. 1. Гравийное зерно монокристалльного крупнокристаллического жильного кварца в гравелитистом песчанике (O₁ tr). Обр. 2/3, хр. Малдынырд, Приполярный Урал



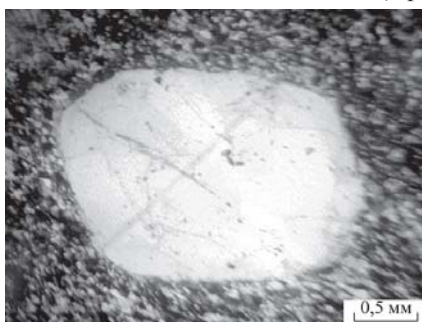
Фот. 2. Гравийное зерно поликристалльного жильного кварца в гравелитистом песчанике (O₁ tr). Обр. 218—83.0, скв. 218, хр. Малдынырд



Фот. 3. Гравийное зерно «кварцита», сложенного неравномерно-зернистым кварцем с извилистыми границами зерен в гравелите (O₁ tr). Обр. 223—65.4, скв. 223, хр. Малдынырд



Фот. 4. Гравийное зерно «микрокварцита» в гравелитистом песчанике (O₁ tr). Обр. 1/5, хр. Малдынырд



Фот. 5. Порфировидный вкрапленник кварца в гальке микрофельзита. Обр. 218—161.3, скв. 218, хр. Малдынырд

Этюд № 2: может ли жильный кварц быть мелкозернистым?

Человеку, далекому от наших проблем, такой вопрос может показаться надуманным: отчего бы жильному кварцу не быть каким угодно по зернистости? Однако специалисты-кварцевики, в течение десятилетий изучающие на Приполярном Урале кварцевые жилы на предмет их хрусталеносности, знают, что **в огромном большинстве случаев жильный кварц — это кварц крупно- и гигантозернистый**. И это вполне понятно, так как промышленные кварцевые жилы формировались в обстановке растяжения, когда кварц спокойно кристаллизовался в открытых полостях трещин из горячих кремнекислых растворов. И поэтому, подвизаясь в отряде М. Б. Тарбаева в 1992—1994 гг., первый автор с немалым удивлением слушал его настойчивую «агитацию» в пользу существования мелкозернистых кварцевых жил! Между тем агитировал Миша не какого-то юного студента, а «самого Карпыча» — С. К. Кузнецова, крупнейшего специалиста, всю жизнь изучающего на Приполярном Урале жильный кварц и горный хрусталь [5]. Разумеется, кварцевики давно знали и детально описывали жилы мелкозернистого кварца, но эти образования как будто были характерны только для самых древних и наиболее метаморфизованных толщ Няртинского комплекса [5, с. 112]. В существование таких жил в более высоких горизонтах разреза верилось с трудом. Поэтому Карпыч выслушивал Мишу терпеливо, но с некоторым недоверием, пока сам воочию не убедился, что жилы, сложенные мелкозернистым кварцем, довольно многочисленны и здесь — в частности, в низах тельпосской свиты или в подстилающей ее алькесвожской толще (Є₃—O_{1al}) В. С. Озерова [11]. Тем не менее, как можно видеть из монографии С. К. Кузнецова [5], проблема диагноза все-таки существует, поскольку мелкозернистый кварц является *полигенным*, т. е. может быть отнюдь не только жильным.

Ну хорошо — в конце концов, это проблемы специалистов-кварцевиков. А нам-то, занятым литологией и геохимией, не все ли равно, есть мелкозернистые кварцевые жилы или нет. Как недоуменно заметил Гамлет про своего приятеля-актера: «Что он — Гекубе, что ему — Гекуба?».

Оказывается, эта «Гекуба» касается нас самым непосредственным образом. Дело в том, что, как мы отметили выше, гальки мелкозернистых кварцевых пород в псефитах (например, в тельпосских или алькесвожских конгломератах) петрографы, как правило, описывают именно как «кварциты», *понимая под этим метаморфическую кварцевую породу по субстрату бывших кварцевых пес-*

чаников. Ведь корифей «кварцевой петрографии» И. М. Симанович прямо пишет, что «*в кварцитах полностью отсутствуют не только минеральные и структурные реликты, свидетельствующие об их обломочном происхождении, но также и реликты предыдущих стадий (диагенеза и эпигенеза) их постседиментационного преобразования*» [8, с. 111]. Но если понимать термин «кварцит» как «метапсаммит», то гальки мелкозернистых «кварцитов» в основании палеозойских толщ на Приполярном Урале могут происходить из очень немногих источников, поскольку кварцитсодержащих толщ в огромном рифейском разрезе — раз-два и обчелся [1]. Это *маньхобеинская* и *щекуринская* свиты (условно нижнерифейские), да знаменитая *хобеинская* свита (условно верхнерифейская)*. И это — всё. Можно, конечно, придумать кварциты более древние — карельские (няртинские, они же — николай-шорские) или даже архейские, но в нашем регионе таких никто не видел, так что гадать о них не стоит — это непродуктивно.

Но... если не так, если гальки мелкозернистых «кварцитов» на самом деле тоже являются жильным кварцем?! Тогда геологическую историю псефитов придется рисовать совершенно иначе: никакого размыва кварцитов-метапсаммитов не было, а размывались такие толщи, в которых было особенно много кварцевых жил — например, сланцевая *пуйвинская* свита среднего рифея, да и вообще какая угодно толща с кварцевыми жилами!

Почувствуйте разницу ... Одно дело — амбициозно заявить: вот я различаю в шлифах гальку аж маньхобеинских кварцитов! И совсем другое дело — скромно отметить, что в изучаемых нами псефитах доминирует галька жильного кварца (как обычного, гигантокристаллического, так и более редкого — мелкозернистого), которая, вообще говоря, могла взяться откуда угодно...

Этюд № 3: кварцевые прожилки — взгляд с пристрастием

Осознав важность альтернативы — «кварцит-метапсаммит *или* мелкозернистый жильный кварц?», мы по-новому стали присматриваться к многочисленным *кварцевым прожилкам* в наших шлифах, обращая особое внимание на *мелкозернистые* прожилки. И с удивлением установили, что Миша Тарбаев был даже более прав, чем он сам мог бы о том подумать, ибо *таких* прожилков обнаружилась тьма-тьмушая, в самых разных сланцевых толщах.

Но прежде всего пришлось, как это ни странно, научиться распознавать сами эти прожилки, а именно отличать «прожилки» от «прослоев». Разумеется, если прожилки секут слойчатость-сланцеватость, то никакой проблемы диагноза нет. Но в сланцевых толщах большинство поздних прожилков — *согласные*, и если они мелкозернистые, то по первому взгляду их легко принять за седиментогенные слойки-прослои. Так оно и происходило: воркутинские петрографини проявляли стойкую тенденцию *не узнавать согласных прожилков в шлифах* и все их чохом относить к седиментационным «прослоям». Так и писали: мол, в данном шлифе «*слойки слюдистого сланца с микролепидобластовой структурой чередуются со слоями мелкозернистого кварцита с торцовой или гранобластовой структурой*».

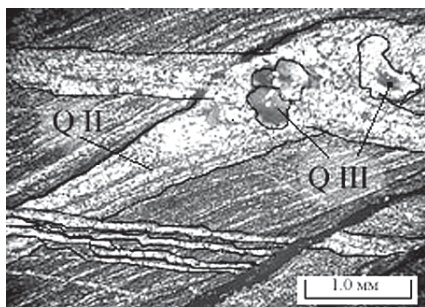
Наши наблюдения над прожилками копились много лет, но решающий прорыв был сделан только в прошлом (2004) году, когда удалось вдоволь насмотреться на черносланцевую толщу, обнаженную в среднем течении р. Ельма — на протяжении около 15 км вниз от устья руч. Чум**. Толща внешне очень похожа на пуйвинскую свиту (R_2pv), хотя закартирована как мороинская свита (R_2mr), чему, однако, мешает отсутствие в ней карбонатов и базитовых туфов, столь характерных для мороинской толщи [1].

В десятках обнажений по пр. берегу Ельмы выходят весьма однообразные *сланцы-ритмиты*, представляющие собою тонкое чередование темных сланцевых (1—3—5 мм) и светлых алевролитовых (0.5—1—2 мм) слойков. Вдобавок эти в целом темные породы-«сэндвичи», сложно построенные и сами по себе, насыщены массой белых согласных кварцевых (и реже карбонатно-кварцевых) прожилков, местами составляющих не менее 20—30 % по объему.

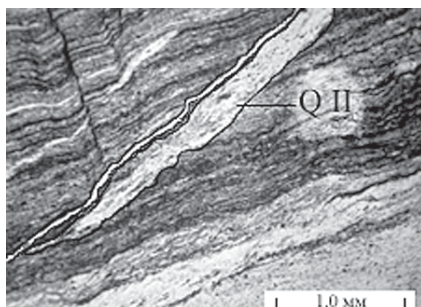
Ниже приведены фотографии шлифов (6—8), показывающие структуру ритмитов (чередование сланцевых и алевролитовых слойков), насыщенных обильными согласными прожилками позднего кварца: микрозернистого (кварц-II) и среднезернистого (кварц-III).

* Есть еще небольшая, так называемая *ошизская*, кварцитовая толща в самых низах пуйвинской свиты; но ничто не мешает рассматривать ее просто как верхи щекуринской свиты.

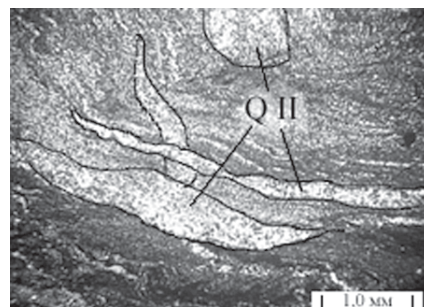
** Как в украинской сказке про казака, который лез по лестнице на небо: «**Лезет, лезет, лезет... аж опоганело!**». Аналогичное чувство возникало и у нас при просмотре десятков шлифов этих ритмитов...



Фот. 6. Ритмит. Гломеровые скопления зерен кварца-III на пересечении трещин, выполненных кварцем-II. Обр. Ел 16/80, с анализатором. (Здесь и далее индекс Ел означает — р. Ельма, левый приток Верхней Печоры)



Фот. 7. Секущий прожилок кварца-II в ритмите. Обр. Ел 14/56, без анализатора



Фот. 8. Линзовидные прожилки микрозернистого кварца-II в матрице микрокристаллического пигментированного алевролита. Внизу — слоек сланца с обильным хлоритом-II. Обр. Ел 15/67, с анализатором

Под микроскопом выясняется, что в дополнение к *макроритмичности* оба элемента ритмов имеют еще *микроритмичность*, создаваемую тонкими (ните- и шнуровидными) полосками-сегрегациями темного пигмента. В составе пигмента нам полностью разобраться не удалось, но скорее всего это смесь органического вещества (ОВ) и лейкоксена.

Темные сланцевые слойки имеют микрочешуйчатую структуру и сложены агрегатом дисперсно пигментированного грязно-зеленого фенгита и хлорита-I, на фоне которого разбросаны крошечные комочки-выделения землистого эпидота и местами чуть более крупные листочки чистого зеленого хлорита-II. Весьма часто сланцевые слойки собраны в эффектные плейки-микроскладочки, в пределах которых слойки резко изменяются в мощности, образуя раздувы и пережимы.

Светлые алевролитовые слойки сложены кварцитовидным микрозернистым полевошпат-кварцевым агрегатом обычно с конформной структурой, также содержащим дисперсный пигмент (но в гораздо меньшем количестве, чем в сланцах). Слойки содержат поровый хлорит-серицитовый цемент, количество которого не превышает 10—15 %, причем часто этот первично-глинистый материал ориентирован по сланцеватости, как и в соседних сланцевых слойках.

В отличие от сланцевых, седиментогенные микрокварцитовые слойки ровные, не сплюснутые и по своей форме ничем не отличаются от прожилков кварца-II. Как же их различить? Например, А. А. Кораго и А. В. Козлов уже сталкивались с этой проблемой и отмечали, что «... *при образовании в результате пререкристаллизации существенно кварцевых пород, в агрегатах* (речь идет о полигональных неструктурированных кварцевых агрегатах, т. е. прожилках) *часто не выявляются признаки, указывающие на способ их возникновения*» [4, с. 64].

Однако при некотором навыке отличить вторичные прожилки от седиментогенных прослоев не так уж сложно. От первичного кварца-I алевролитовых («микрокварцитовых») полосок-слоек этот прожилковый кварц-II отличается:

- (а) торцовой структурой и в целом более крупным зерном — структура, как правило, **мелко-**, а не **микрозернистая**;
- (б) тесной ассоциацией с более крупными (чем в алевролитовых слойках) листочками чистого зеленого хлорита-II;
- (в) чистотой — отсутствием дисперсного пигмента; последний, очевидно сброшенный из алевролитовой первичной ткани при ее перекристаллизации, сегрегируется около хлорита-II;
- (г) частым присутствием участков (пятен) более крупного «давленного» заведомо жильного кварца-III, то есть кварцевых зерен с волнистым погасанием.

Этюд № 4: что такое окварцевание?

Равнодушному профессионалу-петрографу написать, что «порода окварцована» легче легкого. Достаточно отметить в ней один-два кварцевых прожилка — вот вам и «окварцевание». Однако мы знаем, что очень многие прожилки являются «альпийскими» — в них просто переоткладываются (т. е. сначала растворяются, а потом вновь кристаллизуются) минералы из вмещающей породы. Между тем слово «окварцевание» как бы предполагает некий *привнос кварца* в породу.

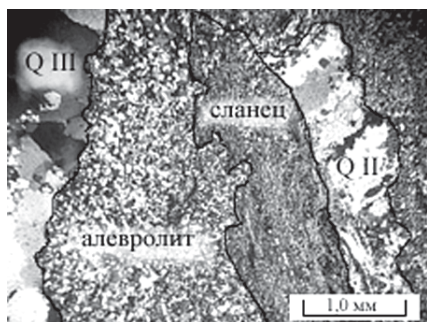
Поэтому мы бы предложили называть «окварцеванием» только такой процесс, где в породе появляется поздняя генерация кварцевых зерен (кварц-II) в результате привноса кремнезема извне. Известно, что процессы привноса и выноса — чаще всего суть процессы метасоматические. Поэтому отнюдь не обязательно процесс окварцевания должен непременно заканчиваться формированием кварцевых прожилков; вполне допустимо, что он может не доходить до конца и проявляться лишь в появлении зерен кварца-II в матрице зерен кварца-I. Ведь далеко не случайно, что прожилки мелкозернистого кварца-II в ритмитах тесно ассоциируются именно с алевролитовыми слоями, а не со сланцевыми! Это ясно указывает на то, что они и образуются по субстрату алевролитов, путем метасоматической перекристаллизации относительно более пористых алевролитовых слоев, экранированных непроницаемыми для флюида слоями сланца. Заметим, что этот процесс был в деталях описан С. К. Кузнецовым в его монографии [5, с. 169]. Посмотрим на фот. 9, где показана микроструктура кварцевой жилки в ритмитах, из обнажения по правому берегу Ельмы в 2.8—2.9 км ниже устья руч. Чум.

Здесь в шлифе прекрасно видны процессы метасоматического «окварцевания» — в участках, непосредственно примыкающих к полю крупнозернистого заведомо жильного «давленного» кварца-III видимой мощностью 2 см. Эти участки-полосы имеют мощность до 3—4 мм и представлены двумя структурно-вещественными разновидностями:

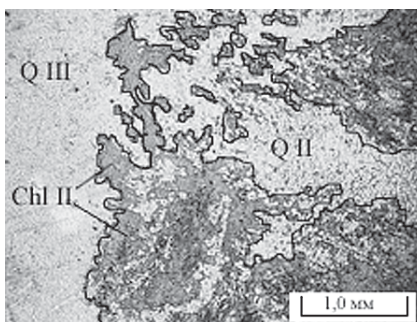
(а) участками полного окварцевания: равномерно-зернистой, торцово-полигональной тканью чистого кварца-II, без пигмента, в которой рассеяны мелкие листочки бледно-зеленого хлорита-II;

(б) участками частичного окварцевания, имеющими вид темных реликтовых полос и полей полевошпатового мелкозернистого микрокварцита с обилием пигмента в окружении чистых полей жильного кварца-III, включающего скопления сегрегированного пигмента в ассоциации с фенгитом и хлоритом-II. В этих темных реликтовых полях хаотически распределены вкрапления мелкозернистого чистого кварца-II.

Процесс далеко зашедшего окварцевания можно видеть на фот. 10.



Фот. 9. Микроструктура кварцевой жилки в ритмите. Видны реликтовые поля пигментированного, в разной степени окварцованного алевролита. Слева прожилок крупнозернистого кварца-III, в центре — реликт слоя серицит-хлоритового сланца. Обр. Ел 13/45, с анализатором



Фот. 10. Справа — поле мелкозернистого кварца-II с листочками хлорита-II, слева — прожилок среднезернистого кварца-III. Обр. Ел 14/53, без анализатора

Здесь от первичного субстрата не осталось почти ничего. Это хаотически перемятая ткань, бывшая некогда микрослоистой, а ныне представляющая соседствующие поля:

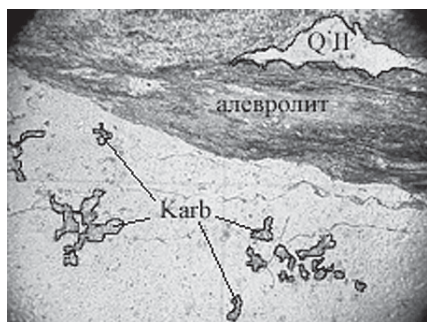
(а) измененного микрокварцита с сегрегированным пигментом, в зернах размером до 0.05 мм;
(б) реликтовые хлорит-слюдистые пигментированные полосы, но сильно окварцованные;
(в) поля и прожилки хлорита-II шириной до 1 мм и длиной до нескольких миллиметров;
(г) поля мелкозернистого жильного кварца-II с обильными включениями пигмента, хлорита-II и серицита;

(д) поля среднезернистого давленного кварца-III с редкими зернышками пигмента, а также с очень мелкими зернами апатита.

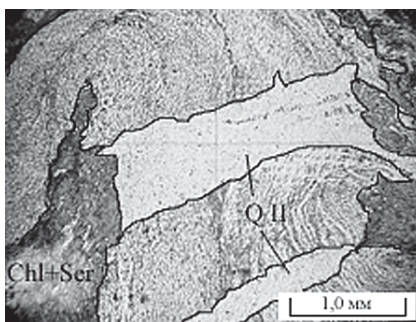
Очевидно, что наряду с формированием средне-, крупно- и гигантозернистых согласных кварцевых прожилков заполнения, действовал и механизм образования метасоматического мелкозернистого кварца-II, предвалявший заполнение крупным кварцем зияющих послойных трещин в сланцевой

толще. По-видимому, метасоматические прожилки кварца-II формировались в условиях сжатия, когда флюид с силой продавливался через систему линейных ослабленных зон — микротрещин скалывания. А более крупнозернистый кварц-III образовался в условиях растяжения — в трещинах отрыва. Падение давления могло сказаться в таком характерном признаке гигантозернистого кварца-III, как обилие в нем газовой-жидких включений [5].

Другие примеры процесса окварцевания приведены на фот. 11 и 12.



Фот. 11. Окварцованный черный алевросланец-ритмит. Вверху — полоса алевролита с линзочками кварца-II, внизу — поле кварца-II с включениями карбоната. Обр. Ел 13/50, без анализатора



Фот. 12. Алевросланец-ритмит с тупыми секущими прожилками кварца-II. Обр. Ел 15/64, без анализатора

Этюд 4:

может ли жильный кварц быть микрозернистым?

Если нам как будто удалось разобраться с мелкозернистым кварцем (вслед за специалистами-кварцевиками мы тоже убедились, что такой жильный кварц вовсе не является редкостью), то вопрос о микрозернистом кварце оказался сложнее. Поначалу кажется, что микрозернистого жильного кварца вообще «не бывает». Встретив в шлифе гальку микрозернистой кварцевой породы, петрограф, как правило, назовет ее «микрокварцитом». А если к нему очень пристанут с вопросом, откуда взялся этот «микрокварцит», спокойно ответит, что это может быть обломок кремнистой породы — силицита.

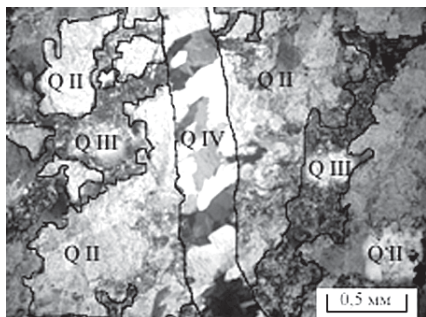
Увы! Стоит нам лишь произнести слово «силицит», как мы ощутим неприятное бремя ответственности... Дело в том, что «силициты» несут ничуть не меньшую генетическую нагрузку, чем граувакки! Силициты не образуются где попало и как попало — это характернейшие члены «геосинклинальных» породных ассоциаций — либо яшм в сочетании со спилитами в «эвгеосинклинальных» толщах, либо фтанитов в сочетании с кремнистыми сланцами и глубоководными известняками в черносланцевых «миогеосинклинальных» толщах [2, 3, 6, 7]. К тому же есть еще совсем иные силициты — диатомиты, трепелы и опоки — специфические платформенные образования (например, верхнемеловые опоки на Русской плите, у нас на севере Урала и в Западной Сибири [11, с. 206]). Так, стоит только петрографу неосторожно предположить, что некая галечка микрокварцита представляет собой обломок силицита, как отважный геолог немедленно воздвигнет горы высотой с Альпы и начнет щедрой рукой засыпать древний бассейн седиментации обломками яшм и фтанитов, а бедному петрографу придется отвечать-отдываться за это безобразие...

Однако иногда петрограф все же может ловко уклониться от ответственности и назвать микрокварцит жильным кварцем! Для этого взглянем на фот. 13.

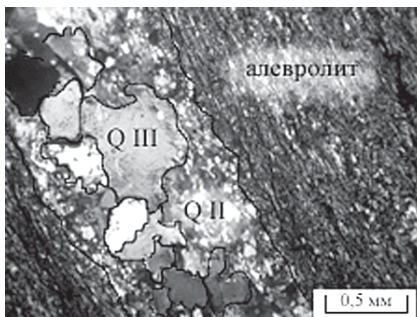
В этом шлифе видна ориентированная крупнозернистая ткань сильно давленного жильного кварца-II, интенсивно пигментированного тонкодисперсной графитовой пылью. Однако здесь интенсивно проявилась **грануляция**: формирование разветвленной единой сетки прожилков, выполненных более поздней генерацией микрозернистого кварца-III с серицитом. Местами прожилки сливаются и образуют поля, в которых плавают реликты бывших крупных зерен кварца, что выдается их одинаковой оптической ориентировкой. Если такой кварц-III при выветривании даст зерна «микрокварцита», то, найдя их в шлифе, мы должны будем аттестовать их как жильные, а вовсе не как обломки силицитов. На все это наложены секущие прожилки

чистого, освобожденного от пигмента кварца-IV с редкими вкраплениями то ли рудного, то ли сегрегированного графита. Этот кварц тоже давленный, *но среднезернистый*, в отличие от основной матрицы.

Другим признаком жильной природы «микрокварцита» может оказаться его *разнозернистость*, на что, кстати сказать, давно указывали специалисты-кварцевики [4, с. 65; 5, с. 44] и что хорошо видно на фот. 14.



Фот. 13. Жильный кварц с графитовой пылью. Руч. Первач, первый лев. приток от устья р. Ельмы. Обр. 03/29, с анализатором



Фот. 14. Черный глинистый алевролит с обилием согласных кварцевых прожилков. Сочетание микрозернистого кварца-II со среднезернистым кварцем-III. Обр. Ел 18/88, с анализатором

Здесь до 40 % площади шлифа занимают согласные прожилки кварца толщиной от 0.5 до 2 мм. Однако они *разнозернистые* — от микрозернистых (кварц-II) до крупных лапчатых зерен кварца-III. Поскольку никаких вторичных минералов, кроме кварца, нет, можно думать, что это был очень низкотемпературный (катагенетический?) процесс.

Итак, хотя достоверных наблюдений у нас еще маловато, можно попытаться сформулировать некоторые критерии диагноза:

(а) если микрокварцит содержит нечто биоморфное, напоминающее остатки радиолярий, спикул губок или панцирей диатомей, то это бесспорный силицит;

(б) если микрокварцит содержит гематитовый или графитистый пигмент, то это скорее всего силицит (яшма или фтанит), на что в свое время указал еще В. Н. Шванов [10, с. 45];

(в) если микрокварцит содержит примесь глинистого вещества в виде заполнения пор или ориентированных прослоечек, то это скорее всего силицит (глинисто-кремнистый сланец), что также отмечалось В. Н. Швановым [там же];

(г) но при отсутствии вышеперечисленного, вдобавок если микрокварцит неоднородно-зернистый с элементами агрегатного погасания и местами в тесной смеси со слюдисто-хлоритовым агрегатом, весь этот материал может иметь жильную природу.

Некоторые выводы

1. Монокристалльные обломки крупно- и гигантозернистого жильного кварца в псефитах или псаммитах должны считаться не «обломками минерала», а «обломками породы», что влечет за собой перекалфикацию многих существенно кварцевых псефитов и псаммитов в кварцевые граувакки.

2. Многие (может быть, большинство) обломки мелкозернистых «кварцитов» в псефитах и псаммитах происходят не от денудации бывших кварцевых параметаморфитов-метапсаммитов, а от разрушения мелкозернистых кварцевых жил.

3. В сланцевых толщах, сложенных тонкослоистыми алевросланцами-ритмитами, присутствует значительное количество жильного кварца в форме согласных кварцевых прожилков. Предложены простые критерии отличия таких прожилков от алевролитовых слойков — членов седиментационных ритмов.

4. Жильную природу могут иметь даже обломки микрокварцитов, которые обычно принято трактовать как обломки силицитов.

Литература

1. Геохимия древних толщ севера Урала / Отв. ред. академик Н. П. Юшкин. — Ред.-сост. Я. Э. Юдович и М. П. Кетрис. Сыктывкар: Геопринт, 2002. 333 с. 2. *Елисеев А. И.* Сравнительный формационный анализ ограничений платформ в палеозое. Сыктывкар: Коми фил. АН СССР, 1982. 56 с. (Науч. докл./Коми фил АН СССР. Вып. 78). 3. *Елисеев А. И.* Формации зон ограничения северо-востока Европейской платформы. Л.: Наука, 1978. 192 с. 4. *Кораго А. А., Козлов А. В.* Текстуры и структуры жильного кварца хрустальных областей. Л.: Недра, 1988. 159 с. 5. *Кузнецов С. К.* Жильный кварц Приполярного Урала. СПб: Наука, 1998. 204 с. 6. *Пучков В. Н.* Батитальные комплексы пассивных окраин геосинклинальных областей. М.: Наука, 1979. 260 с. 7. *Пучков В. Н.* Палеогеодинамика Южного и Среднего Урала. Уфа: Даурия, 2000. 146 с. 8. *Симанович И. М.* Кварц песчаных пород. М.: Наука, 1978. 153 с. (Тр. ГИН АН СССР. Вып. 314). 9. *Сынгаевский Е. Д.* Генетическая информативность кварца и его включений по данным изотопного состава // Кварц. Кремнезем: Материалы Междунар. семин. Сыктывкар: Геопринт, 2004. С. 80—81. 10. *Шванов В. Н.* Петрография песчаных пород (компонентный состав, систематика и описание минеральных видов). Л.: Недра. 1987. 269 с. 11. *Юдович Я. Э., Ефанова Л. И., Швецова И. В., Козырева И. В., Котельникова Е. А.* Зона межформационного контакта в каре оз. Грубепендиты. Сыктывкар: Геопринт, 1998. 96 с. 12. *Юдович Я. Э., Кетрис М. П.* Основы литохимии. СПб: Наука, 2000. 479 с.

ПОЧЕМУ СИЛУРИЙСКИЕ ДОЛОМИТЫ НА ИЛЫЧЕ ПАХНУТ СЕРОВОДОРОДОМ

Еще первые исследователи Печорского Урала обратили внимание на темные, иногда совершенно черные силурийские доломиты, которые при ударе молотком издавали резкий запах сероводорода.

Самая знаменитая исследовательница Печорского Урала, Вера Александровна Варсанофьева, во-первых, определила возраст этих доломитов как нижнесилурийский (лландовери—нижний венлок)¹, а во-вторых, отнесла их к выделенным ею «восточным фациям» нижнего силура, развитым на Шугоре, Подчереме и верхнем Илыче до района Шантым-Прилука включительно (рис. 1).

Южнее, на Малой Печоре и ее притоке Унье, эти примечательные отложения уже не встречаются. В. А. Варсанофьева неоднократно подчеркивала *региональное* распространение данного литотипа (см., например, [1, с. 78]). Это очень важное обстоятельство, ибо оно сразу отменяет все попытки объяснить присутствие сероводорода какими-то частными локальными причинами. Очевидно, запах — такая же неотъемлемая черта данных пород, как и их темная окраска.

К этому надо добавить еще два их признака: обилие остатков разнообразной морской фауны обычно плохой сохранности и весьма характерное брекчирование в зонах тектонических нарушений, которое привело к формированию красивых поделочных камней (на барахатно-черном мелкокристаллическом фоне доломита-1 эффектно выделяются причудливые снежно-белые прожилки крупнокристаллического доломита-2). Особенно много таких доломитов на илычском полиметаллическом проявлении Шантым-Прилук, где «рудоподготовительные» процессы тектонического дробления проявились особо интенсивно (рис. 2).

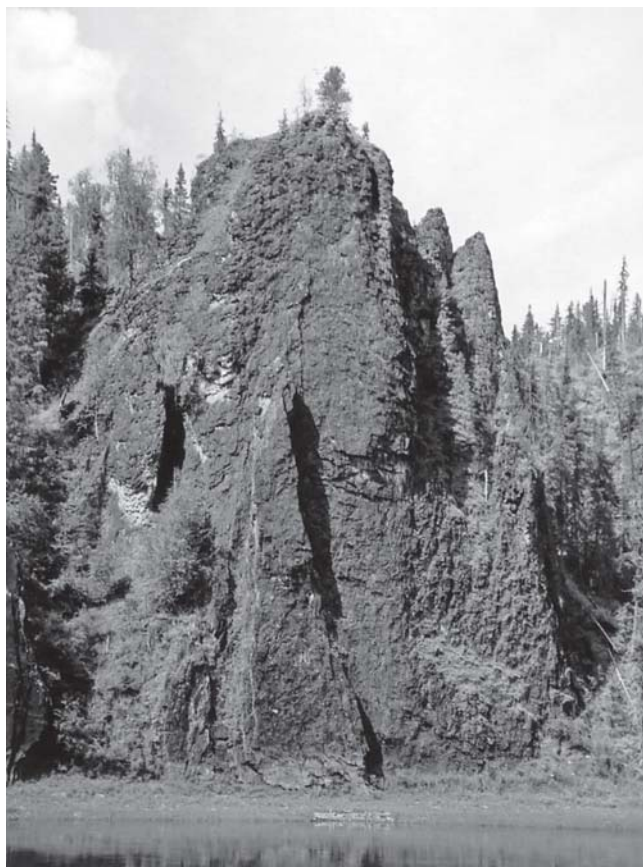


Рис. 1. Скала черных доломитов лландовери «Татарское Вичко» на правом берегу Илыча в районе полиметаллического проявления Шантым-Прилук. Фото П. Мянника, 2003 г.

В 1967—1972 гг. в серии сделанных нами субширотных пересечений западного склона Печорского Урала черные доломиты впервые получили и геохимическую характеристику. Однако ничего геохимически необычного в породах не оказалось [6]. По данным анализов 16 сборных проб, составленных из 312 образцов, доломиты имели вполне обыденный средний состав, %: н. о. (нерастворимый остаток, 1.89 % HCl) — 6.6, CO₂ — 40.80, CaO — 26.11, MgO — 20.72, MnO — 0.01, FeO — 0.15, P₂O₅ — 0.02, R₂O₃ — 0.44. Впрочем, нормативный пересчет как будто показывает, что этот состав избыточно магнезиален — кроме доломита, в породе может присутствовать до 5 % магнезита. Однако этот любопытный побочный результат (полученный «на кончике пера») минералогически не проверялся и сейчас обсуждаться не будет.

Решительно ничего интересного не оказалось и в убогих средних содержаниях характерных элементов-примесей; по данным анализов 19 сборных проб, составленных из 357 образцов, при среднем выходе н. о. 5.7 % средние содержания элементов-примесей составили, г/т: Sr — 110, Ba — 50, F — 200, Ti — 100, Cr — 21, As — 5.7, U,

¹ В настоящее время доказано, что часть черных доломитов относится и к верхнему ордовика, а не только к нижнему силуру.

Th — следы, т. е. не более 0.5—1 г/т. Это обычные, фоновые содержания элементов для палеозойских доломитовых пород данного региона.

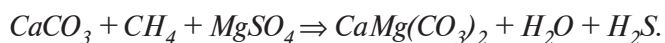
Столь же обескураживающей была и органогеохимическая характеристика черных доломитов. Несмотря на их «многообещающий» черный цвет, анализы показали, что содержание $C_{орг}$ оказалось в них просто жалким — в среднем всего 0.02—0.03 %, содержание хлороформенного битумоида (ХБ) — в среднем от 1.5 г/т (на Илыче) до 9 г/т (на Шугоре), а битумоидный коэффициент $\beta_{ХБ}$ — от 3.2 % на Шугоре до ничтожной величины (менее 0.8 %) на Илыче. Это означало, что если эти породы и были некогда битуминозными, то давно утратили свои миграционные битумоиды в процессах интенсивного катагенеза [5]. Об этом свидетельствуют их тотальная перекристаллизация и наличие большого количества эпигенетического, переотложенного карбонатного материала, полностью очищенного даже от следов сильно углефицированного органического вещества. Как же образовались эти доломиты, и откуда в них взялся сероводород?

Прежде всего надо отбросить идею об эвапоритовой (седиментационной) природе черных доломитов. Против этого свидетельствует отмеченное всеми геологами присутствие в них изобильных остатков стеногалинной морской фауны. Следовательно, ни о каких солеродных бассейнах в раннем силуре на данной территории не может быть и речи. Очевидно, что первичные карбонатные осадки были известковые и лишь впоследствии подверглись эпигенетической доломитизации — скорее всего в катагенезе. Появление сероводорода в этих осадках, по-видимому, также связано с эпигенезом. Здесь напрашиваются две генетические схемы, которые можно назвать «схемой Вернадского» и «схемой Конторовича».

В. И. Вернадский еще в 1917 г. опубликовал статью о сероводороде в известняках и доломитах, из которой видно, что он не только был знаком с нашими уральскими образцами, но и впервые аналитически определил в них содержание H_2S [2], чего никто из геологов последующих поколений повторить не удосужился. Вернадский полагал, что сероводород есть продукт сульфатредукции, а в качестве источника сульфата он рассматривал гипс. Поскольку, как сказано выше, никаких эвапоритов в нашем силуре нет, то эта идея нам показалась невероятной, и мы обошлись с нею весьма неласково, заключив, что «сульфатов в этих породах нет, и объяснение В. И. Вернадского здесь не подходит» [6, с. 66].

Спустя полвека, А. Э. Конторович впервые показал, что H_2S обязательно должен присутствовать в газах — продуктах катагенетического превращения высокосернистого «сапропелевого» (аквагенного, как он его назвал, в отличие от гумусового — террагенного) органического вещества. Идея Конторовича нам очень понравилась; мы отнеслись к ней несравненно более благосклонно и решили, что «постоянная зараженность силурийских толщ H_2S может указывать на высокое первичное содержание ОВ в осадках» [6, с. 66]. По правде говоря, особых оснований для такого предположения не было... но, впрочем, не было и запрета, и мы написали: «Органическое вещество в черных доломитах содержится в форме мельчайших частичек углистой природы. Очень возможно, что первичное содержание ОВ в этих породах было в 2—3 раза более высоким» [там же].

Однако существует и третий возможный механизм образования сероводорода, в котором можно обойтись без биогенной серы, обратившись к сульфатредукции, но только не твердого, а жидкого сульфата. В 1972 г. мною была высказана другая догадка о происхождении сероводорода [7, с. 95]: «... Постоянная ассоциация сероводорода с доломитовыми породами (силур, верхний девон) наводит на мысль, что доломит и сероводород связаны парагенетически. Не исключено, что оба они являются сопряженными продуктами сульфатредукции:



С термодинамической стороны протекание этого процесса возможно: суммарное изменение величин свободной энергии ΔF равно 30 ккал... Косвенным доводом в пользу указанного процесса слу-

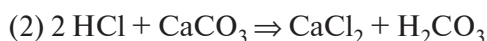


Рис. 2. Музейный штупф (№ 553/244) брекчированных доломитов с Шантым-Прилука на Илыче. Фото С. И. Плосковой

жат исключительно низкие содержания органического углерода в доломитовых породах силура и девона...». И хотя здесь не сказано о фазовом состоянии сульфата магния, по смыслу можно догадаться, что имелась в виду, конечно, водная фаза, т. е. растворенный сульфат.

Итак, всё-таки Вернадский — сульфатредукция! Только не надо искать в породах гипс, а надо лишь вспомнить о существовании в осадочных толщах пластовых вод, наследующих химический состав от морской воды, в которой содержится, как известно, 10 % сульфатов (6.4 % MgSO_4 и 3.6 % CaSO_4). Поэтому в монографии-1981 (представлявшей собою докторскую диссертацию) идея сульфатредукции была сформулирована уже вполне отчетливо: «Поскольку обильная фауна исключает предположение о сероводородном заражении дна силурийского моря, наиболее вероятно, что H_2S в толще силура также вторичен и возник в результате взаимодействия битуминозных веществ или метана с сульфатсодержащими водами. Возникающий при редукции сульфатов углекислый газ должен был привести к интенсивному растворению, выносу и переотложению карбонатов, что и наблюдается» [6, с. 65—66].

Примерно такую же идею еще в 1973 г. сформулировал выдающийся российский гидрогеохимик **Степан Львович Шварцев** (см. рис. 3) в своей замечательной статье [4]. Он обратил внимание на давно известный факт обогащения хлоркальциевых рассолов стронцием и барием, соли которых отчего-то не выпали ранее в осадок (особенно парадоксально отсутствие практически нерастворимого барита!). Из этого следовало, что некогда содержавшийся в пластовых водах сульфат в процессе метаморфизации морской воды претерпел редукцию с участием органического вещества, что, между прочим, привело к сильному обогащению пластовой воды растворенными бикарбонатами:



Примечательной особенностью первой «реакции Шварцева» является образование в метаморфизованной воде HCl . И действительно, это ведь тоже известный факт — pH хлоркальциевых рассолов иногда достигает таких низких значений, как 3.0! А, как видно из второй реакции, раствор должен кроме того насыщаться углекислым газом. И опять-таки наблюдается отличное совпадение теории с действительностью: парциальное давление CO_2 в рассолах Ангаро-Ленского бассейна достигает 1 атм! Это объясняет, отчего Ca, Sr и Ba не выпадают в осадок, — они удерживаются в кислом растворе в форме бикарбонатов.

Что касается сероводорода, то выбор между H_2S «органическим» (из аквагенного ОВ) и «неорганическим» (из растворенного сульфата) мог бы, вероятно, дать изотопный анализ серы. К сожалению, диапазоны значений величины $\delta^{34}\text{S}$ для органической ($S_{\text{орг}}$) и сульфидной серы ($S_{\text{сульфид}}$), как можно судить по литературе, сильно перекрываются. Поэтому более надежным свидетельством сульфатредукции с участием ОВ представляется изотопный состав карбонатного углерода: в результате добавок обогащенного легким изотопом ^{12}C «органогенного» HCO_3^- в поровую воду суммарная величина изотопного уплотнения $\delta^{13}\text{C}_{\text{карб}}$ в доломитах должна получиться пониженной. В частности, если агентом сульфатредукции послужил именно метан (как записано в приведенной выше реакции [7]), то следует ожидать заметного понижения величины $\delta^{13}\text{C}_{\text{карб}}$ — от значений $0 \pm 2\text{‰}$ (PDB), свойственных нормальным седиментогенным карбонатам, до минусовых. Эту идею можно было бы проверить в



Рис. 3. Томск, 29 июня 2005 г. — после блестящей защиты докторской диссертации С. И. Арбузова «Геохимия редких элементов в углях Центральной Сибири». Справа налево: председатель диссертационного совета, проф. **Степан Львович Шварцев**; автор этих строк — один из официальных оппонентов; член совета из Новосибирска, проф. Николай Петрович Запивалов

нашем институте (что технически проще, чем определить генетическую природу серы в составе сероводорода).

Итак, подведем итоги:

1. Давно известный факт присутствия сероводорода в черных нижнесилурийских доломитах на Печорском Урале может трактоваться по-разному, однако наиболее вероятно, что образование H_2S было связано с формированием самих доломитов.

2. Поскольку сами доломиты эпигенетические, для объяснения присутствия в них H_2S также следует привлечь процессы термального эпигенеза (катагенеза), приведшие к тотальной метасоматической доломитизации и глубокой дебитуминизации первично-известковых карбонатных пород.

3. Теоретически в процессах катагенеза H_2S мог бы образоваться как из серы аквагенного органического вещества (по схеме А. Э. Конторовича), так и путем редукции сульфата, растворенного в пластовых водах.

4. По некоторым косвенным соображениям схема сульфатредукции кажется нам более реальной. Данную генетическую альтернативу смог бы, вероятно, разрешить изотопный анализ серы в H_2S и/или карбонатного углерода в доломите.

Сердечно благодарю С. И. Плоскову, Т. М. Безносову и В. Ю. Лукину за предоставление мне иллюстраций к этой заметке.

Литература

1. Варсанюфьева В. А. Геологическое строение территории Печорско-Ыльчского государственного заповедника // Тр. Печорско-Ыльчского гос. заповедника. М.: 1940. Вып. 1. С. 5—214.
2. Вернадский В. И. О сероводороде в известняках и доломитах // Изв. Рос. АН, 1917. № 11. С. 1379—1388.
3. Конторович А. Э. Геохимические методы количественного прогноза нефтегазоносности. М.: Недра, 1976. 249 с. (Тр. СНИИГ-иМС. Вып. 229).
4. Шварцев С. Л. Источники кальция, стронция и бария крепких и сверхкрепких рассолов хлоридно-кальциевого типа (в связи с формированием последних) // Геол. и геофиз., 1973. № 6. С. 23—30.
5. Юдович Я. Э. Геохимия органического вещества в палеозойских отложениях Печорского Урала в связи с прогнозом нефтегазоносности. Сыктывкар, 1975. 43 с. (Научные доклады / Коми фил. АН СССР. Вып. 17).
6. Юдович Я. Э. Региональная геохимия осадочных толщ. Л.: Наука, 1981. 276 с.
7. Юдович Я. Э., Маштаков В. В. Рассеянные газы в карбонатных толщах палеозоя западного склона Северного Урала // Ежегодник-1971 Ин-та геол. Коми фил. АН СССР. Сыктывкар, 1972. С. 95—99.

КАРЕЛЬСКИЙ ИЗОТОПНЫЙ ФЕНОМЕН: НЕРАЗГАДАННАЯ ТАЙНА

В 1989 г. карельские друзья передали мне уникальную коллекцию карбонатов, представляющую полный разрез Карельского комплекса — от его основания, т. е. границы с верхним археем (~2.6 млрд лет), до веписйского надгоризонта в его верхах, т. е. до границы с рифеем (в одних схемах) или с акитканием (в схеме Л. И. Салопа) — 1.9 млрд лет. Всего нами было изучено 31 образец, для 25 из которых **Николаем Владимировичем Сухановым** были в лаборатории нашего института сделаны изотопные анализы — определения величин $\delta^{13}\text{C}_{\text{карб}}$ и $\delta^{18}\text{O}_{\text{карб}}$. Ни я, ни Коля Суханов (ныне прославившийся замечательными раскопками своей родословной!) тогда и думать не могли, какие удивительные следствия будет иметь эта работа.

Сенсационные результаты... и потеря приоритета

Когда я получил и обработал анализы, обнаружилась удивительная картина: резко аномальные составы карбонатного углерода. В «подшунгитовых» строматолитовых карбонатах (доломитах и доломитовых известняках) онежского горизонта верхнего ятулия углерод оказался необыкновенно тяжелым — величина $\delta^{13}\text{C}_{\text{карб}}$ (PDB) была резко сдвинута в область плюсовых значений и достигала фантастической величины +18 ‰! Такое рекордно высокое значение было зафиксировано в образце чистого доломита под номером 2468, по всем другим показателям (MnO , P_2O_5 , нерастворимый остаток) ничем особенно не выделявшимся (см. рисунок).

Однако важен был не только и даже не столько этот мировой рекорд (хотя столь высоких значений в литературе по древним карбонатам еще не публиковалось), сколько тот факт, что ВСЕ СЕМЬ образцов, представлявших «подшунгитовые» карбонаты онежского горизонта, оказались с аномально тяжелым углеродом: от +5.6 до +18.0 ‰, а если отбросить первую цифру (самые верхи онежского горизонта), то получим в среднем +12.8 ‰.

Выше, в шунгитоносной толще заонежского горизонта, по анализам 15 образцов картина получилась совершенно иной, но также резко аномальной: в пяти образцах углерод был утяжелен (от +1.5 до +7.9 ‰), а в десяти — наоборот, облегчен, причем сильно: от -2.0 до -10.8 ‰. Таким образом, здесь изотопный состав $\text{C}_{\text{карб}}$ обнаружил мощную дисперсию с разбросом значений, равным 18.7 ‰!

Понимая всё значение этих данных, я быстро сочинил статью и послал ее в «Доклады АН» — академику А. Л. Яншину. К великому сожалению, Н. П. Юшкин тогда еще не был академиком, и все мы, его сотрудники, были в отношении ДАН «беспризорниками». В былое время, когда был жив **Владимир Иванович Смирнов** (у которого я когда-то учился), я отправлял статьи в ДАН на его имя, и они без проблем выходили. Но к этому времени В. И. умер, и я рискнул обратиться к А. Л. Яншину, с которым ранее никаких дел не имел. Академику, безмерно перегруженному десятком своих разнообразных долж-

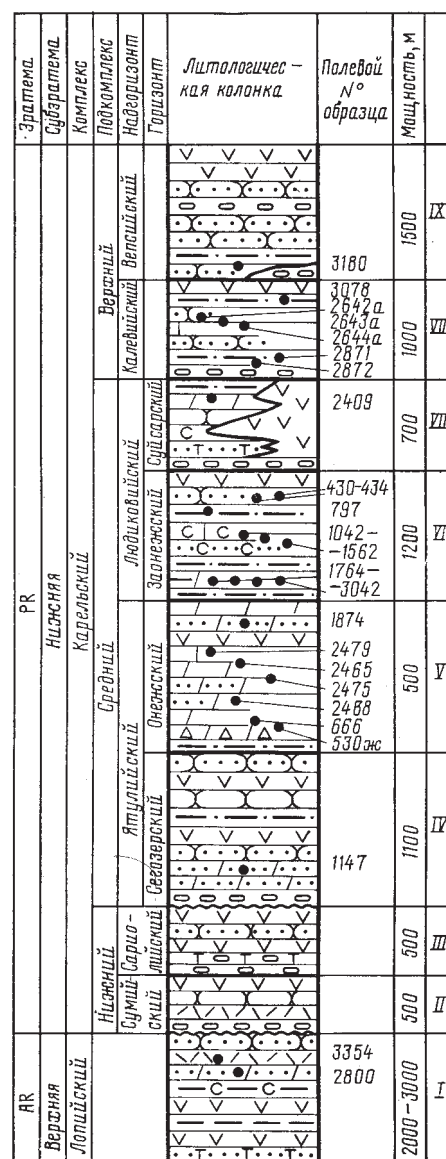


Схема опробования карбонатных пород (и карбонатных цементов терригенных пород) Карельского комплекса [14, с. 973]

ностей, очевидно, было недосуг вчитаться в статью и осознать, что речь идет о крупной научной сенсации. Только через полгода он вернул мне статью, посоветовав послать ее в «Геохимию» (мотив отклонения я сейчас уже и не вспомню — так я был расстроен). Делать нечего, статья была отправлена по новому адресу, пролежала положенное время и была напечатана в № 7 «Геохимии» за 1990 г. Однако, открыв свежий выпуск РЖ «Геология», я понял, что мы потеряли приоритет открытия самого высокого значения $\delta^{13}\text{C}_{\text{карб}}$ — оказывается, американцы нас уже опередили. Их статья была опубликована как раз в тот период, когда наше сообщение покоилось в портфеле акад. А. Л. Яншина...

Предыстория 1: открытие Манфреда Шидловского

Если найденное нами в онежских карбонатах рекордно-высокое значение величины $\delta^{13}\text{C}_{\text{карб}}$ было в самом деле уникальным, то *сам факт того, что в карелидах Земли попадают карбонаты с тяжелым углеродом*, был известен уже 15 лет. В 1975 г. знаменитый германский геохимик Манфред Шидловский, которому, по предложению Н. П. Юшкина, в нашем институте даже посвятили специальную брошюру [10], опубликовал с соавторами мощную статью, посвященную изотопии докембрийских карбонатов [16]. В числе прочего в ней сообщалось об обнаружении изотопно-тяжелого $\text{C}_{\text{карб}}$ в доломитах Ломагунди (Родезия, ныне Зимбабве). По анализам 11 образцов средние значения величины $\delta^{13}\text{C}_{\text{карб}}$ составили $+9.4 \pm 2.0 \text{‰}$, с разбросом значений от $+7.3$ до $+13.4 \text{‰}$. Подивившись этим цифрам, немецкие ученые в том же году расширили коллекцию и, сделав анализы уже не 11, а 67 образцов, получили среднее чуть пониже, но также совершенно аномальное: $+8.2 \pm 2.6 \text{‰}$ [17].

Если в своей первой публикации они об этих цифрах упомянули как бы вскользь, упирая в основном на постоянство средних значений $\delta^{13}\text{C}_{\text{карб}}$ в докембрии и их близость к фанерозойскому среднему (общее среднее по 260 образцам составляло всего лишь $+0.4 \pm 2.7 \text{‰}$), то здесь они уделили открытому феномену более серьезное внимание. Было подчеркнуто, что выходы доломитов Ломагунди простираются на расстояние почти 300 км, и, следовательно, эта формация представляет *уникальную карбонатную провинцию Земли* — с аномально тяжелым углеродом. Рассмотрев возможные причины обнаруженного феномена, они пришли к выводу о том, что утяжеление $\text{C}_{\text{карб}}$ произошло вследствие накопления карбонатных осадков в стагнированном эвапоритовом бассейне — за счет избирательного извлечения из воды легкого углерода в состав органического вещества [17].

Спустя 18 лет к такому же выводу пришли и наши геологи из ВСЕГЕИ (А. М. Ахмедов, В. А. Крупеник) и Института геологии Карельского НЦ (В. В. Макарихин, П. В. Медведев), изучившие большую коллекцию карбонатов этого возрастного интервала, собранную в Карелии и на Кольском полуострове [1]. Особенно убедительным подтверждением «эвапоритовой» модели они сочли зависимость значений $\delta^{13}\text{C}_{\text{карб}}$ от реконструированной ими *фациальной зональности* онежской и заонежской толщ. Там, где у них рисовались более мелководные обстановки типа сабкхи (и где, следовательно, эвапоритовый процесс протекал интенсивнее), фиксировались и наиболее позитивные значения $\delta^{13}\text{C}_{\text{карб}}$ [1, с. 42].

Обобщение-1988

Понимая значимость своего открытия, но будучи заядлым «униформистом», М. Шидловский все же старался подчеркнуть *локальность* утяжеления карбонатного углерода на стратиграфическом уровне Ломагунди: вследствие местной специфики фациальных условий в Африке якобы произошло некое *локальное* отклонение, которое не может смазать величественной общей картины (в духе Вернадского) — неизменности углеродного цикла на Земле по крайней мере 3.5 млрд лет, с момента появления жизни (потом он будет отодвигать эту дату все дальше — вплоть до почти 4 млрд лет [10, с. 10]).

Нас же больше заинтересовал как раз аномальный феномен, а не униформистская гармония. Поэтому в 1988 г. мы обобщили немногие имевшиеся тогда данные по изотопии $\text{C}_{\text{карб}}$ в карбонатах карельского уровня и пришли к выводу о *глобальном распространении* феномена тяжелого $\text{C}_{\text{карб}}$ на карельских кратонах. Оказалось, что ученые в разных концах света сообщали очень похожие данные. Например, тяжелый углерод нашли в карбонатах Балтийского (до $+8.6 \text{‰}$) и Украинского (до

+8.2 ‰) щитов, в Канаде и Индии (до +6 ‰) [13, с. 236]. Согласно последнему по времени обобщению петербургских и карельских геологов, «с учетом дисперсии хронологических данных, обусловленных различными причинами <...> выделяется аномалия изотопно-тяжелого карбонатного углерода в интервале 2.25—2.1 млрд лет» [1, с. 47].

Предыстория 2: облегчение шунгитового углерода

В те годы в нашем институте еще не умели определять изотопный состав органического углерода — $C_{\text{орг}}$. Между тем для построения моделей, способных объяснить феномен тяжелого $C_{\text{карб}}$, необходимо было иметь и данные по углероду органическому, или «восстановленному» — $C_{\text{в}}$, если кому-то слово «органический» не нравится [6]. (На самом деле слово правильное, только не надо отождествлять «органический» с «биогенным» — это отнюдь не одно и то же. Например, в углистых хондритах присутствует $C_{\text{орг}}$, но он — абиогенный!).

Поэтому для выяснения изотопного состава $C_{\text{орг}}$ в шунгитоносной толще пришлось прибегнуть к литературному опросу. Задача облегчалась тем, что такой опрос был уже сделан московским биологом А. А. Иевлевым в 1986 г. [5] и затем нами в 1988 г. [12]. **В этом опросе выяснилось, что на данном стратиграфическом уровне глобально проявилось аномальное облегчение органического углерода!** Так, во фрунзенской серии УКИ значения $\delta^{13}C_{\text{орг}}$ доходили до -39.8 ‰ , в серии Франсвиль в Габоне (~2.1 млрд лет) достигали фантастического значения -45 ‰ [15], в самой шунгитовой толще, по Л. П. Галдобиной (источник данных у нее указан неясно), до -42 ‰ . Добавим к этому, что совсем недавно в докладе петербургских исследователей на II Российском совещании по органической минералогии была приведена картинка, где в подошве заонежской шунгитоносной толщи — в скв. 4191 на гл. 1250 м — зафиксировано значение $\delta^{13}C_{\text{орг}}$ около -40 ‰ [6]. Как еще в 1986 г. заключил А. А. Иевлев, **именно на шунгитовую эпоху приходится самый глубокий минимум значений $\delta^{13}C_{\text{орг}}$ в истории Земли, составляющий в среднем около -40 ‰ .**

Две модели, из которых одна — фантастическая...

Для истолкования наблюдаемых аномалий мы рассматривали в 1990 г. две модели: «резервуарную» и «метановую» [14].

Резервуарная модель

Как известно, в стратисфере фанерозоя средние массы $C_{\text{орг}}$ и $C_{\text{карб}}$ относятся как 0.18:0.82 — это знаменитое «соотношение А. Б. Ронова», установленное им со своим коллективом в результате многолетних кропотливых подсчетов объемов осадочных пород в осадочной оболочке [7]. Именно при таком соотношении масс восстановленного (органического) и окисленного (карбонатного) углерода устойчиво выдерживаются их средние изотопные составы относительно чикагского стандарта PDB: $\delta^{13}C_{\text{карб}} = 0$, $\delta^{13}C_{\text{орг}} = -25\text{ ‰}$. Такое отношение возникает при диспропорционировании изотопов углерода мантийного CO_2 , поступающего в биосферу со средним значением $\delta^{13}C$ около -4.5 ‰ . Живое вещество, как это гениально предвидел Вернадский, при фотосинтезе селективно обогащается легким изотопом ^{12}C , за счет чего в оставшемся в биосферном резервуаре CO_2 накапливается тяжелый изотоп ^{13}C , который затем фиксируется в карбонатах.

Ввиду постоянства изотопного состава первичного органического углерода, определяемого стабильными биохимическими процессами фотосинтеза, всякое изменение соотношения масс $C_{\text{орг}}/C_{\text{карб}}$ обязательно приведет к изменению изотопного состава $C_{\text{карб}}$ (x):

$$CO_2, \delta^{13}C_{\text{карб}} = -4.5\text{ ‰} \begin{cases} \nearrow C_{\text{орг}}, \delta^{13}C = -25\text{ ‰} \\ \searrow C_{\text{карб}}, \delta^{13}C = x\text{ ‰} \end{cases}$$

На этом и основана резервуарная модель. Например, несложный расчет показывает, что для создания наблюдаемого среднего изотопного состава $C_{\text{карб}}$ в доломитах Ломагунди биосферное отношение $C_{\text{орг}}/C_{\text{карб}}$ должно было составлять не 0.18/0.82, а примерно 0.50/0.50, т. е. органическое вещество (ОВ) должно было fossilizироваться примерно в 2.8 раза интенсивнее, чем в фанерозое.

Еще сильнее этот сдвиг должен был быть в онежских слоях, для которых получается отношение $C_{\text{орг}}/C_{\text{карб}} = 0.54/0.46$.

Что ж, прекрасно, — в шунгитовой толще действительно захоронены уникально крупные массы органического углерода. Но где же эти громадные массы фоссилизированного ОВ в *подшунгитовой толще* строматолитовых доломитов? Их там нет! Доломитовая толща содержит необыкновенно тяжёлый углерод, а *комплементарных масс* $C_{\text{орг}}$ здесь нет и в помине!

Поэтому, чтобы применить резервуарную модель и для онежских доломитов, мы должны придумать нечто фантастическое — достойное пера Станислава Лема. *Мы должны допустить, что в дошунгитовую эпоху в онежских бассейнах карбонатной седиментации обитала бессмертная биота, причем в огромном количестве.* То есть биота жила, фотосинтезировала, селективно поглощая положенное количество легкого изотопа ^{12}C ... но не умирала, а лишь плодилась и размножалась, и так продолжалось вплоть до шунгитовой эпохи, когда эта биота почему-то стала в массовом количестве отмирать и фоссилизироваться, формируя огромные запасы шунгитового углерода.

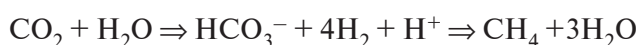
Правда, можно выдвинуть альтернативу: биота-де была и процветала, в положенный срок отмирала, но в аридных обстановках теплых озер после отмирания не фоссилизировалась, а нацело разлагалась, отдавая CO_2 с легким углеродом в гидросферу и атмосферу. Но в таком случае ничто не помешало бы сформироваться и легкому растворенному бикарбонату $\text{H}^{12}\text{CO}_3^-$, **и мы неизбежно наблюдали бы в онежской подшунгитовой толще и карбонаты с легким углеродом — но их здесь нет.**

Казалось бы, сокрушительное возражение против фантастической идеи бессмертия биоты — наличие в стратиффере более древних толщ графитовых гнейсов и сланцев. Выходит, что $C_{\text{орг}}$ фоссилизировался по крайней мере уже за 1 млрд лет до шунгитовой эпохи — даже в раннем архее, не говоря уже о позднем [13, с. 30—36]. А это значит, что биота научилась умирать давным-давно... Однако зададимся вопросом: *какая именно биота?* Ответ известен — прокариотная. Общепринято, что как раз до шунгитовой эпохи в биосфере Земли обитали только прокариоты. Именно в районе нижнего рубежа шунгитовой эпохи, т. е. где-то около границы онежской и ладожской серий по-старому [8]) или ятулия/людиковия по-новому, в биосфере Земли появились эукариоты: «...многие данные свидетельствуют в пользу того, что в среднем мезопротозое¹ произошло событие исключительной важности в эволюции органического мира, которое выразилось в появлении первых эукариотных форм жизни» [8, с. 167].

Метановая модель

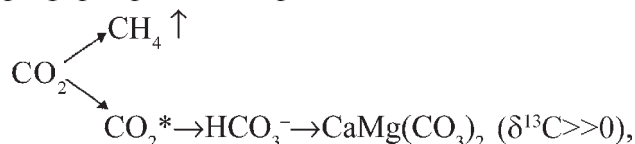
Она выглядит гораздо привлекательнее, потому что способна объяснить не только утяжеление $C_{\text{карб}}$, но и аномальное облегчение $C_{\text{орг}}$. Дело в том, что в резервуарной модели никакое облегчение $C_{\text{орг}}$, большее предельного фотосинтетического (–25 ‰), — объяснить невозможно. Даже в диагенетических конкреционных карбонатах, которые формируются едва ли не полностью за счет CO_2 , генерируемого разлагающимся органическим веществом, значение $\delta^{13}\text{C}_{\text{карб}}$, будучи всегда заметно пониженным, разумеется, никогда не достигает значения –25 ‰. Всякое облегчение $C_{\text{орг}}$, превышающее стабильную среднюю величину $\delta^{13}\text{C}_{\text{орг}}$ зеленых растений-автотрофов, питающихся атмосферным (наземные) или водорастворенным (водные) углекислым газом, требует генерации CO_2 за счет окисления углеводородов, обычно — метана. Именно метан обладает экстремально низким значением величины $\delta^{13}\text{C}$, в среднем –50...–70 ‰. В биохимических экспериментах получали значения –80 ‰ и даже еще более низкие. Поэтому для шунгитоносной толщи резервуарная модель годится только отчасти: она может объяснить утяжеление $C_{\text{карб}}$, но не в состоянии объяснить облегчение $C_{\text{орг}}$, превышающее «фотосинтетическую норму» минус 25 ‰. Однако с этим легко справляется метановая модель.

Генерация метана бактериями-метаногенами, восстанавливающими бикарбонат водородом, происходит по схеме:



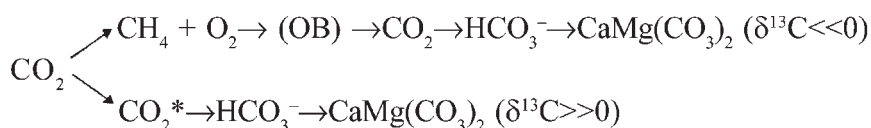
¹ Согласно периодизации Л. И. Салопа, мезопротозой — это то, что принято называть нижним протерозоем. Его стратотип — Карельский комплекс на Балтийском щите, Афебий в Канаде, парастратотип в Ю.Африке в составе серий Витватерсранд + Вентерсдорп + Трансвааль + Матсап, а также коррелятные стратотипы в США, Австралии и Бразилии [8, с. 160—161]. И везде на ладожском (трансваальском) уровне разреза имеется черносланцевая (не обязательно шунгитовая!) толща возрастом 2.0—2.2 млрд лет.

В свою очередь, появление бактериогенного метана ведет к сильному диспропорционированию изотопов углерода при формировании карбонатов:



где звездочкой мы обозначили *остаточный* углекислый газ с изотопно-утяжеленным углеродом.

Вполне вероятно, что в заонежскую «шунгитовую» эпоху, когда на фоне мощного эффузивного и эксплозивного вулканизма быстро накапливались кремнистые, глинистые и карбонатные углеродистые толщи, **в диагенезе создавались строго анаэробные условия, при которых только и была возможна бактериальная генерация метана** [3]. Однако как раз к этому времени в атмосфере Земли появился свободный кислород [13, с. 234]. Это могло обеспечить деятельность *бактерий-метанотрофов* [3, с. 150], и таким образом в процессе карбонатообразования появилась и вторая ветвь, ведущая к формированию изотопно-легкого углекислого газа, а затем и карбонатов с изотопно-легким углеродом:



Кроме того, поскольку бактерии-метанотрофы использовали для строительства своих клеток метан, то они производили бактериальное ОВ с аномально легким углеродом — такое, которое невозможно получить ни в каком фотосинтезе. Это объясняет резкие изотопные аномалии $\text{C}_{\text{орг}}$ в карельских черносланцевых толщах Земли (в частности, в шунгитовой толще Карелии).

Таким образом, с помощью метаногенерации в шунгитовой толще можно непринужденно объяснить наличие в ней карбонатов и с аномально тяжелым, и с легким углеродом, и одновременно — присутствие аномально легкого шунгитового $\text{C}_{\text{орг}}$.

Но годится ли метановая модель и для *подшунгитовых* онежских доломитов, что, в частности, предлагается петербургскими и карельскими геологами [1, с. 49—50]? Главное, что здесь смущает, — это уже упомянутое выше практическое отсутствие fossilized ОВ в доломитах. А это значит, что для деятельности бактерий-метаногенов не было достаточного количества субстрата. Действительно, все случаи доказанной генерации диагенетического метана зафиксированы только в *углеродистых* илах или в *черносланцевых* толщах [13, с. 212—215], на которые онежские строматолитовые доломиты совсем не похожи.

Не помогает делу и апелляция к эвапоритовым фациям, якобы создававшим плотностную стратификацию воды в лагунах, способствующую накоплению ОВ. Во-первых, повторяем, этого ОВ в доломитах просто нет... А, во-вторых, анализ таких, казалось бы, бесспорных эвапоритов, как «известняк с глиптоморфозами по галиту» [1, с. 44], показывает значение $\delta^{13}\text{C}_{\text{карб}}$ всего лишь +2.1 ‰. Очевидно, это и есть то утяжеление, которое мог бы создать эвапоритовый процесс сам по себе. В такой классической эвапоритовой толще, как верхнепермский цехштейн Германии, диапазон значений $\delta^{13}\text{C}_{\text{карб}}$ все-таки гораздо ниже, чем в онежских доломитах: от +5 до +7 ‰ [1, с. 40]. Между тем, в онежском горизонте нет даже сульфатов (не говоря уже о галите) и весьма убоги содержания в доломитах Mn, Sr, B [1, с. 26] — характерных элементов-индикаторов эвапоритовых фаций [11]. Это значит, что образование онежских строматолитовых доломитов в лучшем случае отвечало только самой начальной стадии эвапоритизации, которая едва ли могла породить столь сильные утяжеления карбонатного углерода.

Заключение, оставляющее одну тайну нераскрытой

Итак, изложенное выше позволяет сделать выводы, которые отчасти уже не новы, но вместе с тем вновь поставить вопрос, который казался уже окончательно решенным [1].

1. В средней части Карельского комплекса возрастом примерно 2.1—2.2 млрд лет выявлена изотопная аномалия карбонатного углерода, прослеженная практически во всех карельских (мезопрозоойских по Л. И. Салопу [8]) толщах Земли. Эта *глобальная аномалия*, выраженная как нормированная по чикагскому стандарту PDB величина изотопного уплотнения $\delta^{13}\text{C}_{\text{карб}}$, составляет в

среднем около +8...+9 ‰. У онежских (подшунгитовых) строматолитовых доломитов в карельском стратотипе средняя величина $\delta^{13}\text{C}_{\text{карб}}$ еще выше и близка к +12...+13 ‰.

2. Поскольку формирование изотопно-аномальных онежских доломитов (и таких же карбонатов в других частях света) не сопровождалось массовой фоссилизацией органического вещества, постольку обе известные теоретические модели, объясняющие данную аномалию (резервуарная и метановая), явно не годятся. Не убедительна и принимаемая большинством исследователей эвапоритовая модель, поскольку в ней тоже предполагается увод значительных масс легкого углерода ^{12}C в органическое вещество.

3. Предложено фантастическое, но теоретически возможное объяснение — поглощение ^{12}C «бессмертной» биотой, которая не фоссилизировалась. Однако эта идея пока не имеет никаких подтверждений, кроме (принимаемого, кстати, не всеми) тезиса о том, что именно в это время в биосфере Земли появились эукариоты.

Таким образом, данный изотопный феномен (глобальное утяжеление $\text{C}_{\text{карб}}$ в подшунгитовых слоях) мы считаем необъясненным.

4. В то же время изотопные аномалии углерода в *шунгитоносной толще* легко и непринужденно объясняются в терминах метановой модели.

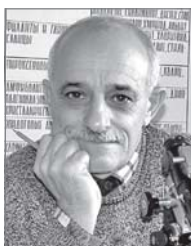
Как известно, осадконакопление в рифтогенном Онежском бассейне проходило на фоне напряженного базальтового вулканизма, когда в морскую экосистему поступало большое количество эндогенного тепла, CO_2 и «удобрений» — элементов-примесей [2, 9]. Эта мощная эндогенная подпитка стимулировала как интенсивные процессы фотосинтеза автотрофных водорослей, так и деятельность литотрофных (термофильных?) бактерий-метаногенов [3]. В осадках захоронялись огромные массы органического вещества, в диагенезе которых мог также генерироваться метан. Появление в это время свободного кислорода в атмосфере обеспечило деятельность бактерий-метанотрофов, вклад биомассы которых в фоссилируемое ОВ, по-видимому, был весьма значительным.

Всё это вело к трем следствиям, которые действительно наблюдаются: а) к формированию диагенетических карбонатов с облегченным углеродом из изотопно-легкого CO_2 , получившегося при бактериальном окислении ОВ; б) к образованию диагенетических карбонатов с утяжеленным углеродом из изотопно-тяжелого CO_2 , оставшегося после метаногенерации; в) к формированию новообразованного диагенетического ОВ с резко облегченным углеродом из клеток бактерий-метанотрофов.

Литература

1. Ахмедов А. М., Крупеник В. А., Макарихин В. В., Медведев П. В. Изотопный состав углерода в карбонатах раннепротерозойских бассейнов (Балтийский щит): Препринт докл. на зас. учен. совета Ин-та геол. Петрозаводск: Ин-т геол. КарНЦ РАН, 1993. 60 с.
2. Галдобина Л. П., Ковалевский В. В. Углерод Онежской структуры // Органическая минералогия: Матер. II Рос. совещ. по орг. минералогии. Петрозаводск: Рос. минерал. об-во и др., 2005. С. 47—49.
3. Заварзин Г. А. Бактерии и состав атмосферы. М.: Наука, 1984. 199 с.
4. Загитко В. Н., Луговая И. П. Использование изотопов кислорода и углерода для решения некоторых проблем геологии докембрия Украинского щита // Геохимия и рудообразование, 1985. № 13. С. 45—52.
5. Иевлев А. А. Фракционирование изотопов углерода в живой клетке и этапы биологической эволюции // Ж. общ. биол., 1986. Т. 47. № 5. С. 601—613.
6. Лохов К. И., Полеховский Ю. С., Гусева Н. М. и др. Аномальные изотопные характеристики шунгитосодержащих пород базальной части заонежской свиты // Органическая минералогия: Матер. II Рос. совещ. по орг. минералогии. Петрозаводск: Рос. минерал. об-во и др., 2005. С. 51—53.
7. Ронов А. Б. Осадочная оболочка Земли: Количественные закономерности строения, состава и эволюции. М.: ГЕОХИ АН СССР, 1980. 80 с.
8. Салон Л. И. Геологическое развитие Земли в докембрии. Л.: Недра, 1982. 343 с.
9. Филиппов М. М. Шунгитоносные породы Онежской структуры. Петрозаводск: КарНЦ РАН, 2002. 280 с.
10. Шидловский М. Изотопная геохимия стратиферы и проблемы познания ранней стратиферы Земли: Сборник аннотаций и рефератов научных работ / Отв. ред. и авт. вступ. статьи академик Н. П. Юшкин. Ред.-составитель Я. Э. Юдович. Сыктывкар: Геопринт, 2000. 66 с.
11. Юдович Я. Э. Региональная геохимия осадочных толщ. Л.: Наука, 1981. 276 с.
12. Юдович Я. Э. Аномальное облегчение органического углерода в древних черных сланцах // Горючие сланцы, 1988. Т. 5. № 2. С. 147—151.
13. Юдович Я. Э., Кетрис М. П. Геохимия черных сланцев. Л.: Наука, 1988. 272 с.
14. Юдович Я. Э., Макарихин В. В., Медведев П. В., Суханов Н. В. Изотопные аномалии углерода в карбонатах Карельского комплекса // Геохимия, 1990. № 7. С. 972—978.
15. Schidlowski M. A 3800-million-year isotopic record of life from carbon in sedimentary rocks // Nature, 1988. Vol. 333. № 6171. P. 313—318.
16. Schidlowski M., Eichmann R., Junge C. Precambrian sedimentary carbonates: carbon and oxygen isotope geochemistry and implications for the terrestrial oxygen budget // Precambrian Res., 1975. Vol. 2. P. 1—69.
17. Schidlowski M., Eichmann R., Junge C. E. Carbon isotope geochemistry of the Precambrian Lomagundi carbonate province, Rhodesia // Geochim. Cosmochim. Acta, 1975. Vol. 40. P. 449—455.

СОЧИНСКИЕ ШАРИКИ



Д. г.-м. н.
Я. Э. Юдович



С. н. с.
М. П. Кетрис



К. г.-м. н.
Н. Ю. Никулова



Геолог
В. Н. Соин

В конце октября 2004 г. в Томском политехническом университете проходила II Международная конференция «Радиоактивность и радиоактивные элементы в среде обитания человека», где довелось присутствовать и первому автору (см. заметку «Томская гастроль-2» [11]). Конференция была приурочена к 50-летию урановой геологии в Томске, и по этому случаю там собралось несколько поколений выпускников-«редкачей», как здесь называли бывших студентов нынешней кафедры геоэкологии и геохимии ТПУ, возглавляемой тоже бывшим выпускником — энергичным и жизнерадостным профессором Леонидом Петровичем Рихвановым.

Знакомство с шариками

Поскольку первый автор уже не впервые посещал рихвановскую кафедру, к нему относились вполне по-домашнему, и во время одного из кафедральных чаепитий познакомили с бывшим выпускником Владимиром Николаевичем Соиным, приехавшим на юбилей своей alma mater. Он работает на железной дороге в городе Сочи, занимаясь далекими от науки инженерно-геологическими проблемами, однако к науке относится трепетно, в особенности — к минералогии, в которой поднаторел весьма изрядно.

Дождавшись, пока все напились чаю, Соин торжественно встал, попросил очистить кафедральный стол от посуды и вывалил из мешка горку угольно-черных, идеально отшлифованных галек, собранных им в семи пунктах на сочинских пляжах, в полосе Сочи—Адлер, протяженностью вдоль моря около 40 км, вплоть до границы с Абхазией (рис. 1).



Расположение точек сбора черных шариков на пляже Сочи—Адлер. Карта и фото галек (рис. 1—3) сделаны В. Н. Соиным

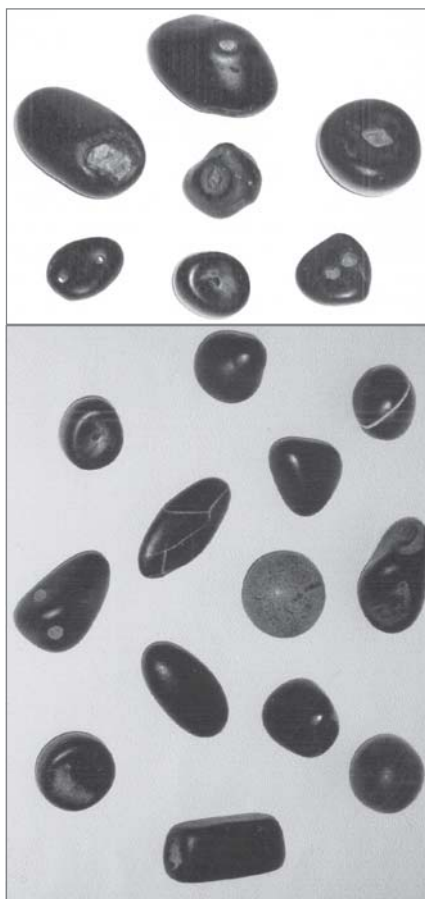


Рис. 1. Характерные формы «сочинских шариков», из которых некоторые — вовсе не шарики, а эллипсоиды и отглаженные бруски



Рис. 2. Разновидности «сочинских шариков» с тонкослоистой текстурой

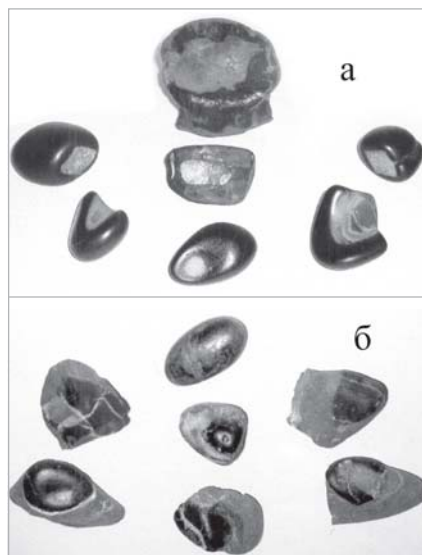


Рис. 3. «Сочинские шарики» с остатками субстрата (вмещающей породы): а — с морского пляжа, б — из аллювия р. Мзымта

Сочинские (*соинские!*) шарики были так прекрасны, что исторгли у всех присутствующих дружный вздох восхищения. А коварный Соин, насладившись произведенным эффектом, принародно предложил ЭЮЯ, «как ученому», ответить на вопрос: *что это такое?* И хотя ЭЮЯ всегда пытался объяснить студентам (а также журналистам), что он — никакой не ученый (каковыми в нашем институте, по его убеждению, являются только Юшкин, Ткачев, Асхабов, Петровский и еще не больше двух-трех человек), а всего лишь *научный работник* * — делать было нечего. Как говорится, *nobless oblige* — и несколько сочинских шариков были «как бы ученым» сперва с умным видом рассмотрены (и даже полизаны!), а затем запакованы и увезены в Сыктывкар на исследование.

Явившись домой и сделав из шариков пару шлифов, ЭЮЯ не увидел в них ничего вразумительного, кроме пелитоморфной однородной ткани, по-видимому, карбонатно-глинисто-кремнистой. После того, как с этим туманным диагнозом согласилась и Анна Николаевна Шулепова (о которой ЭЮЯ мог бы, пожалуй, сказать: «*подруга дней моих суровых, голубка дряхлая моя*», заменив лишь слово «дряхлая» на слово «*бодрая*» [12]), ЭЮЯ с облегчением отписал Соину, что его черные шарики — *скорее всего являются конкрециями, вымытыми, вероятно, из черносланцевых толщ Кавказа*. Решивши на этом, что честь сыктывкарской науки спасена, ЭЮЯ тотчас позабыл про красивые сочинские (*соинские!*) шарики и вернулся к своим скучным профессиональным занятиям.

Изучение шариков

Но не тут-то было... Оказалось, что *не-ученый* ЭЮЯ попал в лапы *Натуралиста*, от которого так просто не отвертишься, ибо Соин, как сказал Поэт, стремился «*во всем дойти до самой сути*». И в апреле 2005 г. на наши головы неожиданно-негаданно свалилась тяжеленная посылка из города Сочи,

* Ученый проводит свои исследования исключительно из любопытства, тогда как у научного работника всегда есть и другие стимулы, например, деньги или слава...

состоящая из десятка полиэтиленовых мешочков, каждый из которых был доверху набит гальками — но теперь уже гораздо более разнообразными (рис. 2 и 3)*. Вдобавок Соин совершил маршрут вверх по р. Мзымта, впадающей в Черное море возле Адлера и, «по науке», — действительно нашел в аллювии в разной мере окатанные обломки черных кремней (конкреций?), которые были включены во вмещающую породу, т. е. пребывали как бы *in situ*. Такой материал вполне мог быть исходным для морской пляжевой гальки: кремни-конкреции могли дальше окатываться морем: либо вместе с породой (как на рис. 3, а), либо высвободиться из нее и окатываться отдельно (рис. 1).

Итак, В. Н. Соин отрезал сыктывкарской науке пути к отступлению — надо было приниматься за полномасштабное изучение сочинских шариков. Мы обозначили каждый мешочек (собрание однотипных образцов) буквами от А до С и, выбрав в каждом мешочке по 1–3 характерных гальки, изготовили из них три десятка шлифов. После чего сколки раздробили и отдали на анализы: количественный спектральный и фазовый «карбонатный» (с определением CO_2 , CaO , MnO , MgO , Fe_2O_3 (общ.), FeO , P_2O_5 и н.о. — нерастворимого остатка), а на основании результатов последнего ряд образцов подвергся полному силикатному анализу и дифрактометрическому исследованию на рентгеновском дифрактометре XRD-6000. К сожалению, намеченного ранее исследования сульфидных включений провести не удалось.

Типизация шариков

По результатам карбонатных анализов и просмотра шлифов, все гальки были разбиты на четыре группы (табл. 1).

Группа I: вмещающие кремнистые, терригенные, или смешанные породы юры или мела; часть образцов, впрочем, может иметь стратиформную *конкрециодную* природу и в химическом отношении мало отличаться от конкреций [8, 9, 14, 16];

Группа II: гальки-композиты, представляющие собою темные округлые включения (конкреции) или прослои (конкрецииды) во вмещающих породах, в соотношении от 1:1 до 1:8.

Группа III: гальки-конкреции: бескарбонатные (первые семь) и карбонатсодержащие (последние четыре), фосфатсодержащие шамозит-кремнистые, с пиритом или без него.

Группа IV: гальки-конкреции карбонатные (>10 % карбонатов) фосфатсодержащие шамозит-кремнистые, с пиритом или без него.

Последние две группы выделены, конечно, сугубо формально, поскольку содержание карбоната не является каким-то «фундаментальным» системообразующим признаком.

В табл. 1 все эти четыре группы охарактеризованы фазовым «карбонатным» анализом, при котором навеска породы растворяется в горячей 5 % по объему (или 1.89 % по весу) соляной кислоте [10]). В раствор переходят карбонаты, фосфаты и некоторые силикаты — в частности, хлорит, в особенности его 7 Е разновидность — септехлорит типа шамозита**. Кстати, на снятых Ю. С. Симаковой дифрактограммах этот рефлекс практически отсутствует, что указывает на крайне слабую раскристаллизацию шамозита. Количество карбоната можно оценить по величине CO_2 , фосфата — по P_2O_5 , шамозита — по FeO . Для грубых, прикидочных оценок достаточно умножить содержание этих компонентов на некоторые коэффициенты (например, карбонаты = $2.2 \times \text{CO}_2$ [14, с. 20], шамозит = $3.0 \times \text{FeO}$ [14, с. 157], и т. д.), но для более точной оценки необходим нормативный пересчет. Если же мы хотим оценить еще и минеральный состав нерастворимого остатка (который может быть как кремнистым, так и слюдистым или полевошпатовым и содержать разные количества пирита), то нам для нормативного пересчета дополнительно понадобится полный силикатный анализ с определением S и $C_{\text{орг}}$. Во всяком случае, дифрактограммы показывают (а это означает присутствие минерала в количестве, не меньшем 5 %) наличие в исследованных образцах полевого шпата, близкого к альбиту, в 19, и пирита — в 13 образцах из 27 исследованных.

Вмещающие породы представлены преимущественно слабокарбонатными и в разной степени глинистыми силицитами, обычно с тонкой ритмичной слоистостью.

* В момент, когда открыли посылку, мимо пробежал (как Серый Волк мимо Елочки) академик Н. П. Юшкин — российский Минералог № 1. Взглянув (как нам показалось — не без зависти!) на сочинские шарики, он также выразил свое живое восхищение их красотой.

** Теперь-то мы стали умнее и перестали называть 7 Е минерал шамозитом. Это — бертьерин, а не шамозит (Примечание-2012).

Фазовые «карбонатные» анализы галек (1.89 % HCl), в % на породу

Номер образца	CO ₂	CaO	MgO	MnO	н.о.	Fe ₂ O ₃ (общ)	P ₂ O ₅	Σ	FeO
<i>Группа I: вмещающие породы</i>									
В-1	0.48	0.61	0.59	0.04	91.64	1.88	0.14	95.38	1.36
В-2	0.11	1.09	(0.2)	0.03	90.94	2.60	0.43	95.40	1.69
Е-1	2.57	3.60	(0.3)	0.02	90.01	0.88	0.02	97.40	0.64
И-1	0.16	0.60	(0.3)	0.02	91.93	1.11	0.12	94.24	1.00
И-2	7.71	10.59	0.3	0.41	75.45	1.48	0.29	96.23	1.12
Л-3	0.55	0.96	(0.4)	0.05	89.32	2.72	0.17	94.17	2.44
М-1	1.21	2.66	0.49	0.05	86.79	2.76	0.39	94.35	2.21
М-2	2.50	2.65	1.01	0.22	85.81	2.86	0.06	95.11	2.52
Р-1	0.41	0.51	(0.5)	0.01	93.99	1.31	0.13	96.86	0.66
С-1	1.88	1.81	1.12	0.17	84.69	4.38	0.07	94.12	2.86
<i>Группа II: гальки-композиты</i>									
Б-1	11.74	7.29	3.46	1.45	41.90	20.89	4.56	91.29	17.31
Б-2	0.13	(0.4)	(0.2)	0.03	92.89	2.10	0.08	95.83	0.11
Б-3	2.96	15.53	1.47	0.79	44.37	10.59	10.80	86.51	6.54
Д-1	4.98	9.09	(0.3)	0.52	76.35	2.38	1.78	95.40	2.04
Ж-3	1.16	1.79	(0.4)	0.09	91.11	2.10	0.43	97.08	1.79
<i>Группа III: бескарбонатные и карбонат-содержащие конкреции</i>									
А-1	0.24	4.62	1.65	0.34	66.84	9.12	3.13	85.94	6.89
В-4	0.11	3.03	1.60	0.11	72.61	7.63	2.18	87.27	5.03
Г-1	1.68	3.40	(0.4)	0.11	85.99	2.38	0.51	94.47	2.05
Г-2	1.84	3.15	(0.3)	0.10	88.35	1.68	0.34	95.76	1.45
Д-2	0.79	9.69	1.44	0.19	60.64	7.96	6.97	87.68	5.47
Ж-1	0.37	0.60	0.76	0.04	84.49	5.52	0.22	92.00	3.99
Ж-2	0.53	3.00	1.30	0.14	74.68	6.28	1.81	87.74	4.42
К-2	3.22	5.04	(0.5)	0.08	85.03	1.99	0.55	96.41	1.67
Н-2	2.64	3.98	0.84	0.06	83.96	2.84	0.32	94.64	2.31
П-1	2.22	2.17	0.68	0.17	87.29	3.35	0.32	96.20	2.98
П-2	2.19	3.97	(0.4)	0.07	87.51	1.75	0.75	96.64	1.44
<i>Группа IV: карбонатные (>10 % карбонатов) конкреции</i>									
А-2	8.97	6.55	2.27	1.53	70.55	5.17	0.30	95.34	4.11
В-3	7.79	24.28	1.82	2.37	24.07	11.91	17.94	90.18	6.67
К-1	6.55	9.83	(0.3)	0.16	74.01	2.72	0.70	94.27	2.09
Л-1	8.50	11.43	(0.4)	0.39	72.17	1.93	0.38	95.20	1.62
Л-2	5.04	7.79	(0.2)	0.10	79.06	1.51	0.54	94.24	1.21
Н-1	5.45	7.96	(0.2)	0.10	80.27	1.99	0.77	96.74	1.51

Под микроскопом обычно видна буроватая (или розоватая) пелитоморфная или микрокристаллическая ткань, в той или иной мере пигментированная дисперсно-рассеянным органическим веществом в форме углефицированного растительного детрита (1—2 %). Важным элементом окраски являются и равномерно распределенные шарики микрозернистого пирита (1—2 %), обычно представляющего собой псевдоморфозы по сферическим раковинкам микрофауны (по-видимому, радиолярий или фораминифер). Кроме того, часто пиритизируется углефицированный детрит (в этом случае пиритовые образования имеют палочковидную форму) (рис. 4).

Часто встречается и сама микроуфана, представленная кремневыми или карбонатными сферами. В небольшом количестве (до 10 %), но почти всегда присутствует очень мелкая кластика — обломочки кварца и плагиоклазов алевритовой размерности, иногда также листочки слюды.

Слоистость выражается чередованием тонких (мм, реже до см) полосок более и менее светлых, соответственно соотношению в них микрокристаллического кремнезема и дисперсного глинистого вещества, в шлифе практически неопределимого и неотличимого от бурого фосфата, который также присутствует в количестве до 1 %.

Например, обр. М-1, представляющий собой темно-серую шероховатую сферическую гальку диаметром 2.5 см, содержит около 1 % фосфата и около 8 % шамозита. В шлифе видна светло-бурая

пятнистая карбонатно-глинистая ткань. Пятна — это хаотически распределенные скопления пелитоморфного глинистого вещества, с примесью 1—2 % «щепочек» углефицированного детрита, часто пиритизированных, 1—2 % алевритовых зерен кварца и плагиоклаза, и с темно-коричневыми микросферами, возможно, это фосфатные микроконкреции (рис. 5). Порода рассекается прожилками, сложенными карбонатом-2 и пиритом-2, размером до 1.0×1.5 мм. На дифрактограмме распознаются рефлексы кварца, полевого шпата, кальцита (?) и пирита.

Гораздо реже в гальках представлены обломочные породы — глинистые или карбонатно-глинистые алевролиты и мелкозернистые песчаники (обр. С-1), а также породы с высоким содержанием дисперсного карбоната (обр. И-2).

Трудным (но почти неразрешимым для литолога) является вопрос о том, не являются ли некоторые разновидности горных пород не седиментационными, а конкрецoidными образованиями? Как известно [9, 14], конкрецoidы широко распространены в природе, особенно в черносланцевых толщах с их обилием захороненного ОВ, и являются «кентаврами» — «нормальными» (стратиформными) по виду, но конкрецiонными — по составу [8]. Подозрение на конкрецiонды возникает в тех случаях, когда анализ породы показывает повышенное содержание явно карбонатного MnO (родохрозит, Mn-кальцит, кутнагорит?), P_2O_5 (фосфат) или FeO (шамозит?), т. е. компонентов типично конкрецiонных аутигенно-диагенетических минералов. Таковы, например, кремнистые образцы В-2 (темно-серая сфера, $\varnothing \approx 2.5$ см) и М-1 (темно-серая шероховатая сфера, $\varnothing \approx 2.5$ см) сильно карбонатный обр. И-2 (черная тонкослоистая сфера, $\varnothing \approx 3$ см) и некоторые другие.

Гальки-композиы из аллювия представляют собой композицию нормальной породы с конкрецией или конкрецiоидом, в разных соотношениях. Как оказалось, в них представлены как раз те породы, которые реже сохраняются в пляжевых гальках — преимущественно глинистые или карбонатные алевролиты. С этим субстратом сочетаются хорошо видные макроскопически более темные слойки — конкрецiонды или округлые включения-конкреции (рис. 6).

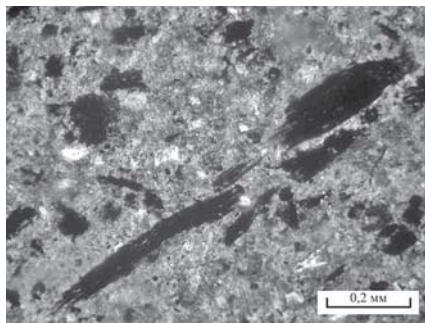


Рис. 4. Линзовидные включения углефицированного детрита в пелитоморфном кремнисто-глинистом слое. Обр. И-1, без анализатора

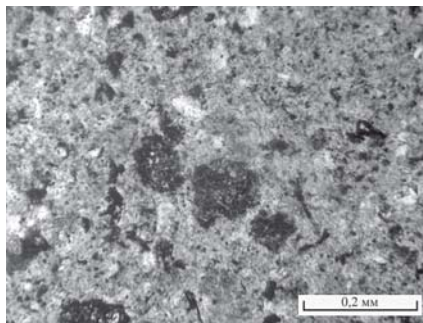


Рис. 5. Фосфатные микроконкреции (в центре) на фоне карбонатно-глинистой основной ткани. Обр. М-1, без анализатора

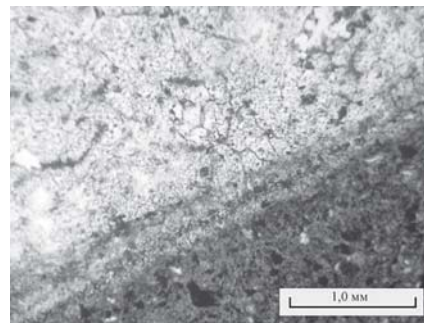


Рис. 6. Контакт полевошпат-кварцевого песчаника в ядре гальки (сверху) и окружающего пелитоморфного фосфатшамозит-кремнистого вещества конкреции. Обр. Ж-3, без анализатора

Эти темные образования имеют фосфат-шамозит-кремнистый состав, с переменными количествами карбоната и пирита. В некоторых гальках-композиатах фосфата так много, что даже разбавляющее присутствие субстрата не мешает назвать породу фосфоритом — обр. Б-3 и отчасти Б-1.

Обр. Б-3, содержащий около 24 % фосфата и столько же шамозита, представляет собой полукатанный обломок размером 3.5×3 см, в котором в светло-сером субстрате (глинистом алевролите) включены темные поля фосфатно-кремнистой конкреции, при соотношении «субстрат/конкреция» примерно 1:1. Под микроскопом видно, что конкрецiонные поля рассекаются септарными прожилками толщиной 1.0—1.5 мм и сложены чистым чешуйчатым шамозитом-2 (рис. 7).

Обр. Б-1, содержащий около 10 % фосфата и около 23 % шамозита, представляет собой полукатанный обломок 6×2.3 см, в котором видны два слоя: темный (конкрецiонный?) и светлый — субстрат. В шлифе субстрат (слой видимой мощностью 1.0—1.5 см) представлен известняковым алевролитом — мелкие кальцитовые зернышки в пелитоморфном карбонатном цементе. Конкрецiонд (слой видимой мощностью 1.0—1.3 см) — темный (пигментированный ОВ) пелитоморфный, кремнисто-шамозитовый, с множеством фосфатизированных округлых включений микрофауны (фораминиферы? радиолярии?) и пирита. По границе конкрецiонда и субстрата проходит прожилочек (частично выкрошенный), сложенный крупнокристаллическим хлоритом-2 и карбонатом-2.

Гальки-конкреции совершенно условно можно разделить по количеству карбоната — на практически бескарбонатные, существенно кремнистые или шамозит-кремнистые; те же, но с присутствием до 5 % карбоната; и такие, где карбоната уже не меньше 10—15 %. Во всех них присутствует фосфат, и почти во всех — пирит (рис. 8). Под микроскопом все они показывают характерную для конкреций пелитоморфную (малокарбонатные) или микрокристаллическую (более карбонатные) структуру.

Постоянным элементом микроструктуры являются сферические остатки микрофауны (фораминифер и/или радиолярий), выполненные первоначально (или замещенные позднее) кремнеземом, фосфатом, пиритом или карбонатом (рис. 9а, 9б).

Иногда наблюдалась фосфатизация сфер микрофауны, но чаще фосфатизация распределена в виде бурых неправильных пятен. Широко развиты вторичные процессы — формирование альпийских прожилков с поздними генерациями минералов-конкрецьеобразователей (кварца-2, шамозита-2, карбоната-2, пирита-2) (рис. 10). Вполне допустимо и присутствие фосфата-2, но нами он уверенно не диагностирован.

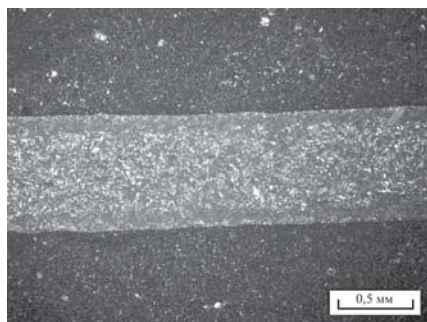


Рис. 7. Септарный прожилок, выполненный микрочешуйчатым хлоритом, на фоне пелитоморфного фосфатно-кремнистого матрикса. Обр. Б-3, с анализатором

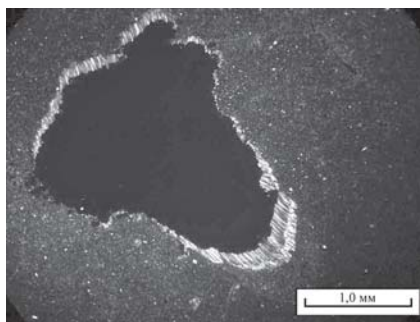


Рис. 8. Кристалл пирита с каймой тонковолокнистого халцедона в пелитоморфном шамозит-кремнистом матриксе. Обр. Ж-2, с анализатором

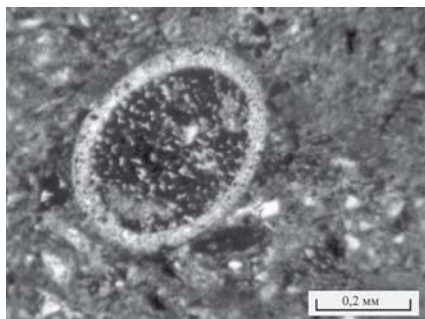


Рис. 9а. Раковинка микрофауны с кремнистой оболочкой, замещенная в центре фосфатным веществом, на фоне пелитоморфного шамозит-кремнистого матрикса. Обр. Б-2, без анализатора

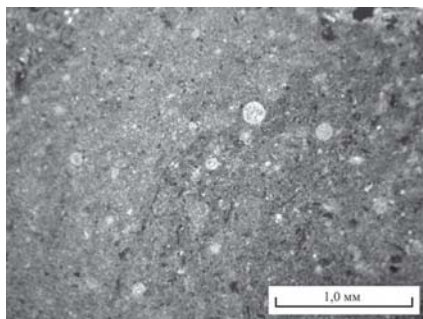


Рис. 9б. Карбонатные раковинки микрофауны на фоне пелитоморфного карбонат-шамозит-кремнистого матрикса. Обр. Г-1, без анализатора

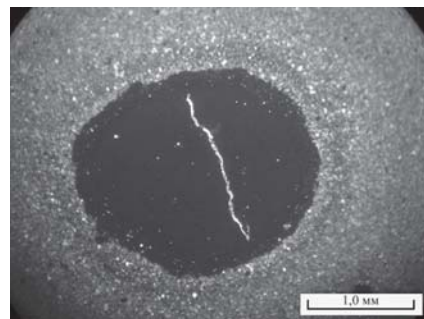


Рис. 9в. Округлая псевдоморфоза (?) микрозернистого пирита, окруженная окисленной оболочкой (гидроксиды Fe) в пелитоморфном шамозит-карбонат-кремнистом матриксе. Обр. А-2, без анализатора

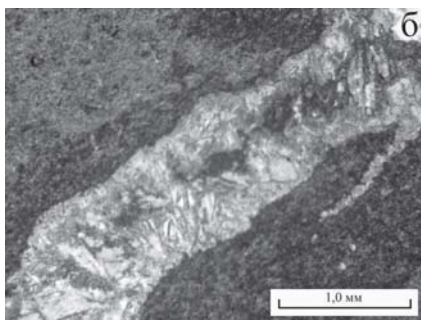
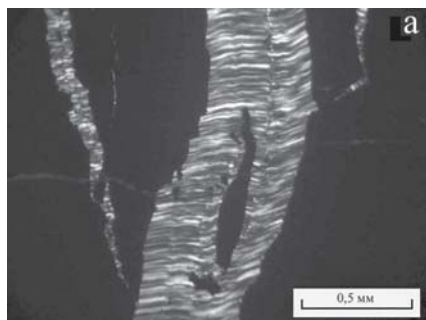


Рис. 10. Микротрещинки в кристалле пирита, выполненные тонковолокнистым халцедоном (а); зональный прожилок, выполненный микрочешуйчатым хлоритом-2 и карбонатом-2, на фоне микрозернистого кальцитового матрикса (б). Обр. Ж-2, с анализатором

Как показывают анализы (табл. 1), среди *малокарбонатных конкреций* можно различать существенно кремнистые, почти без шамозита (обр. Г-2, К-2, П-2) и шамозит-кремнистые, обычно с повышенным содержанием фосфата (А-1, В-4, Д-2, Ж-2).

Например, обр. А-1, в котором содержится около 7 % фосфата и около 26 % шамозита, — это плоская темная галька 6 × 6 см с зеленоватыми включениями размером до 2 см.

В шлифе виден бурый пелитоморфный шамозит-кремнистый матрикс с обилием более светлых выделений халцедоновых псевдоморфоз по микрофауне, отчасти фосфатизированных. На краю шлифа — серповидное скопление (прожилок?) кристалликов пирита длиной 1.5 см и видимой толщиной 1—4 мм. Изолированные (от основного скопления) кристаллы пирита-2 окружены халцедоновыми крустификационными каймами. Имеется призматический минерал, напоминающий турмалин (?), вероятно, аутигенный. *На дифрактограмме распознаются рефлексы кварца, шамозита и апатита.*

Обр. Д-2, содержащий около 15 % фосфата и около 22 % шамозита, представляет собой оглаженный темный «палец», 7 × 1.5 см. В шлифе видна весьма однородная, пелитоморфная шамозит-фосфат-кремнистая ткань, с очень редкими микровключениями пирита, вероятно, по былой микрофауне. *На дифрактограмме распознаются рефлексы кварца, полевого шпата, шамозита и апатита.*

В группе *более карбонатных конкреций* выделяется марганцовистый фосфорит, содержащий около 39 % фосфата — обр. В-3, представляющий собой половинку черной лепешки длиной 4, полушириной 2.5 и толщиной 2 см.

Под микроскопом видна основная ткань — зеленовато-бурая, пелитоморфная, шамозит-фосфат-кремнистая. На этом фоне располагаются изолированные или агрегированные микросферы (0.01—0.02 мм), сложенные микрокристаллическим карбонатом, и агрегации черных пиритовых шариков (отчасти окисленных), очевидно, псевдоморфоз по карбонатной или кремневой микрофауне. Вся эта ткань рассекается многочисленными прожилками как минимум двух генераций, толщиной до 0.5 мм, сложенными кварцем-2 (в середине) и карбонатом-2 (у зальбандов), а наиболее поздние — и пиритом-2 (рис. 11). *На дифрактограмме распознаются рефлексы кварца, полевого шпата и апатита.*

Обработка 9 силикатных анализов малокарбонатных конкреций группы III в «Литохимическом стандарте ЮК» [15] позволила выделить три кластера (средних составов) и один индивидуальный состав вне кластера (рис. 12, табл. 2).

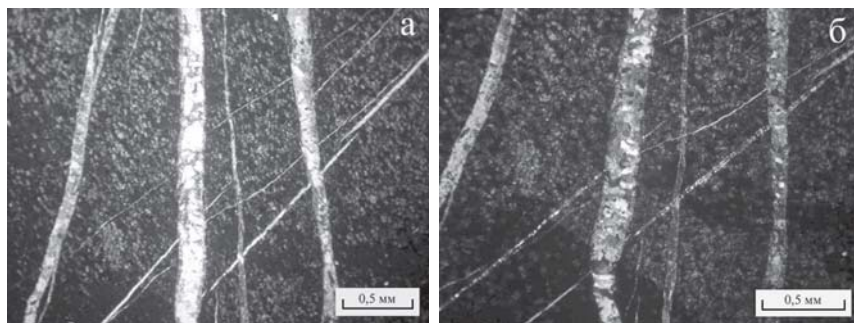


Рис. 11. Две системы прожилков, выполненных микрозернистым кварцем и карбонатом, на фоне пелитоморфного шамозит-фосфат-кремнистого матрикса. Обр. В-3, без анализатора (а), и с анализатором (б)

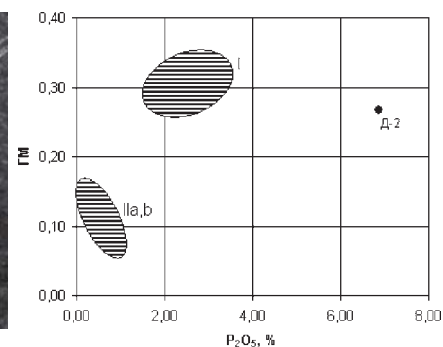


Рис. 12. Модульная диаграмма для конкреций

Кластер I представлен конкрециями, наиболее богатыми шамозитом и фосфатными минералами, а кл. Па и Пб — более бедными, и соответственно, более кремнистыми. Кроме того, эти конкреции гораздо более щелочные: модуль нормированной щелочности НКМ равен 0.25—0.30 против 0.04 в кластере I. Между собой конкреции в кл. Па и Пб различаются только по карбонатности — в кл. Пб около 5 % нормативного кальцита, а в кл. Па — меньше 1 %. Обр. Д-2 представляет наиболее фосфатную разновидность бескарбонатных конкреций, с содержанием шамозита, промежуточным между кластерами I и II.

В табл. 3 дан нормативный минеральный состав конкреций. Методика расчетов (в которой ключевым моментом является расчет шамозита) была подробно описана в монографии [16]. Интересно полученное «на кончике пера» присутствие в конкрециях *парагонита* и двух фосфатных минералов — *F-apatita* и *F-карбонат-apatita (франколита)*, что нуждается в проверке. Остаток ппп

Таблица 2

Средний химический состав шамозит-кремнистых конкреций

Компоненты и модули	Кластеры			Вне кластеров
	I	IIa	IIb	Д-2
	Миосилиты	Нормосилиты		Фосфатный миосилит
SiO ₂	65.59	83.50	80.15	59.86
TiO ₂	0.18	0.16	0.21	0.13
Al ₂ O ₃	7.07	4.13	4.58	7.28
Fe ₂ O ₃	4.25	1.45	1.60	1.32
FeO	8.12	3.72	2.28	7.10
MnO	0.27	0.04	0.11	0.160
MgO	2.11	0.68	0.78	1.89
CaO	3.71	0.87	3.39	9.61
Na ₂ O	0.20	0.44	0.80	0.32
K ₂ O	0.10	0.60	0.60	0.34
P ₂ O ₅	2.47	0.37	0.50	6.87
ппп	5.39	3.06	4.32	4.43
Сумма	99.46	99.01	99.32	99.31
CO ₂	0.35	0.35	2.15	0.49
ГМ	0.30	0.11	0.11	0.27
ЖМ	1.74	1.21	0.83	1.16
НКМ	0.04	0.25	0.30	0.09
Число проб	3	2	3	1

Таблица 3

Нормативный минеральный состав шамозит-кремнистых конкреций

Компоненты и модули	Кластеры			Вне кластеров
	I	IIa	IIb	Д-2
n	3	2	3	
Кварц	55.9	76.2	71.1	49.7
Альбит		3.7	7.0	2.9
Ортоклаз			1.7	
Парагонит	2.3			
Мусковит	0.8	4.6	2.3	3.2
Шамозит	34.2	12.9	11.1	25.9
Апатит+франколит	6.5	0.9	1.2	18.1
Кальцит	0.1	0.8	4.9	
Лейкоксен (рутил)	(0.2)	0.2	0.3	0.2
Остаток ппп		0.7	0.4	

Примечание. Средний состав шамозита:

$0.8 \text{ Al}_2\text{O}_3 \times 0.4 \text{ Fe}_2\text{O}_3 \times 1.8 \text{ FeO} \times 0.7 \text{ MgO} \times 2.1 \text{ SiO}_2 \times 4 \text{ H}_2\text{O}$

Шамозит в обр. Д-2: $\text{Al}_2\text{O}_3 \times 0.2 \text{ Fe}_2\text{O}_3 \times 2.1 \text{ FeO} \times \text{MgO} \times 2.5 \text{ SiO}_2 \times 4 \text{ H}_2\text{O}$

(потерь при прокаливании), указанный для кластера II, объясняется отсутствием у нас данных о содержаниях CO₂, F и C_{орг}, которые входят в состав ппп.

Вопросы генезиса

Итак, как это ни странно, но В. Н. Соин по воле случая передал свои шарики как раз туда, куда надо — ибо именно в нашем институте в 1985 г. и был выделен самостоятельный тип конкреций — *шамозитово-кремнистых* [13]! Такие конкреции (их называли обычно «глинисто-кремнистыми») еще в 1948 г. описал в юньягинской серии перми Печорского бассейна наш выдающийся литолог и литератор, узник Воркуты А. В. Македонов [5], а в 1977 г. в среднедевонской толще на Мал. Печоре — отметил наш наблюдательный литолог Э. С. Щербаков [7]; другие геологи находили их в разновозрастных толщах на Кольском полуострове [6], в Кузбассе [2], в Молдавии [4], и что в данном случае особенно примечательно — в юрской толще Кавказа [3].

Мы вторично столкнулись с этими необычными конкрециями, когда в 1981 г. начали работать в Лемвинской зоне на севере Урала (а до того, в 1972—1973 гг. изучали геохимию её тектонического фрагмента — выделенного В. Н. Пучковым Мало-Печорского аллохтона в верховьях Печоры и Уньи). Нас поразило, что почти идентичные по составу конкреции были встречены в таких генетически и вещественно различных толщах, как среднедевонская на Мал. Печоре, Унье, Парноке (притоке Лемвы) и кечпельская — на Харуте и Колокольне [16].

Изучение более сотни образцов из собственных коллекций (сборы 1972, 1973, 1981, 1982, 1984 гг.) и обобщение материалов, которые удалось отыскать в литературе, привело нас к выводу о том, что *фосфатсодержащие шамозитово-кремнистые конкреции являются литологическим индикатором «закамуфлированной» в осадке (выражение А. Г. Коссовской) пирокластики основного состава* [16, с. 218—219]. Мы пришли к выводу, что конкреции формируются вследствие разложения в осадке с обильным органическим веществом базальтовой или андезито-базальтовой пирокластики. В результате гидролиза темноцветных железо-магнезиальных минералов, акцессорного апатита и в особенности вулканического стекла — поровые воды в диагенезе насыщались ионами Fe^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Ca^{2+} , F^- , HPO_4^{2-} , и в итоге формировались аутигенные шамозит (с характерной изоморфной примесью Zn), кварц (вероятно, вначале это был опал), железистые и марганцовистые карбонаты, фтор-карбонат-апатит. Энергичная микробиальная сульфат-редукция поставляла ионы S^{2-} , которые при наличии избыточного Fe^{2+} формировали пирит. Как отмечали Г. Н. Бровков и А. Е. Могилев [1, с. 30], «... > с переработкой мелкой пирокластики связано значительное усложнение состава конкреций <... > за счет появления силикатов <... > фосфатов, флюорита <... >». Почти постоянно отмечаемый в конкрециях альбит может быть как первичным (пирокластическим), так и скорее всего — аутигенным, возникшим при разложении более основного плагиоклаза. Сброшенный при этом Ca мог формировать карбонат, так что степень карбонатности конкреций может, вероятно, отражать количество и основность былой плагиоклазовой пирокластики.

Наконец, о длительной геологической истории «Сочинских шариков», вещество которых первоначально образовалось в юрских или меловых черносланцевых толщах, нам рассказывают многочисленные поздние прожилки, рассекающие матрикс. Часть из них — очень ранние, и могут квалифицироваться как септарные, образованные при синерезисе первоначально гелеобразного вещества конкреций (рис. 7), другие же — значительно более поздние, представляющие собою минеральные заполнения трещин растяжения, образовавшихся в катагенезе, очевидно, при наложении на уже литифицированные породы тектонических напряжений. Субпараллельная ориентировка таких прожилков отражает ориентировку стресса, а наличие по меньшей мере двух систем трещин-прожилков означает, что породы неоднократно подвергались стрессу, причем трещины-прожилки второй генерации были более мощными (рис. 11, а, б). Все прожилки имеют «альпийский» характер, т. е. выполнены поздними генерациями тех же самых минералов (кварц-2, хлорит-2, карбонат-2, пирит-2), которые присутствуют в пелитоморфном матриксе конкреций. Очевидно, что минеральное вещество было мобилизовано из матрикса и переотложено в трещинах, которые могут рассекать даже ранние кристаллы пирита (рис. 10, а); если при этом происходило постепенное приоткрывание трещины, то формировались зональные прожилки (рис. 10, б).

Выводы

1. Собранные В. Н. Соиным на сочинских пляжах красивые черные шарики-гальки являются в основном не чем иным, как известными в литературе [13, 16] *фосфатсодержащими шамозитово-кремнистыми конкрециями или конкрецоидами*, с переменным количеством железистого карбоната и пирита. Похожие, но более светлые, тонкослоистые и/или пятнистые гальки представляют собой либо нормальные кремнистые, карбонатно-кремнистые и обломочные осадочные породы (вмещающие для конкреций), либо могут быть продуктом окатывания обломков кремнистых и карбонатных конкрецоидов.

2. Очевидно, что гальки конкреционного состава образовались путем морской обработки аллювия рек, дренирующих южный склон Большого Кавказа. Здесь, в долинах горных рек на расстоянии 2 км от берега моря В. Н. Соиным найдены обломки-композиты, в которых наблюдаются конкреции и конкрецоиды, еще не полностью освобожденные от вмещающей породы.

3. Наиболее вероятными коренными источниками, породившими эти гальки, являются те черносланцевые горизонты юры и мела Большого Кавказа, в которых отмечен базальтовый вулканизм. Очевидно, что кроме излияний лав, происходили также эксплозии вулканического пепла, который захоронялся на морском дне, где быстро разлагался в обогащенных органическим веществом осадках, поставляя в поровые растворы химические компоненты для формирования диагенетических фосфатсодержащих шамозит-кремнистых конкреций и конкреоидов.

4. Состав некоторых из сочинских шариков представляет не только научный, но и практический интерес, поскольку они могут аттестоваться как фосфориты. Вероятно, есть смысл провести поиски коренных местонахождений таких фосфоритов на южном склоне Большого Кавказа. Они должны выглядеть в обнажениях как горизонты с темными кремнистыми включениями в глубоко-водных черносланцевых толщах. Кроме того, некоторые разновидности конкреций, вероятно, могут представить интерес и в качестве бедных карбонатных руд марганца.

Сердечно благодарим кандидатов наук Ю. С. Симакову за дифрактометрические анализы на рентгеновском дифрактометре XRD-6000, В. Ю. Лукина и И. В. Козыреву — за помощь при сканировании фотографий, а лаборантку Г. М. Белоликову — за повседневную работу с коллекциями.

Литература

1. Бровков Г. Н., Могилев А. Е. Некоторые особенности образования конкреций в вулканогенно-осадочных толщах // Литол. и полез. ископаемые, № 2. С. 147—155.
2. Ван А. В., Казанский Ю. П. Вулканокластический материал в осадках и осадочных породах. Новосибирск: Наука, 1985, 128 с. (Тр. Ин-та геол. и геофиз. СО АН СССР, № 614).
3. Гурешидзе Т. М., Рчеулешвили Н. Л., Розина Е. Л. О шамозитовых конкрециях в юрских терригенных отложениях южного склона Большого Кавказа // Сообщ. АН Груз. ССР, 1984. Т. 114, № 2. С. 353—356.
4. Жеру М. И. Глинистые образования Молдавии. Кишинев: Штиинца, 1978. 231 с.
5. Македонов А. В. Конкреции в угленосных отложениях как новый корреляционный признак // Мат-лы. Третьей геол. конф. Коми АССР. Сыктывкар: Коми кн. изд-во, 1948. С. 92—125.
6. Мележик В. А., Предовский А. А. Геохимия раннепротерозойского литогенеза (на примере северо-востока Балтийского щита). Л.: Наука, 1982. 208 с.
7. Щербаков Э. С. Терригенный девон западного склона Северного Урала. Л.: Наука, 1977. 160 с.
8. Юдович Я. Э. Конкреции или будины? // Народн. хоз-во Республики Коми, 1992, № 3. С. 528—542.
9. Юдович Я. Э. Опыт вещественно-генетической классификации конкреций и конкреоидных пород: В порядке обсуждения // Литол. и полез. ископаемые, 1980. № 4. С. 110—123.
10. Юдович Я. Э. Региональная геохимия осадочных толщ. Л.: Наука, 1981. 276 с.
11. Юдович Я. Томская гастроль-2 // Вестник Ин-та геологии КомиНЦ УрО РАН, 2004. № 12 (120). С. 30—31.
12. Юдович Я. Э. Феномен Шулеповой // Анна Николаевна Шулепова. Сыктывкар: Геопринт, 2005. С. 20—28.
13. Юдович Я. Э. Фосфатсодержащие силикатно-кремнистые конкреции в терригенных толщах // Постседиментационное минералообразование в осадочных формациях: Сб. тр. Тюмень: ЗапСибНИГНИ, 1985. С. 118—123.
14. Юдович Я. Э., Беляев А. А., Кетрис М. П. Геохимия и рудогенез черносланцевых формаций Пай-Хоя. СПб: Наука, 1998. 366 с.
15. Юдович Я. Э., Кетрис М. П. Основы литохимии. СПб: Наука, 2000. 479 с.
16. Юдович Я. Э., Шишкин М. А., Лютиков Н. В. и др. Геохимия и рудогенез черных сланцев Лемвинской зоны Севера Урала. Сыктывкар: Пролог, 1998. 340 с.

ПАЙ-ХОЙСКИЙ ГЕОХИМИЧЕСКИЙ ФЕНОМЕН: ДЫХАНИЕ МАНТИИ?

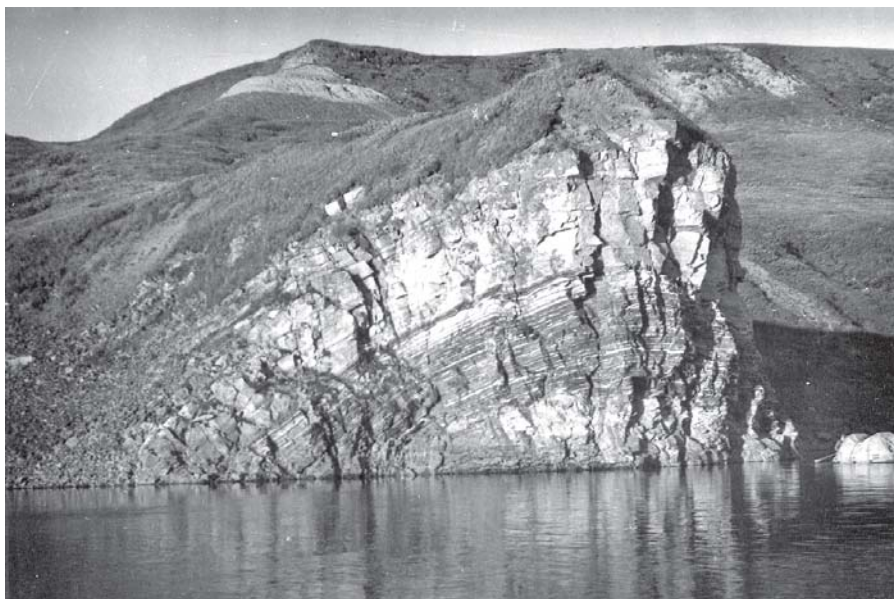
В черносланцевой толще карбона Пай-Хоя, относимой к Лемвинской (Карской) структурно-формационной зоне [5, 15], между существенно сланцевыми толщами C_1V_1 и C_2-C_3 , выделяется *карбонатная толща*, которую при среднемасштабных геологических съемках М. А. Маслова (1970 г.) и А. С. Микляева (1973 г.) датировали как C_1V_{2-3+n} .

Нижнюю часть толщи мощностью 100—150 м (условно — окскую) составляют детритовые известняки и кремнистые породы. Это очень характерная пачка равноплитчатых слоистых известняков с линзами, поясами и прослоями черных седиментационно-диагенетических карбонатных кремней и небольших прослоек черных углеродисто-глинисто-кремнистых сланцев. В кварц-кальцитовых жилах, в изобилии встречающихся в этой пачке в зонах разломов, постоянное присутствие сфалерит и сульванит [22, 23], а в протоlochках жил — барит.

Верхнюю часть толщи мощностью 80—100 м (условно — серпуховскую) слагают детритовые известняки, тонкополосчатые строматолитоподобные известняки, глазковые доломитовые известняки, известковые доломиты, мраморовидные известняки, карбонатные брекчии, кремнистые породы и пластовые бариты. Эта исключительно своеобразная ассоциация характерна только для этого стратиграфического интервала и развита по всему Пай-Хою. На темном фоне черносланцевого карбона серпуховская толща резко выделяется своей светлой окраской (фот. 1).

Особенно примечателен залегающий в кровле толщи пласт сахарно-белого мраморовидного известняка толщиной от 2 до 5 м, который при первом знакомстве с разрезом легко принять за согласную мощную кальцитовую жилу! И лишь прослеживание толщи по простиранию при съемках показало, что это стратиформное тело — осадочный пласт, а не жила. Именно по этому пласту, который условно считали намюрским, воркутинские геологи проводили границу между C_1 и C_2 .

Интерес к серпуховской толще особенно возрос, когда в самых верхах ее, на границе с черносланцевыми отложениями C_2-C_3 , было открыто тело (или тела?) стратиформных баритов — *Карское баритовое месторождение*, детально изученное Н. П. Юшкиным [21, 22]. В дальнейшем похо-



Фот. 1. Обнажение серпуховской толщи Ка-40 на правом берегу Кары, в 1.5 км по прямой выше устья р. Силоваяхи.
Фото Г. Ф. Семенова

жие породы были обнаружены и в Лемвинской зоне Полярного Урала в ассоциации со стратиформными баритами, на Собских месторождениях баритов [20], и значительно южнее — в верховьях руч. Няньворгавожа и р. Колокольни [2, 6]. По данным Н. И. Тимониной [11], аналоги этой толщи узнаются и на Южном острове Новой Земли.

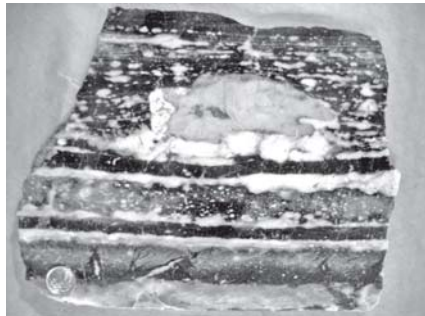
Когда в 1977 г. на Пай-Хой впервые пришли геохимики и литологи нашего института, серпуховская толща привлекла их повышенное внимание уже своим необычным обликом. Очень скоро выяснилось, что это внимание было отнюдь не напрасным. По мере ее изучения серпуховская толща преподносила сюрпризы — один за другим. Дело кончилось тем, что наши литологи А. А. Беляев, Г. Ф. Семенов и А. И. Елисеев, при посильном участии автора, *разработали весьма оригинальную генетическую концепцию*.

Об этой захватывающей истории и рассказывается в данной заметке.

Пай-Хойский геохимический феномен

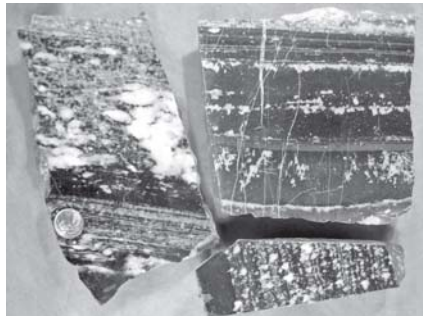
Так же называлась статья, опубликованная мною в «Ежегоднике Ин-та геологии» по свежим следам — сразу после первого пай-хойского полевого сезона (1977 г.). Она имела подзаголовок: «Горизонт визейских известняков, обогащенных *Sr и Ba*» [13]. Этим «геохимическим феноменом» и была серпуховская толща, в которой можно выделить снизу вверх четыре пачки [15, с. 92]:

- 1) переслаивание детритовых и тонкослоистых строматолитоподобных известняков (20—30 м);
- 2) тонкослоистые строматолитоподобные известняки (фот. 2—4) и глазковые доломитовые известняки (фот. 5) или известковые доломиты (от 15 до 32 м);
- 3) кремнистые доломиты и радиоляриты (2—12 м);
- 4) детритовые известняки, белые мраморовидные известняки (фот. 6), известняковые брекчии, кремнисто-глинистые сланцы, пластовые бариты (15—20 м). Заметим, что известняковые брекчии — характернейший литотип стратиграфического интервала $C_1^3—C_2$, узнаваемый на огромных расстояниях вдоль всего западного склона севера Урала [4]; в них как на Урале, так и здесь часто встречается флюорит [14, 20].



Фот. 2. Тонкослоистые строматолито-подобные известняки.

На фот. 2—6 — образцы из коллекции Г. Ф. Семенова, фото А. Н. Сандулы



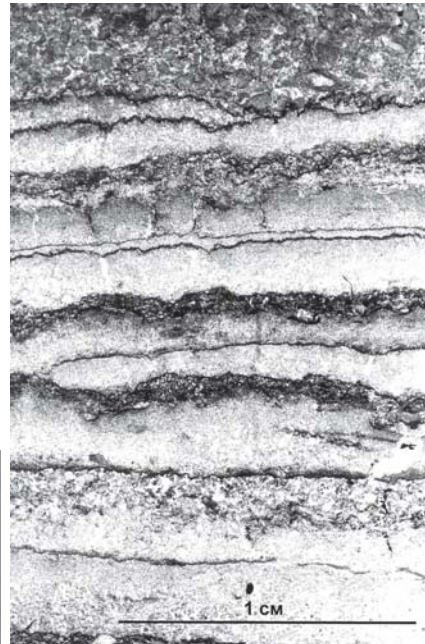
Фот. 3. Тесный парагенез тонкослоистых и глазковых известняков



Фот. 5. Глазковые доломитовые известняки или известковые доломиты. Доломитизирован только матрикс, глазки чисто кальцитовые



Фот. 6. Белые сахаровидные прослои, сложенные мелкокристаллическим кальцитом, — та же самая порода, которая образует и мощные пласты белых «мраморовидных» известняков в верхах серпуховской толщи



Фот. 4. Строматолитоподобные известняки под микроскопом (большой шлиф, без анализатора)

При этом очевидны теснейшие генетические связи между глазковыми, полосатыми и мраморовидными известняками. Действительно, белые полосы в строматолитоподобных известняках ничем не отличаются от мощных пластов мраморовидных известняков и от белых кальцитовых «глазков». Сгруживание последних образует пятнистые известняки (фот. 3), постепенно переходящие в однородные мраморовидные известняки.

«Феномен» же заключался в том, что **вся** серпуховская толща оказалась «заражена» стронцием и барием. В статье были приведены полуколичественные спектральные анализы 35 представительных проб, в которых содержания Sr не опускались ниже 1000 г/т, а Ba — ниже 100 г/т, что очень много для чистых карбонатных (или кремнисто-карбонатных) пород без глинистой примеси.

Мы могли ответственно судить об аномалиях, потому что к тому времени наработали отличную базу для сравнения — в результате 10-летних исследований был уже установлен *геохимический фон палеозоя* Елецкой структурно-фациальной зоны на севере Урала. Так вот, фоновые (околокарбонатные) содержания Sr в Елецкой зоне составляли всего лишь 300—400 г/т в известняках и не более 50—100 г/т в доломитах, а Ba — не более 10—30 г/т [14, 18].

Между тем вычисленное позже по данным количественных анализов среднее медианное содержание Sr в серпуховской толще, оцененное по сборным пробам, составляет 1100 ± 170 г/т, что по меньшей мере втрое выше кларка карбонатных пород вообще [18] и пай-хойских, в частности. По отдельным сборным пробам (например, Ка-10Т) содержания Sr достигают 1900 г/т, а по частным пробам — до 4800 г/т (обр. Ка40/668 — белый сахаровидный известняк из обнажения на фот. 1). По литотипам серпуховских карбонатов средние содержания Sr меняются от 1700 г/т в детритовых и слоистых известняках до 2800 г/т в глазковых известково-доломитовых породах.

Еще более высокие содержания стронция встречаются в слоях туфогенных карбонатов на руч.-Карбонатном (Патэркаяха), правом притоке Кары (обр. 39/607, кол. А. А. Беляева). Особенно мощными аномалиями Sr отличаются белые мраморовидные известняки на р. Сесия, притоке р. Силовых: например, 20000 г/т (обр. Се16/2145) и 12000 г/т (обр. Се18/2155 из пласта мощностью 0.3 м). Интересно, что как в этих, так и во всех вообще стронциеносных карбонатах рентгеновский анализ кроме рефлексов кальцита неизменно показывает рефлекс 2.84 Е, который не удается приписать ни одной из известных Sr-фаз.

Что касается Ba, то по всем типам серпуховских карбонатов — детритовым, полосатым, глазковым, мраморовидным — *средние арифметические* содержания Ba колеблются от 600 до 1200 г/т, при наличии резких аномалий, достигающих 1.4 %. И хотя общая медиана (260 ± 130 г/т) «гасит» резкие аномалии, показательное среднее отношение Sr:Ba, составляющее около 4:1. Это отношение аномально низкое, так как при кларковых содержаниях Sr и Ba в известняках (300—400 и 10—20 г/т) оно составляет не менее (20—30):1. **Следовательно, хотя серпуховская толща обогащена и стронцием, и барием, относительно кларка обогащение барием более резкое, чем обогащение стронцием.**

Помимо этого, серпуховская толща выделяется также постоянным присутствием флюорита в кальцитовых и кварц-кальцитовых прожилках. Это отражает повышенный геохимический фон фтора в этих породах: 840 г/т по 9 сборным пробам и более 1000 г/т по 16 аномальным пробам. Из других заслуживающих упоминания геохимических аномалий серпуховской толщи отметим сурьму и бор. К сожалению, количество аналитического материала по этим элементам было невелико, что не позволило подметить каких-либо эмпирических закономерностей, кроме самого появления этих элементов в карбонатных породах, оттеняющего необычный генезис этих последних.

Наконец, интригующим фактом оказалось присутствие *туффоидов* в пяти образцах с Кары и руч. Карбонатного [15, с. 106]. Карбонатное вещество этих пород либо известковое (обр. 39/607), либо чаще доломитистое (остальные) и составляет в последних 25—30 % от породы. Характерны мощные накопления серы (в виде мелкоглобулярного пирита), удивительные для светлоокрашенных пород, большие накопления Ba и/или Sr, невыдержанные значения соотношений щелочей (ЩМ от 0.14 до 4.83), сравнительно повышенное их содержание (до 3.7 %) при относительно повышенных содержаниях глинозема (до 12.6 %) и железа (до 6.6 %). Очевидно присутствие в этих породах не кремнистого вещества, а силикатов, что и обуславливает значения гидролизатного модуля ГМ (до 0.44), отвечающие сиаллитам, а не силитам. Все эти признаки в совокупности позволяют считать эти породы туффоидами [17].

Итак, в карбоне сланцевой зоны Пай-Хоя был выявлен мощный стронциеносный и бариеносный горизонт серпуховского возраста, к верхам которого приурочены пластовые бариты. С этим

горизонтом могут быть также связаны эпигенетические месторождения целестина или стронцианита: ведь в каждом кубометре серпуховских карбонатов содержится в среднем около 3 кг стронция. Впервые идея о том, что именно вмещающие породы послужили ресурсом для формирования эпигенетических гидротермальных баритовых и целестиновых руд, была выдвинута Н. П. Юшкиным, который, впрочем, под «вмещающими породами» понимал весь палеозойский разрез сланцевой зоны Пай-Хой-Вайгач-Южноновоземельского антиклинория [21].

Первая интерпретация: красивая... но эклектическая

Первоначально казалось, что объяснение природы «пай-хойского геохимического феномена» не представляет затруднений.

Прежде всего, сам характер массового площадного опробования серпуховской толщи на Пай-Хое исключал локальные толкования — «феномен» был явно региональным: *«Регионально-выдержанное закономерное строение серпуховской пачки, члены которой легко узнаются в далеко разобраных разрезах..., безусловное отсутствие какой-либо единой системы разломов, соединяющих все точки с выходами серпуховской толщи, заставляют отклонить предположение о наложенном, метасоматическом характере стронций-бариевых концентраций. Их следует считать сингенетичными самой толще. В пользу этого свидетельствует и обогащение пачки не только Sr и Ba, но также F (флюорит) и U (повышенная примерно в 1.5—2 раза против фоновой гамма-активность)»* [13, с. 25].

Затем, «феномен» нельзя было рассматривать только как пай-хойскую достопримечательность, ввиду наличия явных аналогов на севере Урала: *«Сходными признаками характеризуются также толщи C_1 и C_2 на Печорском Урале ...причем они также содержат мощные пачки карбонатных брекчий, в частности протвинского возраста...»* [там же, с. 25].

Здесь бы и следовало остановиться, зафиксировав то, что позднее было названо *надрегиональным Sr-Ba-F-U ($\pm$ В, Hg)-геохимическим горизонтом*, явно вулканогенной природы [12].

Но поскольку таких замечательных карбонатных пород на Печорском Урале я не встречал (позже выяснилось, почему: именно потому, что еще не поработал в Лемвинской зоне Урала), к краткому «эндогенному» заключению был прицеплен солидный экзогенный (эвапоритовый) довесок: *«Высоко специфичный облик пород: сочетание хомогенных белых известняков, тонкополосчатых известняков и доломитов, при полном отсутствии остатков фауны, позволяют трактовать эту толщу как часть эвапоритовой колонки. Но для таких толщ, как известно, характерно обогащение $Sr <...>$ и F, а в некоторых случаях и Ba. Нахождение этой толщи в Лемвинской зоне (возможное влияние вулканизма) придает, вероятно, ей дополнительное своеобразие (Ba, U, Zn, Cu, V)»* [13, с. 25].

Вот это «дополнительное своеобразие» и есть эклектика, поскольку вулканогенная трактовка вполне самодостаточна и в эвапоритах не нуждается. Однако в оправдание следует сказать, что основания для экзогенной трактовки аномалий имелись, и весьма серьезные.

Во-первых — это строматолитоподобный облик полосчатых известняков. Г. Ф. Семенов, опиравший такие породы на р. Силовыхе, уверенно трактовал их как биогермные. Он также отметил их стронциенность: *«Биогермные известняки визейской толщи имеют повышенные содержания стронция. По данным спектрального анализа (аналитик Т. И. Иванова) содержание его достигает 0.5—1 %. Интересно, что в прослоях детритовых известняков среди биогермной толщи, как и в подстилающих детритовых известняках, содержание стронция в 10—20 раз меньше»* [7, с. 42].

Во-вторых, традиционно считалось, что строматолиты — образования мелководные, едва ли не литоральные, поскольку сформированы фотосинтезирующими известковыми водорослями, нуждавшимися в солнечном свете.

В-третьих, было давно установлено, что именно в серпуховском веке на нашей территории произошла сильная аридизация климата — ведь не случайно в разрезе карбона доломиты появились именно в серпуховских слоях [4, 14]. Более того, на Южном острове Новой Земли в серпуховской толще присутствуют и ангидриты — бесспорная улика эвапоритового процесса [21, 22].

Наконец, в-четвертых (хотя это соображение появилось у меня гораздо позже), глазковые структуры весьма напоминают структуры «птичьего глаза» — *bird's eye*, которые считаются типичными именно для эвапоритовых карбонатов.

Таким образом, все вместе взятое дружно *свидетельствовало в пользу мелководного эвапоритового характера серпуховской толщи*, как будто непринужденно объясняющего аномалии Sr, Ba и F.

Хорошо, а причем тут уран? И вообще, как объяснить эвапоритовым процессом сходство серпуховской геохимии в толщах, удаленных друг от друга на сотни километров? Что ж, это можно было аттестовать как «дополнительное своеобразие». По крайней мере — никто из геологов (частенько прибегающих к подобной эклектике) в меня за это камня не бросил...

Изотопия углерода — отрезвляющие данные

В течение нескольких лет после работ на Пай-Хое, проведенных в 1977—1979 гг., мы пребывали в приятном сознании того, что не только обнаружили «пай-хойский геохимический феномен», но и дали ему вполне правдоподобное толкование. Однако время шло, выполнялись количественные анализы огромных коллекций (первоначально охарактеризованных только полуколичественно), настал черед и для изотопных анализов карбонатного углерода и кислорода — $C_{\text{карб}}$ и $O_{\text{карб}}$. Я отдавал на анализ свою коллекцию сборных проб и некоторые образцы, переданные мне А. А. Беляевым и Г. Ф. Семеновым, а они независимо анализировали свои образцы у Н. В. Суханова (в нашем институте) и В. Н. Кулешова (в ГИНе) [1]. В дальнейшем эти аналитические данные были объединены и обобщены [19; 15, с. 188—197].

Оставляя в стороне другие полученные данные, хотя они также весьма интересны, отметим лишь главный факт — резкую изотопную аномальность карбонатного углерода серпуховской толщи. На диаграмме в координатах $\delta^{13}C_{\text{карб}}$ (PDB) — $\delta^{18}O_{\text{карб}}$ (SMOW) точки серпуховских карбонатов образовали *отдельное поле*, ограниченное значениями от -9 до -27 ‰ по абсциссе и от $+23$ до $+27$ ‰ по ординате. По кислороду серпуховские карбонаты мало отличаются от нормально-морских, хотя также несколько облегчены.

При этом обнаружилась замечательная изотопная гетерогенность серпуховских карбонатов: глазки гораздо сильнее обогащены изотопом ^{12}C , чем вмещающая их масса. По анализам коллекции Г. Ф. Семенова и А. А. Беляева, разница величины $\delta^{13}C$ между кальцитовыми глазками и доломитизированной матрицей может достигать 16 ‰! Кроме того, изотопный состав углерода в самих глазках не остается постоянным и колеблется от -18 до -22 ‰. Поэтому определения $\delta^{13}C$, выполненные по валовым пробам глазковых пород, могут давать значительные колебания, определяемые как содержанием кальцитового материала глазков, так и составом последнего.

Таким образом, карбонатный углерод серпуховских карбонатов оказался аномально облегченным; это сразу «хоронит» эвапоритовую модель — в эвапоритовом процессе может сформироваться только утяжеленный углерод, но отнюдь не облегченный!

Итак, мы должны отбросить эклектику и вновь обратиться к эндогенной модели формирования серпуховских карбонатов. Еще в начале 1980-х гг. мы осторожно допускали участие в их формировании эндогенного вещества [18, с. 129—130]. Позднее Г. Ф. Семенов и А. А. Беляев уже вполне уверенно высказались в пользу эксгальтационно-осадочного генезиса серпуховских карбонатов и связанных с ними пластовых баритов [8], опираясь в числе прочего и на изотопные данные [1].

Проблема генезиса

Всем нам было очевидно, что ***генезис серпуховских пород нельзя трактовать в отрыве от генезиса пластовых баритов***, залегающих в верхах серпуховской толщи и, возможно, имеющих уже среднекарбонный возраст.

В частности, возникает вопрос о том, не связаны ли содержания Ва в серпуховских карбонатах с наличием или отсутствием в верхней части разреза пластовых баритов. На этот вопрос можно ответить положительно. Во всяком случае карбонаты из разреза Баритового Лога (р. Нгэрмпэха) показывают наиболее мощные аномалии Ва, достигающие 0.8—1 %. Если, согласно Г. Ф. Семенову, мраморовидные известняки верхов серпуховской толщи являются фациальными эквивалентами баритов, то можно допустить, что бариты формировались там, где на дне разгружались сольфатары, поставляющие необходимую для садки барита серу. Об этом же свидетельствуют изотопные исследования Т. И. Тараниной [9], согласно которым сера карских баритов отвечает эндогенной (но не сере морской воды!).

Генезис карских баритов был впервые рассмотрен Н. П. Юшкиным, который пришел к выводу о том, что *«проведенные исследования не только раскрыли полное сходство условий залегания, стро-*

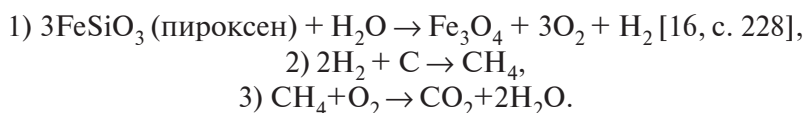
ения и состава всех баритопоявлений, но и дали основание полагать, что они являются фрагментами единого крупного Карского баритового поля, а возможно, даже единого месторождения» [21, с. 13]. На схематической геологической карте Н. П. Юшкин показал бариты в виде единого стратиформного тела, полностью повторяющего рисунок складчатости. Он отметил пластообразную форму баритовых тел мощностью 1—3 м, чаще 1.5 м, их «строгий литологический и стратиграфический контроль», а также неясность в отношении того, единый ли это стратифицированный(?) пласт или система кулисообразных залежей. Теперь мы знаем, что ближе к истине второе: в разрезе серпуховского яруса Г. Ф. Семенов [5, с. 382] показал два пласта барита, переходящих по простираению в пласты белых мраморовидных известняков, которые, таким образом, являются их стратиграфическими эквивалентами.

Весьма существенно, что строматолитоподобные «полосатики», глазковые, белые мраморовидные известняки и тесно с ними связанные бариты залегают среди черносланцевых карбонатных и кремнистых пород глубоководной природы. Об этом свидетельствуют прослои радиоляриевых и спикуловых известняков, кремней-радиоляритов и спонголитов, отсутствие бентосной фауны, тонкая выдержанная слоистость [5, 7, 8]. Это позволяет думать, что гидротермы разгружались на дно достаточно глубоководного бассейна, в котором, возможно, существовали периодически застойные (или даже сероводородные) обстановки. Характерные элементы-примеси серпуховской толщи (помимо стронция и бария), а именно уран, фтор, бор, сурьма, полиметаллы, вполне вписываются в эту картину.

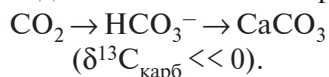
В таком случае, отчего серпуховская толща сопровождается пластовыми баритами, по всей видимости ей сингенетичными, но не сопровождается пластовыми целестинами? Причина может заключаться в различной растворимости сульфатов и карбонатов Ca, Ba, Sr. При отсутствии заметных количеств Ba в системе «CO₂ + Sr (эксгальции) — морская вода» может формироваться только SrCO₃, ибо растворимость его значительно ниже, чем у SrSO₄. При наличии в системе Ba, он будет связывать избыток сульфата в барит, также препятствуя садке целестина. Вообще для садки целестина понадобится очень значительный избыток сульфата, так как прежде должен сформироваться еще и гипс, обладающий меньшей растворимостью, чем целестин. Таким образом, в предполагаемых условиях подводных эксгальций (при поступлении в морскую воду BaCl₂, SrCl₂, SrHCO₃, CH₄, CO₂) сингенетичное осаждение целестина представляется маловероятным.

Остается объяснить последнее по счету, но, может быть, первое по важности — причину облегчения изотопного состава карбонатного углерода в серпуховской толще. Как правило, накопление в карбонатах легкого изотопа ¹²C связывают с окислением биогенного органического вещества (ОВ). Именно по этой причине конкреционные и конкрециодные карбонаты повсеместно имеют облегченный углерод. Эта картина наблюдалась нами и в разрезе палеозоя Пай-Хоя — ордовикские, силурийские, девонские, карбоновые карбонатные конкреции и конкрециоды, находящиеся в черносланцевых толщах, под влиянием диагенетического CO₂, образовавшегося из ОВ вмещающих черных сланцев, показывали явно облегченный состав C_{карб} — в диапазоне значений δ¹³C от —4 до —10 ‰ [19].

Однако для серпуховской толщи такое объяснение не годится. Во-первых, она сугубо карбонатная — в ней практически нет черных сланцев, во-вторых, карбонаты явно седиментационные, а не конкреционные, а в третьих — такие мощные облегчения углерода (значения δ¹³C_{карб}, достигающие —22 и даже —27 ‰) никак не могут быть обеспечены за счет окисления седиментогенного ОВ. Единственным источником столь сильного облегчения мог быть только CO₂, выделявшийся при окислении углеводородов, в частности мантийного метана, образовавшегося, например, по цепочке реакций:



Получившийся в реакции (3) эндогенный CO₂ может унаследовать от метана легкий изотопный состав углерода, который мы и наблюдаем в хомогенных серпуховских карбонатах:



В связи с этим обращают на себя внимание недавно описанные во впадине Дерюгина (Охотское море) гидротермально-осадочные бариты, формирование которых связывают с углеводород-

ными струями. Здесь при драгировании морского дна в интервале глубин 1470—1480 м были подняты десятки килограммов баритовых руд и вмещающих их осадков с сильным запахом сероводорода. Сера баритов по изотопному составу отвечает морской воде ($\delta^{34}\text{S} = 20\text{‰}$); судя по изотопному составу кислорода ($\delta^{18}\text{O}$ от +2.4 до +4.5 ‰), температура образования баритов отвечала придонным водам (т. е. от +2 до +8 °C). Углерод карбонатов по изотопному составу облегчен ($\delta^{13}\text{C} -19.4\text{‰}$) и сильно облегчен (до $\delta^{13}\text{C} -38.8\text{‰}$), «что указывает на образование их за счет окисления биогенного и термогенного (нефтяного) метана» [3, с. 108]. Исследователи пришли к выводу, что образование барита связано с разгрузкой на морское дно термальных вод по глубинным окраинно-океаническим разломам. Предполагается, что сначала во впадину прорвались по разломам нефтяные газы, затем вулканогенный прогрев осадочной толщи привел в действие грязевые вулканы.

Однако, как выяснил Н. П. Юшкин [21, 22], наши бариты сформировались из горячих растворов (120—300 °C). Кроме того, нельзя забывать о глубоком термальном эпигенезе пайхойских толщ, в результате которого газово-жидкие включения в минералах вполне могли прогреться до «гидротермальных» температур [10]. Поэтому в нашем случае более вероятным представляется не нефтяной, а вулканогенный гидротермально-эксплятивный источник углеводородов — такой же, как источник Sr, Ba, F, U и других рудных элементов-примесей. По-видимому, в серпуховской толще сохранились и прямые улики взрывного (подводного?) вулканизма в виде прослоев туффидов.

Выводы

1. Обнаруженный в конце 1970-х гг. «пай-хойский геохимический феномен», а именно региональное обогащение стронцием и барием весьма необычной в литологическом отношении пачки серпуховских карбонатов, хотя и является специфической «достопримечательностью» черносланцевого палеозоя Пай-Хоя, имеет аналоги на Полярном Урале и Новой Земле.

2. Установлено, что на огромной территории, в местах, разделенных сотнями километров друг от друга, — на юге (рр. Колокольня, Няньворгавож) и севере (р. Собь) Лемвинской зоны Полярного Урала, на всем Пай-Хое (рр. Кара, Силова-яха и др.), а также и на Южном острове Новой Земли, в стратиграфическом интервале C_1^3 — C_2 протягивается *надрегиональный геохимический горизонт*, повсеместно (хотя и в разной степени) обогащенный Sr, Ba, F, U, а также, по-видимому, и некоторыми другими химическими элементами, такими, как B, Sb, Hg, Cu, V, Zn. Именно с этим горизонтом генетически связаны гидротермально-осадочные бариты Пай-Хоя и Полярного Урала.

3. Формирование Sr-Ba-F-U-надрегионального горизонта связано с крупным эндогенным событием, скорее всего с раскалыванием земной коры Лемвинской (сланцевой) зоны и разгрузкой на морское дно глубинных (мантийных?) флюидов и вулканических экспляций.

4. Особенности изотопной геохимии карбонатного углерода подсказывают, что в составе глубинных флюидов присутствовали углеводороды (скорее всего метан).

Сердечно благодарю Г. Ф. Семенова за предоставление некоторых фотографий и коллекции штуфов и А. Н. Сандулу — за фотографирование штуфов.

Литература

1. Беляев А. А., Семенов Г. Ф., Суханов Н. В. Изотопный состав кислорода и углерода карбонатных пород сланцевой зоны Пай-Хоя // Геология и полезные ископаемые Европейского Северо-Востока СССР. Сыктывкар, 1983. С. 53—54. (Тр. Ин-та геологии Коми фил. АН СССР. Вып. 44).
2. Беляев А. А., Семенов Г. Ф., Юдович Я. Э. Баритопоявление в нижнекаменноугольных отложениях на Полярном Урале // Литология, угленосность и рудогенез осадочных толщ Северо-Востока европейской части СССР: Тр. X геол. конф. Коми АССР. Сыктывкар, 1987. С. 132—133.
3. Газогеохимическое районирование и минеральные ассоциации дна Охотского моря / А. И. Обжигов, Н. В. Астахова, М. И. Липкина и др. Владивосток: Дальнаука, 1999. 183 с.
4. Елисеев А. И. Формации зон ограничения северо-востока Европейской платформы (поздний девон и карбон). Л.: Наука, 1978. 192 с.
5. Осадочные формации Пай-Хоя и перспективы их рудоносности / А. И. Елисеев, Я. Э. Юдович, А. А. Беляев, Г. Ф. Семенов. Сыктывкар, 1984. 50 с. (Серия «Науч. рекомендации — нар. хоз-ву» / Коми фил. АН СССР. Вып. 48).
6. Салдин В. А. Находка баритов в яйюской свите на р. Колокольне (Полярный Урал) // Литология и геохимия осадочных формаций северо-востока европейской части России. Сыктывкар, 1992. С. 80—82. (Тр. Ин-та геологии Коми научного центра УрО РАН.

Вып. 79). **7. Семенов Г. Ф.** Биогермные известняки в каменноугольных отложениях лемвинского типа на р. Силове (Пай-Хой) // Литология и геохимия палеозойских формаций севера Урала и Пай-Хоя. Сыктывкар, 1979. С. 40—42. (Тр. Ин-та геологии Коми фил. АН СССР. Вып. 28). **8. Семенов Г. Ф., Беляев А. А.** Литология нижнекаменноугольных баритоносных отложений на р. Каре (Пай-Хой) // Рудогенез и геохимия осадочных формаций Пай-Хоя и Тимана. М.: ВИНТИ, 1982. № 4714 Деп. С. 34—57. **9. Таранина Т. И.** Минеральные комплексы баритовых месторождений Полярного Урала и Пай-Хоя // Топоминералогия и минералы рудоносных регионов. Сыктывкар, 1984. С. 55—59. (Тр. Ин-та геологии Коми фил. АН СССР. Вып. 45). **10. Термальный** эпигенез палеозойских отложений Пай-Хоя / А. А. Беляев, А. А. Иевлев, В. В. Юдин, Н. С. Овнатанова. Сыктывкар, 1989. 24 с. (Научные доклады / Коми НЦ УрО АН СССР Вып. 224). **11. Тимошин Н. И.** Основные черты тектоники и особенности истории геологического развития Южно-Новоземельско-Вайгачского антиклинория // Тектоника и нефтегазоносность Тимано-Печорской провинции и ее структурное обрамление. Сыктывкар 1978. С. 16—29. (Тр. Ин-та геол. Коми фил. АН СССР. Вып. 26). **12. Юдович Я. Э.** Геохимические горизонты в палеозое севера Урала и Пай-Хоя // 27-й Международный геологический конгресс: Тез. докл. Т. 9, ч. 2. М., 1984. С. 195. **13. Юдович Я. Э.** Пай-Хойский геохимический феномен (горизонт визейских известняков, обогащенных Sr и Ba) // Геология и полезные ископаемые Северо-Востока европейской части СССР: Ежегодник-1977. Сыктывкар, 1978. С. 21—26. (Тр. Ин-та геологии Коми фил. АН СССР. Вып. 27). **14. Юдович Я. Э.** Региональная геохимия осадочных толщ. Л.: Наука, 1981. 276 с. **15. Юдович Я. Э., Беляев А. А., Кетрис М. П.** Геохимия и рудогенез черных сланцев Пай-Хоя. Л.: Наука, 1998. 366 с. **16. Юдович Я. Э., Кетрис М. П.** Геохимия черных сланцев. Л.: Наука, 1988. 272 с. **17. Юдович Я. Э., Кетрис М. П.** Основы литохимии. СПб.: Наука, 2000. 479 с. **18. Юдович Я. Э., Майдль Т. В., Иванова Т. И.** Геохимия стронция в карбонатных отложениях. (В связи с проблемой геохимической диагностики рифов). Л.: Наука, 1980. 152 с. **19. Юдович Я. Э., Суханов Н. В.** Изотопно-аномальные карбонаты в черносланцевых толщах Пай-Хоя // Докл. АН СССР, 1984. Т. 275, № 2. С. 445—449. **20. Юдович Я. Э., Шишкин М. А., Лютиков Н. В., Кетрис М. П., Беляев А. А.** Геохимия и рудогенез черных сланцев Лемвинской зоны севера Урала. Сыктывкар: Пролог, 1998. 340 с. **21. Юшкин Н. П.** Барит и целестин Пайхойско-Южноновоземельской провинции (месторождения, минералогия, перспективы). Сыктывкар, 1978. 48 с. (Серия «Науч. рекомендации — нар. хоз-ву» / Коми фил. АН СССР. Вып. 13). **22. Юшкин Н. П.** Опыт среднемасштабной топоминералогии: Пайхойско-Южноновоземельская минералогическая провинция. Л.: Наука, 1980. 376 с. **23. Юшкин Н. П., Брызгалов И. А., Янулов К. П.** Минералогия и физические свойства сульванита // Минералы и парагенезисы минералов гидротермальных месторождений. Л.: Наука, 1974. С. 76—93.

СЕМЬ ГЕНОТИПОВ ФОСФОГЕНЕЗА*

2 июня 2006 г. в Институте геологии и геохимии им. Заварицкого в Екатеринбурге защищалась кандидатская диссертация Л. П. Яковлевой «Южно-Уральский позднепалеозойский фосфоритоносный бассейн: геология, основные типы фосфатопоявлений, их связь с фациями, петрография и геохимия фосфоритов» [10]. В этой превосходной работе диссертанткой были выделены пять морфологических и одновременно фациальных типов фосфоритов в отложениях карбона–перми Южного Урала.

Размышляя над предложенной ею типизацией и привлекая к рассмотрению данные как по более древним, так и по современным фосфоритам, я посчитал возможным выделить семь генотипов фосфатонакопления. В этом сообщении использованы три главных источника данных: обширный очерк «Фосфор» в книге по элементам-примесям в черных сланцах [7, с. 177—202]; книга Г. Н. Батурина «Фосфатонакопление в океане» [1], где он значительно развивает свою известную монографию 1978 г. («Фосфориты на дне океана»); упомянутая диссертация Л. П. Яковлевой [10].

Генотипы фосфатонакопления выделяются ниже по механизму формирования твердого фосфата кальция, по фациям, где такое осаждение происходит, и в некоторых случаях по источнику фосфора.

1. Древний (венд-кембрийский) строматолитовый метасоматический генотип

К данному типу относятся крупнейшие месторождения пластовых так называемых зернистых фосфоритов в Казахстане (Каратау), в Монголии (месторождение Хубсугул, кстати сказать, изученное нашими геологами), в Китае на платформе Янцзы (подозреваю, что и там вклад наших геологов был велик), в Индии (Низкие Гималаи) и в Австралии (Джорджина). Возраст их колеблется от границы венд-кембрий до нижнего, а где-то, вероятно, и до среднего (?) кембрия включительно.

Предполагается, что это были прибрежные или даже литоральные карбонатные строматолиты на огромном по протяженности шельфе, окаймлявшем венд-кембрийский суперконтинент. На них периодически либо выплескивался апвеллинг, либо поступали воды с ближайшей суши — в обоих случаях с повышенным содержанием растворенного фосфата. Эти воды производили метасоматическую фосфатизацию строматолитов. **Этот генотип — вымерший, актуалистического аналога не имеет.**

Замечательно, что строматолитовая природа этих фосфоритов была не столько открыта, сколько переоткрыта заново — в результате ревизии старых литологических коллекций. В частности, такой ревизией занимался наш известный новосибирский литолог Эрик Аршавинович Еганов, который лично посетил чуть ли не все фосфоритовые месторождения мира, но главным объектом изучения которого был бассейн Каратау. И вот уже в 1980-е гг., вновь поставя шлифы тех же, казалось бы раньше досконально изученных фосфоритов Каратау под микроскоп при больших увеличениях, он с изумлением убедился: практически всё, что ранее аттестовалось литологами как «бесструктурный фосфат», имело в действительности микрослоистую структуру! [2].

Парадоксальность строматолитовой природы данных фосфоритов состоит в том, что науке неизвестны никакие водоросли с «фосфорной функцией», т. е. такие растения, которые бы секретируют фосфат кальция в процессе своей жизнедеятельности — фосфатизация всех известных биоморфных образований является только постмортальной. Единственным исключением из этого правила, которое случилось в биосфере только один-единственный раз в раннем ордовике, были беззамковые брахиоподы-оболиды, которые строили свою раковину не из карбоната кальция, а из фосфата. Больше таких примеров мы не знаем.

* Доклад на геологическом семинаре Ин-та геологии и геохимии им. А. Н. Заварицкого (г. Екатеринбург), прочтенный 1 июня 2006 г.

Следовательно, фосфатные строматолиты венда-кембрия первоначально были, как и все другие строматолиты, *карбонатными*, а фосфатизация в них — вторичная, метасоматическая (скорее всего, очень ранняя — диагенетическая). Для *геохимии* фосфора этот факт имеет (как будет видно далее) ключевое значение.

2. Черносланцевый диагенетический генотип

Фосфориты формируются в поровых водах углеродистых осадков вследствие пересыщения их фосфатом кальция. Источником фосфора является разлагающееся органическое вещество. Этот генотип был открыт Г. Н. Батуриным в 1968 г., в третьем рейсе научно-исследовательского судна «Академик Курчатов», в современных углеродистых диатомовых осадках зоны апвеллинга на внутреннем шельфе ЮЗ Африки. Почти полным аналогом этого генотипа являются углеродистые илы на шельфе Перу и Чили, но там в осадках содержание $C_{орг}$ ещё более высокое. Впоследствии это было официально зарегистрировано в качестве *научного открытия* в геологии. Концепция Батурина имеет две важные особенности [7, с. 185].

Во-первых, источником рассеянного в углеродистом диатомовом осадке фосфата кальция является не «обезличенный» ресурс гидрогенного фосфора глубинных вод (как в известной хемогенной модели А. В. Казакова, 1939 г.), а биогенный фосфор ($P_{био}$), непосредственно освобождаемый в иловую воду. Важной статьей прихода фосфора в этой модели является биоморфный минеральный фосфат (т. е. костный детрит, сложенный гидроксил-карбонат-апатитом), а также копролиты, содержащие до 4 % P_2O_5 . При этом недостаток Са может вести к формированию не апатита, а магниезиального фосфата — струвита [7, с. 180].

Во-вторых, уже на стадии диагенеза в углеродистом осадке формируются локальные стяжения фосфатов: от крошечных мягких сгустков ила со слегка повышенными содержаниями P_2O_5 до плотных бурых желваков размером в первые сантиметры и с содержаниями P_2O_5 до 31—33 %. Если (путем подводного перемива) обогатить такой осадок, сконцентрировав в нем фосфатные желваки и зерна, то получатся промышленные фосфориты (см. ниже — генотип б).

Несомненно, что в древних черносланцевых отложениях имеются аналоги этого «апвеллингового» генотипа — именно ему обязаны многочисленные аномалии фосфора во многих фанерозойских черных сланцах [7, с. 187—189], но самым известным примером является, конечно, грандиозная верхнепермская формация Фосфория на Западе США. Важнейшей литологической чертой Фосфории является то, что она черносланцевая; ее нижняя фосфатоносная подсвета Мид Пик мощностью около 45 м даже в среднем содержит около 5 % ОВ (и 10.6 % P_2O_5), а в верхнем ванадиеносном (в среднем 0.68 % V_2O_5) низкофосфористом (P_2O_5 около 2 %) пакете мощностью около 10 м содержание ОВ может достигать 17 % [7, с. 189].



Фациальная и палеотектоническая позиция основных верхнепалеозойских типов фосфатопроявлений в Предуральском краевом прогибе и смежных территориях (из автореферата Яковлевой Л. П. [10])

1 — обогащение фосфатным веществом рифовых известняков, 2 — плащеобразные залежи высококачественных фосфоритов, 3 — нептунические дайки, заполненные обогащенным фосфатом мергелисто-глинистым веществом, 4 — нептунические дайки, заполненные продуктами разрушения пород, перекрывающих рифы, 5 — желваковые фосфориты, 6 — пластовые фосфориты, 7 — конгломераты, 8 — песчаники, 9 — аргиллиты, мергели, 10 — известняки. КП — карбонатная платформа

При образовании таких фосфоритов среди трех, выделенных нами ранее [6] возможных факторов формирования углеродистых осадков (биопродуктивности — *P*, седиментации — *S* и фоссилизации — *F*), главным, решающим был только первый — фактор увеличенной биопродукции. Как известно, в зонах апвеллинга биопродуктивность поверхностных вод на порядок или даже на два порядка выше, чем в «нормальных» водах с низкими содержаниями растворенного фосфата.

3. Депрессионный биоморфный генотип — «доманиковый»

Это также разновидность черносланцевого генотипа фосфогенеза, однако здесь решающим обстоятельством формирования углеродистых осадков был не фактор повышенной биопродуктивности *P* (он мог быть вполне нормальным или даже пониженным вследствие стагнации бассейна), а фактор замедленной скорости седиментации *S*: терригенная седиментация была полностью или почти полностью выключена, осуществлялась только биогенная (кстати, на шельфе ЮЗ Африки этот фактор эффективно сочетался с фактором повышенной биопродукции!).

В условиях низкой скорости некомпенсированной седиментации реализуется «закономерность Страхова» [6] — концентрирование в осадке биогенного ОВ *за счет слабого его разбавления* абиогенным минеральным веществом. Точно по такому же механизму в осадке концентрировался и костный фосфат — вследствие слабого разбавления осадка терригенным материалом. В 1990 г. мне посчастливилось посетить в Узбекистане Байсунское проявление эоценовых горючих сланцев. В них желтые включения биоморфных фосфатов, представляющие собою кости рыб, чешую или фосфатизированные копролиты, хорошо видны невооруженным глазом, а содержания P_2O_5 в пробах достигали 8.17 % [3].

4. Надрифовый генотип — метасоматический

Растворенный фосфат любого происхождения (например, освобожденный из ОВ в рядом расположенной впадине с углеродистыми осадками или доставленный на погружающийся риф апвеллингом) частично задерживается на кальциевом барьере верхушки рифа и/или на покрывающих его депрессионных осадках. Этот генотип прекрасно описан в диссертации Л. П. Яковлевой, причем в Южно-Уральском бассейне он имеет два морфологических облика: пластовый и конкреционный. Диссертантка справедливо подчеркивает, что конкреционный подтип не менее (а может быть и более) важен, нежели пластовый.

Есть ли актуалистические аналоги этого типа в современном океане? Я думаю, что есть, — надрифовый генотип очень напоминает **фосфатонакопления на подводных горах**, описанные Г. Н. Батуриным [1] в Атлантике (поднятие Сьерра-Леоне, Ново-Английские горы и Угловое поднятие, Китовый хребет, поднятие Авес, хребет Ян-Майен, Срединно-Атлантический хребет), в Пацифике (горы Мид-Пацифик и Уэйк, южная часть Императорского хребта, район Огасавара, хребет Михельсона, Магеллановы горы, гайоты Восточно-Марианского бассейна, север Центральной Пацифики, южная часть Тихого океана), а также в Индийском океане (гора Щербакова и Кокосовое поднятие, гора Эррор, хребет Экватор, Западно-Австралийский хребет, Западно-Индийский хребет).

Наиболее интересными для данной темы являются фосфатопоявления на **гайотах** — подводных горах с плоской, некогда срезанной волнами верхушкой. Среди трех типов гайотов нас «прямо касаются» два: с двухъярусным и одноярусным строениями осадочного чехла на вулканическом основании. На первых нижняя толща мелководная рифогенная, а верхняя — более глубоководная. На вторых осадочный чехол сложен мелководными рифовыми отложениями.

Как указывает Г. Н. Батурин [1, с. 138], *«процессам фосфатизации подвергались в той или иной степени практически все породы, слагающие вершины и верхние части склонов гайотов. Наиболее интенсивно фосфатизированы известняки, включая калькарениты, оолиты и биокластиты — рудистовые, мшанковые, кораллово-водорослевые, нанофораминиферовые, в меньшей степени песчаники, алевролиты, конгломераты и брекчии с карбонатно-фосфатным цементом, реже базальты и гиа-локластиты»*.

Океанологи до сих пор ожесточенно спорят о генезисе фосфоритов на подводных горах. Понятно, что в уральском случае, т. е. имея дело с древними фосфоритами, докопаться до истины еще труднее. Однако мне кажется, что наиболее реальным механизмом фосфатизации верхушки рифа

является погружение рифа на такую глубину, где расположен слой воды, обогащенный фосфором. В современном океане он находится на глубине 200—400 м от поверхности в Северном полушарии, и значительно глубже — в Южном. Однако прямые аналогии здесь неуместны. Во-первых, вследствие повышенного содержания CO_2 в атмосфере, стратификация водной массы окраинного Уральского моря где-нибудь в позднем карбоне могла быть совсем иной; во-вторых, из-за того, что мы все-таки в основном имеем дело с былыми осадками эпиконтинентальных морей, а не с океаническими, прямые аналогии которых так до сих пор и не найдены (хотя нам с В. Н. Пучковым поначалу казалось, что такие осадки уже обнаружены в Лемвинской зоне севера Урала [9]).

Другим, как мне кажется, вполне реальным механизмом надрифовой фосфатизации может быть *околорифовый апвеллинг*. Представим себе цепочку барьерных рифов на краю шельфа, тянущуюся в краевом море на сотни километров вдоль впадины Предуральского краевого прогиба. Вдоль такой цепочки вполне могло проходить течение, а снизу подниматься холодное компенсационное течение — водная масса, обогащенная фосфором, т.е. околорифовый апвеллинг.

5. Вулканогенный генотип, в том числе черносланцевый

Фосфор, выщелоченный из пирокластики, обогащает ближайший к слою пепла слой осадка. Я наблюдал такие явления в черносланцевом карбоне Лемвинской зоны, такое же происхождение могут иметь фосфатопоявления в редкинской свите венда на Русской платформе*. Аналогичные данные в свое время приводились А. В. Ваном по угленосной толще Кузбасса и рядом других исследователей по отложениям иных регионов, содержащим прослой пирокластики. Поскольку особо высокими содержаниями фосфора отличаются щелочные базальтоиды, то континентальные фосфориты могли формироваться в рифтовых озерах на континенте.

Очень интересной разновидностью данного генотипа являются **фосфатсодержащие шамозитово-кремнистые конкреции**, недавно вновь подробно описанные в связи с находками их В. Н. Соиным на черноморском пляже около г. Сочи [8].

Тем не менее необходимо подчеркнуть, что *вулканогенное накопление фосфора характерно в основном для древних (докембрийских) черных сланцев*, и этой проблеме посвящены, в частности, основательные исследования карелид Курской магнитной аномалии и Кольского полуострова [7, с. 193—195].

Здесь хотелось бы только отметить, что авторы, энергично отрицающие реальность вулканогенной поставки фосфора, рассматривают только два механизма: выщелачивание базальта и поступление фосфора в гидротермах. То и другое обычно невелико, поэтому, например, даже такой выдающийся исследователь, как Г. Н. Батурин [1], склонен не придавать вулканогенному фосфору никакого значения, иронически комментируя термин Н. С. Шатского «отдаленные вулканогенные фосфоритоносные формации»: «*И хотя такие формации не найдены, отдаленность оказалась реальной*» [1, с. 387].

Но при этом не был принят во внимание другой, вполне реальный механизм поставки фосфора — *выщелачивание вулканического пепла*. Даже выщелачивание кислого (т. е. бедного фосфором) пепла вулкана Сент-Хелен подняло содержание Р в воде в 23 раза. Это позволяет предположить, что выщелачивание основных пеплов, более богатых фосфором, способно дать ощутимые концентрации растворенного фосфора [7, с. 194], достаточные если не для садки фосфата, то хотя бы для метасоматической фосфатизации карбоната (об этом подробнее будет сказано ниже).

6. Раннеэпигенетический генотип механического обогащения (шлиховой)

Первоначально убогие концентрации конкреционного или костного фосфата промываются течениями или волнами при регрессиях или под действием течения, например такого, как Гольф-

* В 2002 г. в Институте геологии и геохимии докембрия в Петербурге защищалась докторская диссертация С. Б. Фелицына «Вендский фосфогенез на Восточно-Европейской платформе и геохимические фации фосфоритообразования в позднем докембрии–кембрии». Было очень забавно наблюдать, как автор, убедительно доказав вулканогенную природу фтора в вендских фосфоритах, изо всех сил пытался отделить фтор от фосфора — в угоду своему оппоненту В. Н. Холодову доказывая, что фосфор-де в фосфоритах ни в коем случае не может быть вулканогенным!

стрим. При этом мелкие и легкие фракции выносятся, и в таком «отшлихованном» осадке накапливается апатит. Крайним выражением таких размывов являются горизонты *хардграундов*, где осадки полностью размывы и сохранился только шлик — тяжелые минералы или обломки. В современном океане мы имеем несомненные аналоги данного генотипа, описанные в книге Г. Н. Батурина [1] в целом ряде пунктов в Атлантике, Пацифике, Индийском океане — на шельфе и континентальном склоне континентов или островов.

Например, **на внешнем шельфе Намибии** [1, с. 32—55] подробно описано огромное поле фосфатных песков вдоль кромки шельфа, между изобатами около 150 и 400 м, длиной около 200 и шириной в среднем около 30 км [1, с. 33]. Здесь определены две генерации песков, соответствующие среднему плиоцену (3.4 ± 1.2 млн лет) и плейстоцену (0.4 ± 0.2 млн лет). Выделены морфологические разновидности фосфатов — пески и гравий, а в составе тех и других — конкреции (в гравийной разновидности от 0.2 до 5 см в поперечнике). В состав песков и гравия входят также фосфатные слепки раковин моллюсков (пеллеципод и гастропод) и фосфатизированные копролиты. Фосфатные пески содержат в среднем около 17 % P_2O_5 , а конкреции — в среднем от 30 до 32 %.

Огромная полоса третичных фосфатоносных карбонатных песков и алевроитов расположена **на шельфах Марокко, Сахары и Сенегала** на глубинах от 200 до 1000 м. Как указывает Г. Н. Батурин [1, с. 69], фосфориты этого региона «... являются реликтовыми и переотложены при размыве пород различного возраста, включая верхнемеловые (фосфатизированные известняки), эоценовые (пеллеты, конгломераты), миоценовые (глауконитовые и конгломератовидные фосфатизированные известняки). В частности, источником фосфатного материала в рыхлых осадках шельфа Сахары являются экспонированные на дне породы среднемиоценового и раннеплиоценового возраста <...>».

На плато Блейк, расположенном между мысом Хаттерас и Багамскими островами, размыв коренных фосфатоносных отложений производился Гольфстримом, причем в сторону океана фосфатоносные отложения переходят к фосфатно-марганцевым и затем к чисто железомарганцевым. Как отмечает Г. Н. Батурин [1, с. 79], «по всем признакам фосфориты плато Блейк являются переотложенными, о чем свидетельствует их форма (окатанные зерна, галька, гравий), характер поверхности (полировка, абразия, следы коррозии), отсутствие фосфатизации современных карбонатов, фоновые содержания P_2O_5 в сопутствующих осадках всех возрастов, включая плиоценовые, плейстоценовые и голоценовые. Это подтверждается также палеонтологическими данными, поскольку в некоторых образцах определены кокколитофориды позднемелового и олигоценового возраста <...>».

Особенно интересен **шельф Западной Флориды**, а именно в зоне его перехода к континентальному склону. Здесь в ступенчатом подводном рельефе, сложенном породами нижнего и среднего миоцена, имеются обнажения «рифовых известняков в форме уступов, между которыми располагаются террасы, покрытые рыхлыми карбонатными осадками» [1, с. 82]. Зона распространения фосфоритов тянется меридионально на расстояние около 40 км на глубинах 450—600 м. Фосфориты представлены конкрециями и корками.

7. Позднеэпигенетический генотип кор выветривания

Субстратом служат разные брекчии (например, карстовые) в зонах разломов, обломки в которых содержат вышекларковые концентрации фосфора — например, фосфатизированные обломки рифов или черных сланцев. Концентрации фосфора создаются вследствие мобилизации и переотложения фосфата, а также частичного выноса вещества вмещающей породы и остаточного накопления фосфата. Таковы описанные Л. П. Яковлевой [10] надрифовые месторождения типа Ашинского. Однако «надрифовая» обстановка совершенно не обязательна — это лишь частный случай, характерный для Южно-Уральского бассейна.

Отличным примером этого генотипа служит *Софроновское месторождение* на Полярном Урале, минералогия которого детально изучалась В. И. Силаевым [5]. Здесь в субстрате выявлены тектонические брекчии по фосфатоносным фтанитам силура и известнякам верхнего ордовика, хотя возраст линейной коры выветривания, развитой в контакте карбонатной и сланцевой толщ, не установлен — то ли это мел, то ли палеоген или неоген. В шлифах из скважин одного из проявлений того же типа (Есто-То на Полярном Урале) мы наблюдали [4] весьма разнообразные по формам, выделения явно миграционного вторичного фосфата, заполняющего поры и трещины и образующего таким образом порово-трещинный цемент брекчий, но при отсутствии метасоматической фосфатизации обломков в

брекчиях. Очевидно, что при выветривании фосфатоносного субстрата фосфат мобилизовался и перекладывался в наиболее проницаемых зонах линейной коры выветривания.

Мы видим, что в эпигенетических генотипах была, как это говорят в рудной геологии, предшествующая, «рудоподготовительная» стадия, т.е. создание сингенетичных, но непромышленных концентраций фосфора, которые в эпигенезе обогащаются до промышленного уровня. Однако и в сингенезе помимо «чистых линий» генотипов вполне реальны «линии скрещения», т.е. сочетания двух генотипов (может быть, даже трех?), например второго и шестого, в результате которого фосфорное «дыхание» депрессионных углеродистых илов (где идет диагенетическое фосфоритообразование) выплескивается на периферию депрессии, где есть либо риф, либо карбонатные осадки, и фосфор садится на Са-барьер; или же пятого и шестого, вследствие которых вулканогенный фосфор садится не в углеродистом осадке, а на рифовом Са-барьере, и т. д.

Садка фосфата или метасоматоз ?

Ключевым вопросом геохимии фосфогенеза, которого мы уже по необходимости бегло касались выше, является *механизм образования сингенетичного фосфата*. Рассмотренные выше материалы показывают, что прямая седиментация апатита из морской воды (как в знаменитой концепции А. В. Казакова, 1939 г.) скорее всего никогда не происходила, а геохимия нам подсказывает, что в карбонатной системе, где фосфат-ион конкурирует с карбонат-ионом за катион Ca^{2+} , такая садка невозможна вследствие недостаточной концентрации фосфата, а также из-за присутствия в воде Mg^{2+} , разрыхляющего структуру фторкарбонатапатита и этим резко повышающего его растворимость. Этот вопрос был детально рассмотрен нами ранее [7]. Мы пришли к следующим выводам:

1. Непосредственное осаждение фосфата из морской воды возможно только в диагенезе (т. е. из *поровых* вод) — как это было показано Г. Н. Батуриным на диатомовых илах шельфов Намибии и Перу — единственных двух районов современного океана, где и сейчас происходит фосфоритообразование. Только в *поровых водах углеродистых илов* может достигаться концентрация фосфата (на один-два порядка более высокая, чем в средней морской воде), способная привести к осаждению фторкарбонатапатита.

2. Во всех остальных случаях, по массам образовавшихся фосфоритов явно доминирующих, фосфат не садился из морской воды, а происходила метасоматическая фосфатизация карбонатного осадка (или литифицированной карбонатной породы). ***Дело в том, что для метасоматической фосфатизации карбоната достаточны гораздо более низкие концентрации фосфата, чем для его прямой садки!*** Подробная аргументация в пользу метасоматического механизма уже приводилась в литературе [7, с. 198—202]. На самом деле эта идея далеко не нова и в той или иной форме, как показывает обзор в книге Батурина [1, с. 390], высказывалась уже более века назад.

Оказывается, еще в конце XIX — начале XX вв. на основе исследований фосфоритов Марокко была выдвинута концепция так называемого биолитного диагенеза, т. е. метасоматической фосфатизации карбонатного материала осадков. Источником фосфора считали как костный детрит (согласно «биогенной гипотезе» Меррея и Ренара, 1881 г.), так и биогенный фосфор ($\text{P}_{\text{био}}$) планктона и бентоса.

Уже в 1889—1891 гг. Д. Меррей, К. Ирвин, В. Андерсон провели и первые эксперименты по фосфатизации известняка в морской воде путем добавления в нее мочевины, фекалий ракообразных или фосфата аммония. Только 70 лет спустя, в 1959 г., Л. Эймс выполнил новые эксперименты по метасоматической фосфатизации известняков (на которые обычно и ссылаются современные исследователи).

В 1963—1967 гг. Г. И. Бушинский выдвинул весьма остроумную идею: он предположил, что диагенетическая фосфатизация карбонатов может быть резко усилена за счет ферментов, содержащихся в разлагающемся ОВ осадков! К сожалению, эта идея была потом забыта и развития не получила.

В 1978—1980 гг. для истолкования генезиса древних венд-кембрийских фосфоритов Индии и Китая был предложен механизм фосфатизации строматолитов.

Наконец, уже совсем недавно, к метасоматическому механизму обратились Д. Хейн и его соавторы [11]. Они пришли к выводу, что фосфатизация известняков на подводных горах Тихого океана происходила вследствие омыwania их бедными кислородом и богатыми фосфором водами.

Аноксия и фосфогенез

В связи с работой Д. Хейна и его коллег [11] (правда, такие же мысли высказывались и рядом других исследователей) приобрела популярность идея *причинной связи фосфатонакопления с аноксией*. Однако здесь всё не так просто, в действительности необходимо рассматривать два разных случая аноксии.

В первом случае происходил апвеллинг и возросшая биопродуктивность поверхностных вод (повышенное значение фактора *P*) порождала два следствия: а) возникновение аноксии в придонных водах вследствие расхода кислорода на окисление необыкновенно обильного ОВ; б) возрастание концентрации фосфора в поровых водах по той же причине — из-за разложения ОВ.

Во втором случае аноксия имела глобальный характер: вследствие нарушения океанской циркуляции наступали так называемые океанские аноксические события (например, в палео-Атлантике в мелу выделяют ряд таких «событий», обначаемых как ОАЕ — ocean anoxic event). Здесь аноксия также сопровождалась формированием углеродистых осадков, но уже не вследствие усиления фактора *P* (биопродуктивности поверхностных вод), а в результате повышения значения фактора *F*, т. е. из-за усиленной фоссилизации ОВ, опять-таки с обогащением поровых вод фосфатом.

Таким образом, только во втором случае между аноксией и фосфогенезом существует прямая генетическая связь (аноксия породила фосфатонакопление), тогда как в первом случае они связаны только парагенетически (оба явления были порождены апвеллингом).

Литература

1. Батурин Г. Н. Фосфатонакопление в океане. М.: Наука, 2004. 464 с. 2. Еганов Э. А. Фосфоритообразование и строматолиты. Новосибирск: Наука, 1988. 89 с. 3. Кетрис М. П., Лебедева Г. В., Юдович Я. Э. К геохимии эоценовых черносланцевых толщ Средней Азии // Литогенез и геохимия осадочных формаций Тимано-Уральского региона. Сыктывкар, 2006, № 6. (В печати). 4. Кетрис М. П., Юдович Я. Э., Швецова И. В. Литохимия фосфатсодержащей коры выветривания на рудопроявлении Есто-То, Полярный Урал // Литохимия в действии: Матер. Второй Всерос. школы по литохимии (Сыктывкар: 13–17 марта 2006). Сыктывкар: Геопринт, 2006. С. 97–101. 5. Силаев В. И. Минералогия фосфатонесущих кор выветривания Полярного Урала. СПб.: Наука, 1996. 136 с. 6. Юдович Я. Э., Кетрис М. П. Геохимия черных сланцев. Л.: Наука, 1988. 272 с. 7. Юдович Я. Э., Кетрис М. П. Элементы-примеси в черных сланцах. Екатеринбург: УИФ Наука, 1994. 304 с. 8. Юдович Я. Э., Кетрис М. П., Никулова Н. Ю., Соин В. Н. Сочинские шарики // Вестник Ин-та геологии Коми НЦ УрО РАН, 2006. № 3. С. 7–14. 9. Юдович Я. Э., Пучков В. Н. Геохимическая диагностика глубоководных осадочных пород // Геохимия, 1980. № 3. С. 430–449. 10. Яковлева Л. П. Южно-Уральский позднепалеозойский фосфоритонесущий бассейн: геология, основные типы фосфатопоявлений, их связь с фациями, петрография и геохимия фосфоритов: Автореф. ... канд. геол.-минер. наук. Екатеринбург: Ин-т геол. и геохим. им. А. Н. Заварицкого, 2006. 26 с. 11. Hein J. R., Yeh H. W., Gunn S. H. et al. The major Cenozoic episodes of phosphogenesis in Equatorial Pacific seamounts deposits // Paleoceanography, 1993. Vol. 8. № 2. P. 293–311.

НОРМИРОВКА ИЗОТОПНОГО СОСТАВА Sr ПО МОРСКОЙ ВОДЕ: УДОБНЫЙ МЕТОДИЧЕСКИЙ ПРИЕМ?

Отношения стабильных изотопов в геохимии принято вычислять путем деления мало распространенного изотопа на более распространенный, например, $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$, $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$, D/H, $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$. Как правило, получаются очень небольшие величины (меньше 5 ‰), соответственно, 0.04442 (4.22/95.0), 0.01127 (1.107/98.193), 1.56024 (0.0156/99.9844), 2.0439 (0.2039/99.759).

Поэтому, как известно, в изотопной геохимии уже давно широко применяются нормировки — вычисления относительной величины так называемого *изотопного уплотнения*, обозначаемого греческой дельтой (δ). Для вычисления дельты используют какое-нибудь значение, принятое за эталон. Например, для углерода пользуются отношением $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ в «Чикагском стандарте» — кальцитовом ростре белемнита из меловой свиты PD, который называется PDB и в котором отношение $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ составляет 0.011237. Конечно, от того белемнита давно уж ничего не осталось (разошелся на анализы), но в лабораториях используют другие стандарты, привязанные к PDB. Значение изотопного отношения в образце нормируется по таковому в стандарте PDB и получается очень удобная в обращении величина $\delta^{13}\text{C}_{\text{карб}}$ или $\delta^{13}\text{C}_{\text{орг}}$ (в промилле), например:

$$\delta^{13}\text{C}_{\text{карб}}, \text{‰} = \left[\frac{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{образец}} - (^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{стандарт}}}{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{стандарт}}} \right] \times 1000.$$

Вместо плохо воспринимаемых глазом десятичных дробей со многими знаками после запятой, мы получаем небольшие простые цифры, где отрицательные значения сразу говорят геологу о том, что в его образце углерод (или сера, кислород и т. д.) — изотопно более легкий, чем в стандарте, а положительные — что он, наоборот, более тяжелый.

Чем больше эти цифры, тем сильнее проявилось *природное разделение изотопов* — облегчение или утяжеление. А это дает важнейшую информацию о природных процессах. Например, получив для карбонатного углерода величину +18 ‰, геохимики могут закричать «Караул!» — настолько она аномальна [1]. Точно так же геохимик воскликнет «Караул!», обнаружив аномально легкий углерод в белоснежном пайхойском известняке серпуховского возраста (до — 27 ‰) [2]. Таким образом, использование величины изотопного уплотнения δ , превращающее громоздкие изотопные отношения в удобную для использования форму, дает геологу, как Штирлицу, «информацию к размышлению». Тогда как, пользуясь ненормированными значениями $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ (или $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ и т. д.), получить такую информацию было бы гораздо хлопотнее.

Однако по причинам не вполне понятным, для широко используемых в геохимии изотопов стронция — такой нормировки нет. Возможно, дело заключается в том, что содержания радиогенного изотопа ^{87}Sr и нерадиогенного изотопа ^{86}Sr — соизмеримы, и их отношение выражается величиной около 0.7? Действительно, в среднем в природном стронции оба изотопа выступают лишь как примесь к доминирующему изотопу ^{88}Sr (82.56 ‰). На долю же ^{87}Sr приходится 7.02 ‰, а ^{86}Sr — 9.86 ‰, что и дает в итоге среднее отношение $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, равное 0.71196754, или около 0.712.

К сожалению, в разных геологических объектах данная величина отличается лишь в третьем и реже — во втором знаке после запятой. Это (особенно с непривычки) создает трудности при сравнении столь близких цифр! Например, вполне существенным считают различие в изотопии стронция между молодыми изверженными породами (где еще мало накопилось радиогенного изотопа ^{87}Sr) и морскими осадками: 0.706 и 0.708 — т. е. всего лишь 0.002... А во многих работах приводят величину отношения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ с точностью до пятого знака, и нужно иной раз сильно напрячься, чтобы увидеть разницу, сравнивая цифры (или удостовериться, что особой разницы нет).

Поэтому напрашивается идея нормировки отношения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ по образцу того, как это сделано для более «удачливых» коллег стронция в семействе стабильных изотопов. Здесь нужно только не ошибиться — выбрать хороший эталон с неким «серединным» отношением, чтобы величины δ получились разного знака. А то, например, для изотопа ^2H (он же — дейтерий, D)

выбрали эталоном морскую воду, в которой содержание дейтерия самое высокое — и практически все значения δD для природных вод оказались только отрицательными. На наш взгляд, такой выбор — не из удачных.

Однако для стронция как раз современная морская вода — самый удобный эталон! Если для вычисления величины $\delta^{87}\text{Sr}$ взять морскую воду (соответственно, в ней значение $\delta^{87}\text{Sr} = \pm 0\text{‰}$), то получится очень удобная шкала значений для основных геологических объектов (таблица).

Расчет величины $\delta^{87}\text{Sr}$, где за стандарт взята величина отношения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в морской воде, равная 0.7092

Геологический объект	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	Разность с 0.7092	Деление на 0.7092	$\times 1000 = \delta^{87}\text{Sr}$, ‰
Горячие и холодные базальты океанского дна	0.702	−0.0072	−0.01015	−10.15
	0.703	−0.0062	−0.00874	−8.74
Молодые изверженные породы	0.704	−0.0052	−0.00733	−7.33
	0.706	−0.0032	−0.00451	−4.51
Карбонатные породы	0.706	−0.0032	−0.00451	−4.51
	0.709	0.0000	1.000	± 0.00
Молодые осадки, претерпевшие диагенез	0.708	−0.0012	−0.00169	−1.69
Морская вода	0.7092	0.0000	1.000	± 0.00
Речная вода	0.712	+0.0028	+0.00395	+3.95
Породы древних щитов	0.712	+0.0028	+0.00395	+3.95
	0.730	+0.0208	+0.02933	+29.33

Примечание. Таблица дана в том виде, в каком она приведена в книге Я. Э. Юдовича и М. П. Кетрис «Геохимические индикаторы литогенеза (литологическая геохимия). — Сыктывкар: Геопринт, 2011, с. 100. (Примечание-2012).

Как видим, большие положительные значения величины $\delta^{87}\text{Sr}$ отвечают древним, например архейским, породам, таким, как граниты и гнейсы; умеренные положительные значения величины $\delta^{87}\text{Sr}$ имеет речная вода, в которой усредняется изотопный состав стронция в источниках сноса, имеющих разный состав (и разный геологический возраст). А минимальными значениями $\delta^{87}\text{Sr}$ характеризуются молодые базальты океанского дна, изотопный состав которых близок к мантийному. В чистом карбонате, образованном в изотопном равновесии с морской водой, величина $\delta^{87}\text{Sr}$ по идее должна быть такой же, как в морской воде, т. е. нулевой, тогда как примесь силикатного материала может существенно отклонить величину $\delta^{87}\text{Sr}$ от нуля. При этом примесь талассогенного фемического материала (или продуктов его растворения морской водой) приведет к облегчению изотопного состава стронция, а примесь континентального силикатного материала (или продуктов его растворения речными водами) — к утяжелению. Поскольку соотношение между этими двумя вкладками контролируется геодинамикой, то уже известно, что в эпохи глобального спрединга (расколов Суперконтинентов) изотопный состав карбонатного стронция делает глубокие «книксы» на «геохронологической» кривой величины $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ (т. е. кривой значений этой величины в функции геологического возраста). Например, В. Л. Андреичев получил для некоторых наших верхнерифейских карбонатов значение $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, равное 0.7055 ± 0.0005 , что было увязано нами с расколом рифейского Суперконтинента где-то между 800 и 900 млн лет назад [3]. В предлагаемой нормировке такая цифра соответствует интервалу значений $\delta^{87}\text{Sr}$ от −4.51 до −5.92 ‰, т. е. намного ниже, чем в средней карбонатной породе.

Послесловие 1. Автор совершенно уверен, что вполне тривиальная идея нормировки изотопного отношения стронция кем-то уже предлагалась раньше, но клянется, что не знает, кем именно и когда. Впрочем, незнание литературы (как и незнание Закона) — не освобождает от ответственности...

Послесловие 2, сделанное в последнюю секунду при корректуре.

Увы, я был прав в своих злобещих подозрениях. Оказывается, такая нормировка была использована еще в 1989 г. в статье:

Derry L. A., Keto L. S., Jacobsen S. B., Knoll A. H., Swett K. Sr isotopic variations in Upper Proterozoic

carbonates from Svalbrad and East Greenland // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1989, vol. 53, № 9, p. 2331—2339.

Эти исследователи, изучавшие верхнерифейско-вендскую толщу Шпицбергена и Вост. Гренландии, использовали нормировку величины $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ по морской воде, приняв для нее несколько иное значение: 0.07917 ± 2 , причем величину δ они умножают не на 1000 (как у меня), а на 100000, получая при этом такие чудовищные значения, как -419 ! Нет, господа, с такой нормировкой я согласиться на могу: моя лучше!

Литература

1. *Андреичев В. Л., Юдович Я. Э.* Изотопный состав стронция в рифейских карбонатах севера Урала // Литология и геохимия осадочных формаций Северо-Востока европейской части России. Сыктывкар, 1992. С. 83—87. (Тр. Ин-та геологии Коми научного центра УрО Российской академии наук; вып. 79). 2. *Юдович Я. Э.* Карельский изотопный феномен: неразгаданная тайна // Вестник Ин-та геологии Коми НЦ УрО РАН. 2006. № 2 (134). С. 9—12. 3. *Юдович Я. Э.* Пайхойский геохимический феномен: дыхание мантии? // Вестник Ин-та геологии Коми НЦ УрО РАН. 2006. № 4 (136). С. 8—13.

МОЙ ВСЕМИРГЕО

Введение, в котором рассказывается о насущной необходимости открыть общественности Страшную Тайну

Пять лет назад я поместил в нашем «Вестнике» статью, в которой, между прочим, речь шла и о пребывании автора в опасном Переходном Возрасте: *Отсюда* $\Rightarrow$ *Туда*, или, в терминах органической геохимии, из состояния ЖВ (живое вещество) $\Rightarrow$ в состояние ОВ (органическое вещество) [1].

Поскольку за истекшие пять лет я отнюдь не стал моложе, а совсем наоборот, постольку *актуальность* указанной мною опасности еще более возросла. Тем более что вокруг то и дело случаются похороны. Бывает, что человек, который, к примеру, еще позавчера заходил к тебе в кабинет зарегистрироваться в качестве участника Второй Школы по литохимии — сегодня лежит в гробу. Так что иной раз не знаешь, что и делать — то ли продолжать работать, то ли идти пьянствовать на поминках (поскольку сочетать то и другое, как очевидно, не представляется возможным).

Так вот, ввиду этой актуальности я, как говорило Зеркало Русской Революции, «не могу молчать» — я должен, наконец, открыть Прогрессивной общественности (а с другой общественностью я не вожусь) Страшную Тайну своей биографии. Иначе она уйдет со мной в могилу — и никто о ней не узнает никогда.

Глава 1, в которой раскрывается Страшная Тайна, но пока без пояснений

В моей трудовой книжке записано, что, поступив в мае 1967 г. в Институт геологии Коми филиала АН СССР, я занимал последовательно должности младшего, старшего, ведущего и главного научного сотрудника. Но ничего не говорится о том, что все это время я был Тайным Директором Всемирного Геохимического Института — ВСЕМИРГЕО. Об этом не знали ни начальство Института геологии (М. В. Фишман, а с 1985 г. — Н. П. Юшкин), ни отдел кадров, ни сослуживцы. Тайна, она и есть тайна — об этом не знал никто на свете, в том числе и сами сотрудники ВСЕМИРГЕО.

Глава 2, в которой рассказывается, как это началось

Началось это еще до поступления в Институт геологии. Году в 1965-м, занятый сочинением кандидатской диссертации по геохимии углей Якутии, я принялся читать необходимую литературу и довольно быстро захотел написать книжку под скромным титулом «Геохимия ископаемых углей». Захотел — и написал. Но так как считалось, что аспирантам (я тогда кончал очную аспирантуру во ВСЕГЕИ, начав учиться заочно в МГУ, — но этой детективной истории здесь, к сожалению, не место) писать *такие* книги не пристало, эта книга пролежала в рукописи 13 лет, пока в 1978 г. не была издана в ленинградской «Науке» [2а].

Вот в эти-то годы, время от времени доставая старую папку, чтобы добавить кое-что новое в это Глобальное Сочинение (ибо мне были нужны Угли Всего Мира, а отнюдь не только якутские), я и заделался Тайным Директором интернационального виртуального угольно-геохимического института, сотрудники которого, жившие в разных странах, публиковали свои статьи и монографии, не подозревая о том, что *все они бесплатно работают на меня*.

В те годы институтик ВСЕМИРГЕО был еще небольшой: вместе с русскими в нем насчитывалось человек 100—150 сотрудников. А у меня была еще отличная молодая память, и почти все работы своих сотрудников (которые удавалось прочесть в подлиннике) я помнил едва ли не наизусть.

Вставная новелла № 1: о факторах, отвлекавших от администрирования

Виртуальный характер ВСЕМИРГЕО имел своим следствием то, что Тайному Директору (далее — *ТД*) то и дело приходилось бросать плодотворную административную деятельность и отвле-

катся на заботы о собственном пропитании. С этой целью в 1967—2004 гг. *ТД* пришлось съездить в 25 экспедиций на Урал и Пай-Хой, сбегать в сотни маршрутов, описать и опробовать массу обнажений, собрать и привезти коллекции из многих тысяч образцов, всеми правдами и (чаще) неправдами протолкнуть их на анализы, изготовить и описать шлифы — и сочинить в итоге надлежащее количество научных отчетов, статей и региональных монографий. И все это — ради того, чтобы оправдать ту зарплату, которую *ТД* выплачивали из скудных госбюджетов СССР и РФ. Понятно, что эта приземленно-региональная деятельность очень отвлекала *ТД* от многотрудного руководства наукой во ВСЕМИРГЕО.

Глава 3, в которой выясняется, как это продолжалось

Как, бывало, говаривал Шурик Фишман, травя у костра в экспедиции бесконечные байки: «*Шли годы, и вот...*» Шли годы, и вот... угли мне смертельно надоели, а вместо них полюбил я металлоносные черные сланцы. Однако геологу не надо объяснять, почему геохимия черных сланцев — занятие неизмеримо более широкое, чем геохимия углей.

Ведь что суть угли в *фациальном* (я извиняюсь, конечно) смысле? Болото, и ничего больше! Ну, можно, конечно, если напрячься, различить разнофациальные угли — внутриконтинентальные и прибрежно-морские, а в самом торфянике выделить разные микрофации — проточные, топяные и прочие. *Но как ни выделяй, из болота не вылезешь.* Тогда как черные сланцы — о, это целый мир разнообразнейших осадков (и соответствующих, опять же извиняюсь, *фаций*¹): терригенных, карбонатных, кремнистых, эвапоритовых, фосфатных, притом и чисто осадочных, и вулканогенно-осадочных. А поскольку с черными сланцами так или иначе связано самое разнообразное стратиформное оруденение, а также (не в последнюю очередь!) нефть, то геохимией черных сланцев интересуется уже не сводная рота ученых (как геохимией углей), а несколько дивизий!

Поэтому, когда мне своим чередом пришла в голову мысль написать книжку под скромным титулом «Геохимия черных сланцев» [3а], *ТД* пришлось невероятно раздуть виртуальные штаты ВСЕМИРГЕО, доведя их до нескольких тысяч человек [3в]! Конечно, среди них попадались и бездельники, и вполне дебильные личности (без них ни один институт не обходится), но большинство были честными трудягами и, как правило, не ограничивались одной статьей, а публиковались пачками и сериями статей, а то и монографиями.

Глава 4, в которой рассказывается, как это чуть было не кончилось

«*Шли годы и вот...*» И вот, как уже можно догадаться, черные сланцы, а вместе с ними все эти мелкие элементы-примеси [3б] (которые называют, кто во что горазд: малые, редкие, рассеянные, даже «микроэлементы»!) мне, конечно, надоели, и пришло время подумать о Душе... А душа геохимии, с которой вся геохимия и начиналась у Фрэнка Кларка, Владимира Вернадского и Александра Ферсмана — это то, из чего на 99 % состоит земной шар, т. е. тот десяток порообразующих элементов, которые определяются в хорошем силикатном анализе с суммой, близкой к 100 %.

Поэтому, оставив петрохимию классикам, мы занялись *литохимией* — т. е. геохимией порообразующих элементов, только не всей земной коры, а лишь ее осадочной оболочки. Но для этих занятий понадобилось собрать не тысячу и не две, а (вместе со своими) больше 30 000 хороших силикатных анализов (забраковав чуть ли не такое же количество плохих...). И опять своим чередом пришла в голову мысль написать книжку под скромным титулом — «Основы литохимии» [4].

Но здесь нас с М. П. Кетрис (о которой особая речь еще впереди) подстерегала неожиданность. Оказывается, бульшую часть массива силикатных анализов мы без особого труда накопили в советской литературе: эта работа, как выяснилось, вовсе не была такой уж неподъемной.

Так что в итоге *ТД* удовольствовался зачислением во ВСЕМИРГЕО всего лишь сотни-другой новых виртуальных сотрудников, в основном наших, советских. Тогда как западный народишко оказался на удивление редок и мелок — у них, оказывается, в те годы было вовсе не принято делать и публиковать десятки и сотни дорогих силикатных анализов, которые украшали статьи и моногра-

¹ Я вынужден все время извиняться, потому что геологи так безобразно затаскали этот некогда благородный термин старика Грессли, что «фация» для меня стала уже как бы ругательством.

фии некоторых наших геологов (особенно — метаморфистов). Таким образом, о дивизиях сотрудников ВСЕМИРГЕО, о которых шла речь в горячую пору работы над черными сланцами, речь уже отнюдь не шла.

Промелькнула даже пораженческая мысль: может быть, того... пора уже прикрыть ВСЕМИРГЕО, раз он как бы выполнил все поставленные перед ним задачи?

Глава 5, в которой выясняется историческое значение провокации

Случилось так, что будучи в 1999 г. в городе-герое Москве по поводу 40-летнего юбилея выпуска нашего курса геолфака МГУ, я познакомился с геологом из ИГЕМа — Володи Серединым, который (как это ни странно для ИГЕМа) занимался геохимией и наноминералогией металлоносных углей Дальнего Востока и уже успел сделать там массу замечательных открытий. Володя позвал меня в гости и дома продемонстрировал мне, что такое *настольная книга* — одна из наших угольных книжек [26] от постоянного употребления пребывала у него в состоянии такой ветхости, что давно уже рассыпбалась на отдельные листочки.

Впечатлив меня таким образом (и вдобавок — основательно напоив), В. В. Середин устроил грандиозную провокацию с далеко идущими последствиями: он предложил мне вновь вернуться в геохимию углей, соблазнив двумя доводами: (а) на Западе до сих пор не знают достижений советской геохимии углей даже 40-летней давности — и не пора ли их, наконец, с ними познакомить; (б) в мире за прошедшие годы (а ведь действительно, «шли годы...») разработаны такие аналитические методы и опубликовано столько новых данных, что просто грех оставлять их беспризорными, точнее — необобщенными.

Под влиянием пения сирены-Середина и алкогольного опьянения я согласился, причем на первых порах Володя помог мне с литературой. Однако очень скоро выяснилось, что «зачатка», которую дал мне В. В. Середин, составляла примерно 1 % от того, что нам предстояло уже самостоятельно добыть и прочесть...

Естественно, что эту работу согревала мысль написать как бы скромный ремейк «Геохимии ископаемых углей». Но ввиду особой скромности этого замысла (который тянул как минимум на 150 печатных листов!), эта затея оказалась нереальной. Поэтому пришлось написать не одну, а три книги [5, 6а, 6б]

Вот так и оказалось, что для реализации нового угольного проекта, мой ВСЕМИРГЕО надо было отнюдь не закрывать, а напротив — вновь раздуть его штаты не менее чем вдвое. Вдобавок, поскольку современная геохимия угля (в отличие от романтических времен 1960—70-х) насквозь пропитана мерзкой и гадкой *экологией*, пришлось зачислить в штат ВСЕМИРГЕО массу чуждой *технологической* публики. Эти пришлые господа всячески страшили народ эмиссией ртути, мышьяка, селена и пр., выбрасываемых в атмосферу при сжигании углей на ТЭС, и публиковали огромное количество статей о *летучих золах, шлаках, экономайзерах, электрофильтрах, рудкавных фильтрах, сухих и влажных скрубберах, золошлакоотвалах, бассейнах-отстойниках* и пр. — словом, о всевозможной технической муре, на первый взгляд никакого отношения к Благородной Геохимии не имеющей. Однако, увы — без этого современной угольной геохимии уже как бы и не существовало...

Вставная новелла № 2, в которой делятся опытом «чтения» литературы

Всякий научный работник вынужден *следить за литературой*, дабы ориентироваться в том, что происходит в его профессиональной области. С этой целью он посещает выставки новых поступлений библиотек и читает реферативные журналы, а время от времени заказывает нужную литературу — и ее *читает*.

Поскольку ВСЕМИРГЕО был (и является поныне) *литературой*, одной только литературой и ничем, кроме литературы, сказать, что мы «читали литературу» — значит, не сказать почти ничего. Для этого процесса следует подобрать какое-то другое, более адекватное название: препарирование? обмолот? потрошение? вытрясание? выцарапывание? Все эти термины означают некие насильственные действия, напоминающие тот шмон, которому, сказывают, в былые времена подвергались южноафриканские негры-горняки, поднимающиеся на поверхность из алмазной шахты...

Нашей задачей с *Мариной Петровной Кетрис* было: извлечь из любой конкретной публикации все то, что в ней есть, а также и то, чего в ней нет (но могло быть!).

Вначале всякая публикация сотрудника ВСЕМИРГЕО поступала на стол *ТД*. Здесь она подвергалась тщательному изучению вдоль и поперек. Вопрос стоял только один: что из нее можно взять *для науки*? Если таковое обнаруживалось, то изготавлялся документ под титулом *Выписка*, который немедленно получал шифр, соответствующий тому разделу Тайного Систематического Каталога (т. е. Оглавления будущей книги), который всегда составлялся ДО ТОГО — т. е. еще до начала массовой работы с литературой.

В докомпьютерную эру каждая *Выписка* печаталась на машинке и убиралась в папку, где все *Выписки* строго упорядочивались по алфавиту (так что на поиск нужной *Выписки* при необходимости уходили считанные секунды). Например, в Эпоху Черных Сланцев было создано около 30 папок, набитых *Выписками* доверху.

В компьютерную эру (которая для нас началась очень поздно — только с 1994 г., когда на договорные деньги был куплен первый компьютер) папки из картонных стали виртуальными. Это были *файлы*, объемом около 100—120 стр. каждый. Например, в Эпоху Поздней Геохимии Угля таких файлов было создано около 40... Для быстрого нахождения нужных выписок в системе файлов создавалась удобная и простая поисковая система-каталог: любая работа с известным первым автором мгновенно обнаруживалась в одном из файлов.

После того как из статьи (или книги) *ТД* удавалось извлечь какую-то информацию или (что бывало реже — но зато гораздо приятнее) зафиксировать *мысль*, пришедшую в голову *по поводу* этой информации, исходное творение виртуального сотрудника ВСЕМИРГЕО поступало на хирургический стол к Марине Петровне. Она беспощадно трясла, молотила и потрошила творение на предмет вылавливания в нем *цифр* — содержаний химических элементов, привязанных к конкретному объекту (литотипу, пласту угля и т. п.). Если цифры бывали уже как-то статистически обработаны автором, ею использовалась эта статистика, а если нет, то М. П. сама производила нужные группировки и вычисления, а также строила необходимые графики. Кстати, при этом частенько получались выводы, совершенно не совпадающие с авторскими, но тут уж извините-с...

Если же распотрошенная работа оказывалась пустой («*Одна болтовня!*» — резюмировала, бывало, Марина Петровна, очень таких работ не любившая), то ксерокопия венчалась ею обидной каллиграфической надписью «*Цифр нет*» — и складывалась в соответствующие папки с аналогичной наклейкой.

По результатам таких цифровых обмолотов и потрошений Марина Петровна в течение добрых 30 лет составляла свои Рабочие Таблицы, в которых что-то понимала только она одна. Посторонним (включая и *ТД*) лазить в ее рабочие таблицы было строго заказано. Вот эти таблицы и послужили потом Базой данных для расчетов *мировых кларков около 60 элементов-примесей в углях и черных сланцах*.

Вставная новелла № 3: тайна Сакрального Числа 0.37

Хорошо, когда «*цифр есть*», и хуже, когда «*цифр нет*», но как быть, если «*цифр нет*»... но они как бы есть? Такая ситуация возникала в тех (довольно многочисленных) случаях, когда ленивые геологи не удосуживались привести приличную таблицу с цифрами, а ограничивались легкомысленным указанием, вроде такого: «*содержание Sr в известняках изменяется от 0.01 до 0.1 % и более*». Большое спасибо! А особое спасибо за это «и более»... Всякому здравомыслящему геохимику ясно, что здесь «ловить нечего», и данную пошлую статейку-ксерокопию надлежит захоронить в позорной папке с наклейкой «*Цифр нет*».

Однако М. П. Кетрис была с таким здравомыслием решительно несогласна. Располагая только величиной интервала варьирования (*R*) и ничего не зная о том, что делается внутри этого интервала, она тем не менее преспокойно вычисляла среднее!

— Каким образом?!

— А очень просто. Она умножала величину *R* на Сакральное Число μ (мю — от Марины) и получала оценку среднего ($X_{cp.}$) по изобретенной ею великой *Формуле Марины Кетрис*:

$$X_{cp.} = \mu R = 0.37R$$

Например, для упомянутого выше стронция $R = 0.09 \%$, и среднее получится: $0.37 \times 0.09 = 360$ г/т. Однако все попытки вывести у нее, где она нашла это Сакральное Число 0.37, оставались тщетными.

— Ну откуда, откуда ты взяла это дурацкое 0.37?! — в ярости орал **ТД**. — Ты можешь это объяснить?

— Нет, — стойко отвечала М. П. — Объяснить не могу: я это просто ЗНАЮ. А ты, если не веришь, можешь проверить на любой выборке с известным распределением значений внутри интервала **R**.

И что же? Проверяли-с, и не раз; и медиана, вычисленная при наличии всех значений выборки, чудесным и удивительным образом сходилась с этим невероятным X_{cp} , вычисленным вслепую, т. е. располагая только величиной разброса **R**...

Итак, поскольку она ничего вразумительного насчет генезиса числа 0.37 поведать не хотела, оставалось предположить, что она получила его в виде Божественного Откровения. Видимо, слетел к ней Некто сверху и сказал:

— Удались в пустыню, о Женщина; и там постись год и один день; и на день Второй возьми Число 0.37 в руки свои и введи оное в калькулятор свой; и применяй оное по необходимости, но без излишеств; и не бойся никого и не опасайся ничего; ибо Число сие дано тебе Свыше.

Между тем, исторический опыт свидетельствовал, что на лиц с профетическими наклонностями повлиять никоим образом невозможно: где сядешь, там и слезешь. Их ведь и бросали в ров со львами, и отрубали им головы, и (что считалось самым позорным, приличествующим только рабам) распинали на крестах. И все это — без толку, поскольку эти лица отнюдь не каялись, а продолжали упорствовать в своих заблуждениях.

Поэтому уже давно **ТД**, бессовестно распоряжаясь кларками М. П. Кетрис на правах соавтора, задавил свое любопытство и никогда уже не пытался доискаться — каким же образом она их считает...

Глава 6, в которой перед ВСЕМИРГЕО открываются новые горизонты

«Шли годы, и вот...». И вот... наконец Поздняя (Экологическая) геохимия угля мне тоже смертельно надоела. И захотелось вновь подумать о Душе. Поскольку о Пороодообразующей Душе мы уже подумали раньше [4], оставалось еще одно невозделанное поле, в котором усматривались признаки Души — Геохимическая диагностика литогенеза.

Эта тема звучит странно и поэтому нуждается в пояснении.

В 1975 г. по просьбе великого русского литолога и знаменитого литературного критика, знатока творчества Твардовского и Заболоцкого, бывшего узника Воркуты — **Адриана Владимировича Македонова** — я подготовил для него компактный обзор на тему «Геохимическая диагностика фаций», одновременно сочинив более обширную монографию и депонировав ее в ВИНТИ [7].

Но «шли годы», я занимался совсем другими делами (см. выше), а литература по теме между тем все прибывала и прибывала — как пенсии у двух щедринских генералов, оказавшихся на необитаемом острове.

И вот я вступил в вышеозначенный Переходный Возраст, в котором вопросы ставятся сурово: *Теперь или Никогда*. А поскольку все предыдущие занятия, как сказано, успели уже надоест, стало ясно — именно теперь! К тому же «шли годы» не напрасно: оказалось, что можно ставить проблему гораздо шире и гораздо интереснее: **Геохимическая диагностика литогенеза!** Ибо геохимия, как выяснилось, дает информацию (иной раз бесценную) не только о фациях седиментогенеза, но и о процессах диагенеза, катагенеза и финального гипергенеза осадочных пород.

— Однако что конкретно означает это «Теперь», как это выглядит в натуре?

— А в натуре это выглядит так: 6 (шесть) коробок с перфокартами, в каждой около 1000 штук — рефератов статей и книг. Просмотрим коробки (только на это ушло около 7 месяцев) и бульшую половину отсеем; останется не менее 2000 (двух тысяч) сочинений — статей и книг. Из них в те далекие 1970-е гг. я прочитал-проработал от силы процентов 5—10. Ну еще процентов 10 снабжены более или менее приличными рефератами, которыми можно рискнуть воспользоваться, не видя работы в подлиннике. В основном эти рефераты тоже старые; нынешние рефераты в РЖ настолько

ужасающе-безграмотны, что пользоваться ими уже совершенно невозможно. Итого в остатке: *тысячи полторы статей и книг, которые надобно заказать и «прочитать»*. (О том, что значит «прочитать» — см. во Вставной новелле № 2.)

Короче говоря, надо вновь срочно заняться виртуальными кадрами ВСЕМИРГЕО — заставить их всех работать. Работать на нас.

Глава 7, в которой рассказывается о кадрах ВСЕМИРГЕО

Как уже сообщалось в гл. 1, виртуальные кадры виртуального ВСЕМИРГЕО не подозревали о том, что они суть кадры *ТД*. Об этом знал только сам *ТД*. Но с этой базовой особенностью ВСЕМИРГЕО были сопряжены и несколько других, не менее замечательных.

Во-первых, во ВСЕМИРГЕО не было никакого планирования работ и соответственно у *ТД* не болела голова насчет добывания финансирования. Мало того, что сотрудники работали на *ТД* бесплатно; они ведь никогда не получали от *ТД* (не подозревая о его существовании!) никаких Программ или Планов на трехлетку-пятилетку-десятилетку. И вследствие этого, вели свои исследования абсолютно хаотически — кто во что горазд. То, смотришь, один пристроился в теплом местечке на Багамах, другой любит кататься на «Гломаре Челленджере» и бурить дно океана, третий лазает по угольным шахтам штата Кентукки, четвертый бродит по сибирской тайге и т. д.

По причине этой — совершенной непредсказуемости того, кто именно и о чем конкретно вдруг напишет для *ТД* — всякая новая публикация сотрудника ВСЕМИРГЕО оказывалась приятным сюрпризом.

Во-вторых, директору виртуального учреждения совсем не нужно обременять себя заботами о добывании оборудования! Сотрудники не только пропитывались сами (на подножном корму — в своих неvirtуальных институтах, университетах или фирмах), но сами же и добывали необходимые для исследований приборы! А *ТД* оставалось только тихо радоваться, обнаруживая, что по мере того как *шли годы* — сотруднички все более широко применяли SEM, микрозонд, INAA, ICP-MS и прочие чудеса техники. «Браво, молодцы!» — бывало, в восхищении хвалил *ТД* своих сотрудников за особо тонкие исследования. Увы, в своем виртуальном естестве, они похвал *ТД* не ощущали...

В-третьих, по мере того как кадры ВСЕМИРГЕО пухли и раздувались, *ТД* постепенно переставал владеть кадровой ситуацией. Если в эпоху Ранней Геохимии Угля (1967—1979) *ТД* знал фамилии всех сотрудников (а с некоторыми был знаком и лично), то уже в Эпоху Черных Сланцев (1977—1988) *ТД* мог упомянуть только самых знаменитых своих сотрудников. А в эпоху Поздней Геохимии Угля (1999—2005) во ВСЕМИРГЕО появилась такая масса зарубежной, абсолютно незнакомой молодежи, что *ТД* сдался и уже не претендовал на то, что знает хотя бы 10 % своих сотрудников. Наконец, в наступившую эпоху Всеобщей Диагностики о знании своих кадров уже вообще не может идти и речи — настолько необъятно их число. Запомнить бы хоть сотню-другую — и то благо. Так что *ТД* далеко до товарища Сталина, который, говорят, помнил по именам в многомиллионной Красной Армии весь высший комсостав до командиров полков включительно...

В-четвертых, будучи не в состоянии запомнить всех сотрудников пофамильно, *ТД* не отказывал себе в удовольствии их классифицировать, разделив на три группы: (а) чересчур умных, (б) нормальных и (в) дебильных. Работы сотрудников первой категории *ТД* полностью понять не мог — настолько они были умными — и потому заболел лишь о том, чтобы в процессе потребления не перевернуть их очень уж заметным образом. Работы категории (б) были базовыми; их директор любил, так как извлекал из них основной массив информации. Что же касается сотрудников третьей категории, то они приводили *ТД* в ярость, засоряя литературу своими паталогическими сочинизмами, где под видом «геохимии» печаталось нечто столь же бессмысленное, сколь и бесполезное. Например, невозможно подсчитать, сколько десятков и сотен статей опубликовали товарищи из Баку, Алма-Аты, Ташкента, Душанбе (Сталинабада), Бешкека (Фрунзе), а также из гораздо более холодных мест Сибири или Дальнего Востока на тему «пестрого», «упорядоченного» или «сглаженного» Типа Распределения Элементов по гранулометрическому профилю (который нагло выдавался за фациальный!) с глубокомысленными рассуждениями насчет «форм миграции элементов в гипергенезе». Вся эта ахинея, не имевшая никакого отношения к реальной гео-

химии (и тем более — к рудогенезу) реальных осадочных толщ, в 1960—70-е гг. просто затопляла мутным потоком страницы советских научных журналов. Заметим, что на Западе о такой «геохимии» и не подозревали...

Оптимистическое Заключение, в котором деятельность ВСЕМИРГЕО оценивается философически

В 19-м веке великому Менделееву вполне достаточно было самому писать рефераты в Zeitschrift für Chemie — и таким образом без хлопот держать руку на пульсе всей мировой химии, не опасаясь пропустить что-нибудь существенное. Да и много позже простые люди, например я, вплоть до начала 1970-х гг. имели основание думать, что пребывают в курсе мировой геохимии, просматривая всего два реферативных журнала: наш РЖ «Геология» и американский Chemical Abstracts.

Но уже в 1970-е началось наводнение, постепенно перешедшее в настоящее цунами — затопление литературы геохимической информацией, поскольку появились экспрессные и не очень дорогие методы массового анализа вещества. Из элитной науки, требующей специальных знаний (например, нас на кафедре геохимии геолфака МГУ, химии обучали непосредственно на химфаке!), Геохимия стала как бы общедоступной... И геологи, стратиграфы, даже палеонтологи, не говоря уж о литологах — все кинулись сочинять геохимические статьи, хотя нередко и чудовищные по научному уровню, но... содержащие те самые «цифры» — результаты анализов. А цифры — это ведь и есть главное в геохимии...

В этом наступившем Новом Мире Информации многие специалисты старой школы почувствовали себя неуютно. Появились (и приобрели популярность) даже пораженческие сентенции, вроде таких: *«Ныне проще выполнить новое исследование, чем отыскать в море литературы нужный результат — работу, сделанную ранее»*. Некоторые специалисты, опустивши руки, так и поступали: вообще бросали «следить за литературой» (я лично знаю кандидатов наук, которые давно уже ничего не читают!), а просто продолжали публиковать убогие статейки в «местечковых» сборниках, в коих, как известно, рецензирование выполняется так: Ваня пишет хвалебную рецензию Мане, а Маня — Ване...

Однако тем, кто не хотел сдаваться, предстояло ответить на вызов времени, а для этого разработать надлежащие приемы поиска, сбора и обработки геохимических данных.

Создание ВСЕМИРГЕО и явилось нашим ответом на этот вызов. Во все времена ВСЕМИРГЕО имел (кроме многих сотен виртуальных сотрудников) всего три **реальные** штатные единицы: **ТД**, М. П. Кетрис и лаборанта — мальчика или девочку, занятых исключительно библиографией. Но ВСЕМИРГЕО сумел превратить данные в информацию, т. е. направить стихийные потоки геохимических данных в нужные русла, и заставил их (потоки) вращать турбины, дающие на выходе полезный продукт — т. е. укрощенную, упорядоченную и критически-осмысленную информацию в форме обобщающих монографий.

Особо подчеркнем, что как раз тогда, когда возможности ВСЕМИРГЕО были на пределе (мы все чаще обнаруживали, как что-то где-то проморгали, чего-то важного не учли, за чем-то существенным не уследили), у нас появились РС — персональные компьютеры.

РС в корне революционизировал техническую сторону работы. Теперь ВСЕМИРГЕО с его тремя реальными штатными единицами с легкостью перемалывал массивы данных, которые были не под силу крупным коллективам столичных институтов.

...Ныне, на исходе первой декады Третьего Миллениума, перед ВСЕМИРГЕО (как о том сказано в гл. 6) встала новая задача — более грандиозная, чем все предыдущие, вместе взятые. А именно — **критически оценить и обобщить колоссальную литолого-геохимическую информацию в рамках единой концепции Геохимической Диагностики Литогенеза.**

— Удастся ли нам это совершить?

Директор ВСЕМИРГЕО, не взирая на свой Переходный Возраст, смотрит в будущее с оптимизмом, следуя примеру молодого Александра Пушкина (1826 г.):

*В надежде славы и добра,
Гляжу вперед я без боязни...*

Использованная литература, имеющая отношение к ВСЕМИРГЕО

1. Юдович Я. Э. Генетика МФК в переходном возрасте, или я не знал, что это так называется // Вестник ИГ Коми НЦ УрО РАН, 2002. № 3. С. 5—9. **2а.** Юдович Я. Э. Геохимия ископаемых углей. (Неорганические компоненты). Л.: Наука, 1978. 262 с. **2б.** Юдович Я. Э., Кетрис М. П., Мерц А. В. Элементы-примеси в ископаемых углях. Л.: Наука, 1985. 239 с. **3а.** Юдович Я. Э., Кетрис М. П. Геохимия черных сланцев. Л.: Наука, 1988. 272 с. **3б.** Юдович Я. Э., Кетрис М. П. Элементы-примеси в черных сланцах. Екатеринбург: УИФ Наука, 1994. 304 с. **3в.** Yudovich Ya. E., Ketris M. P. Geochemistry of Black Shales. 1. Outline. 2. Bibliography and Index. Syktyvkar: Prolog, 1997. 212 p. **4.** Юдович Я. Э., Кетрис М. П. Основы литохимии. СПб.: УИФ, Наука, 2000. 479 с. **5.** Юдович Я. Э., Кетрис М. П. Неорганическое вещество углей. Екатеринбург: Наука, 2002. 422 с. **6а.** Юдович Я. Э., Кетрис М. П. Токсичные элементы-примеси в ископаемых углях. Екатеринбург: УрО РАН, 2005. 655 с. **6б.** Юдович Я. Э., Кетрис М. П. Ценные элементы-примеси в углях. Екатеринбург: УрО РАН, 2006. 538 с. **7.** Юдович Я. Э. Введение в геохимическую диагностику фаций / ИГ Коми фил. АН СССР. Сыктывкар, 1976. 116 с. Деп. в ВИНТИ. № 296—76.

ХОРОШО ЗАБЫТОЕ СТАРОЕ: РАЗМЫШЛЕНИЯ ОБ ИНФИЛЬТРАЦИОННОМ ЭПИГЕНЕЗЕ

Учение о стадиях литогенеза, созданное и развитое такими знаменитыми геологами, литологами и геохимиками, как Й. Вальтер, А. Е. Ферсман, Л. В. Пустовалов, А. В. Копелиович, Н. М. Страхов, Н. В. Логвиненко, И. И. Волков, О. В. Шишкина, А. Г. Коссовская, В. Д. Шутов, В. Н. Холодов, В. Т. Фролов, Н. Б. Вассоевич, С. Г. Неручев, А. А. Махнач, В. И. Чалышев, Б. А. Лебедев, В. И. Копорулин, а в последние годы модифицированное О. В. Япаскуртом и И. М. Симановичем в терминах мобилизма [20], принадлежит к тем немногим областям геологии, которые могут претендовать на гордое звание «теории». Но если в этом учении очень продвинута часть, посвященная *диагенезу* (процессу, поддающемуся термодинамическому моделированию, что и было сделано Р. Бернером в 1980 г. [27]), то в концепции *катагенеза* осталось еще немало противоречивого. В частности, есть проблемы с пониманием объема и содержания понятия *инфильтрационного катагенеза* [21], которые мы постараемся рассмотреть.

Белоруссия — любовь моя

Имея белорусские корни (мамина фамилия!), автор всегда был неравнодушен к исследованиям белорусских геологов и геохимиков. Помимо генетической симпатии для этого есть и объективная причина: *на территории СССР не было толщи, изученной с такой детальностью, как осадочный чехол Белоруссии!* Получив от Бога скудную территорию, почти нацело покрытую ледниковыми отложениями, лесами и болотами, белорусские геологи разбурили свои недра так основательно, а белорусские литологи и геохимики изучили тысячи километров кернов так детально, как никто и нигде в некогда великой стране СССР! Достаточно сказать, что один только Всеволод Бордон — белорусский Геохимик № 1 — написал столько книг, что их хватило бы на целый солидный Институт геохимии. А среди его книг есть и такая: *Геохимия и металлоносность осадочного чехла Белоруссии* [3]. Ни в одной республике СССР аналогичной книги написать не смогли!

Имея на своей территории уникальную рифтогенную структуру в теле Русской платформы, а именно Припятский прогиб, а в этом прогибе — замечательную фаменскую соленосную толщу (где есть также горючие сланцы), а в отложениях карбона и палеогена еще и угли (плюс коры выветривания и редкометальные месторождения на погребенных выступах кристаллического фундамента), белорусские геологи всё это тщательно исследовали и тем внесли огромный вклад отнюдь не только в свою региональную, но и в общетеоретическую геологию.

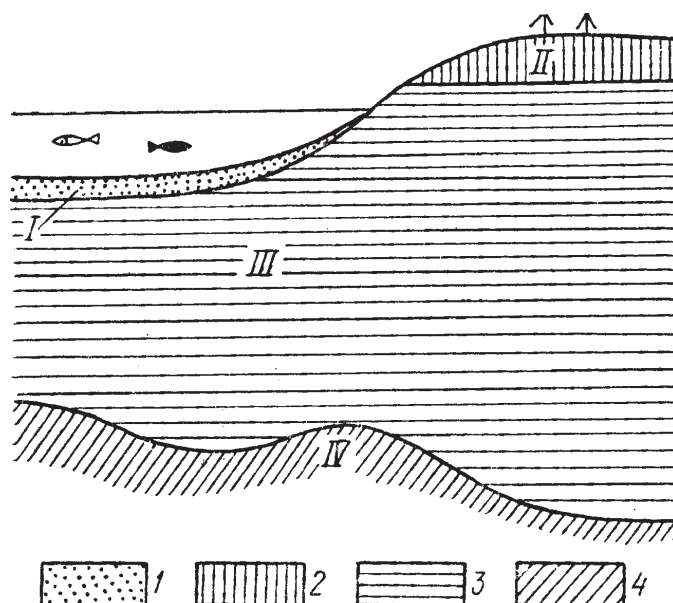
Для нашей темы особенно важны работы Анатолия Махнача (А. А. Махнача-младшего, академика и сына академика — А. А. Махнача-старшего), который мощно двинул вперед теорию литогенеза, сумев связать в единое целое учение о катагенезе с учением о подземных водах — две области, которые до него изучались разными специалистами и слабо взаимодействовали.

Замечательная картинка Анатолия Махнача

На рисунке показаны границы зон литогенеза; именно так их предложил проводить Анатолий Махнач в своей чудесной книжке «Катагенез и подземные воды» [15].

Обобщив значительную литературу, он пришел к выводу, что нижняя граница зоны диагенеза обычно не превышает нескольких десятков метров. Ниже этого рубежа *иловые* воды (еще связанные с наддонными) превращаются в *подземные*, уже не связанные с бассейном осадконакопления. Именно с этого момента диагенез сменяется *катагенезом* [15, с. 9].

Вторым важным моментом является проведение границы между зонами гипергенеза и катагенеза. По мнению А. А. Махнача, *зона гипергенеза* совпадает с зоной аэрации. Ее нижняя граница проходит обычно на глубинах от нескольких до 30—50 м от дневной поверхности. Он отказывается включать в зону гипергенеза всю зону инфильтрации (водонасыщения) и приводит ряд аргумен-



Границы зон литогенеза, проведенные по гидрогеологическому принципу.

Взято у А. А. Махнач, 1989 г. [15, с. 13]

Зоны: I — диагенеза, II — гипергенеза, III — катагенеза, IV — метаморфизма (метагенеза).

Воды: 1 — иловые, 2 — зоны аэрации, 3 — зоны насыщения (собственно подземные), 4 — в надкритическом состоянии

тов, в числе которых и такой: «В зоне аэрации (заведомо гипергенной) нет постоянных водоносных горизонтов. Поэтому она геологически существенно отличается от зоны водонасыщения, и объединять их в одну литогенетическую зону вряд ли оправданно» [15, с. 10].

В результате зона инфильтрации оказывается в составе зоны катагенеза. Но это требует (как это в разной форме предлагалось рядом исследователей, например Б. А. Лебедевым [14]) обязательно выделять две разновидности катагенеза: собственно термальный катагенез *s. str.* (*стадиальный катагенез погружения*) и «катагенез воздымания» (наложенный катагенез по Б. А. Лебедеву), который приходится называть, вслед за В. Н. Холодовым [21], «инфильтрационным катагенезом».

Что же касается нижней границы зоны катагенеза, то этот вопрос А. А. Махнач, как гидрогеолог, решает очень просто: эта граница определяется присутствием в осадочной толще жидкой воды — *собственно подземных вод*, что соответствует температурам 374—450 °С. Ниже вода находится в надкритическом состоянии, и поэтому здесь начинается уже *зона метаморфизма* (метагенеза).

Заметим, однако, что лучше было бы «инфильтрационный катагенез» — называть не катагенезом, а эпигенезом, как это делал Б. А. Лебедев [14]. Ведь «ката» по-гречески — это «вниз», что подразумевает движение вниз не воды, а осадочного бассейна. Объединив зону II и верхи зоны III, мы предлагаем *выделить две разновидности инфильтрационного эпигенеза*, к рассмотрению которых мы (как в хорошем детективе) обратимся в заключительных строках этих заметок. А пока рассмотрим хорошо забытое старое...

Василий Чалышев: аллодиагенез

В 1967 г., установив, что верхние горизонты ископаемых почв, в изобилии обнаруженных им в верхних молассах перми и триаса Сев. Приуралья, часто содержат явно эпигенетические новообразования непочвенной природы, В. И. Чалышев придал этому факту принципиальное значение. Он писал следующее [22, с. 148]:

«Теоретически совершенно ясно, что воды бассейнов, покрывавшие коры выветривания и ископаемые почвы, должны были как-то воздействовать на эти образования и могли оставлять какие-либо следы.

...В том случае, если красноземные продукты палеогипергенеза перекрывались водами, в которых было много органики и в которых осаждались сероцветные осадки, то под воздействием восстановительных условий покрывающих вод и перекрывающих осадков верхи красноцветных кор выветривания и ископаемых почв нередко оказывались сероцветными или зеленоцветными вследствие редукции окислов железа <...>

В верхах кор выветривания и ископаемых почв отмечаются также некоторые новообразования, возникшие под действием покрывающих коры и почвы вод бассейнов и осадков этих бассейнов. Так, в самых верхах одной из ископаемых почв татарского яруса перми севера Предуралья обнаружена известковая конкреция, которая во всех отношениях (по форме, текстуре, структуре и составу) совершенно аналогична конкрециям из глинистой породы, непосредственно перекрывающей ископаемую почву. Если в перекрывающей породе конкреции имеют явно диагенетическое происхождение, то в ископаемой почве они несомненно вторичные, не имеющие никакого отношения к процессам, сформировавшим эту почву. Совершенно очевидно, что конкреция в ископаемой почве образовалась после покрытия водами бассейна, во время раннего диагенеза перекрывающих осадков.

Результатом этих же процессов является и образование крупных известковых конкреций и конкреционных линз в верхах многих ископаемых почв красноцветных отложений уфимского яруса севера Предуралья. В конкрециях и конкреционных линзах здесь содержатся остатки фауны и мелкие известковые шарики, идентичные таковым же известнякам, которые перекрывают иногда ископаемые почвы. Известняки же имеют водное происхождение».

Произведя далее литературный опрос предшественников и более или менее подробно осветив работы, в которых описывались ресилификация, сидеритизация и пиритизация верхов погребенных кор выветривания и бокситов (В. А. Гуцаки и В. В. Гудошников, 1969; А. П. Никитина, 1958, 1960; А. П. Никитина и В. И. Сиротин, 1967; В. Т. Погребной, 1972), а также омарганцевание (В. К. Еремин, И. З. Корин, 1952) и редукция оксидов Fe(III) (А. П. Феофилова, 1971; В. А. Филиппов, 1972; Г. И. Бушинский, 1971), В. И. Чалышев пришел к выводу о том, что «*реальность описываемого процесса не вызывает никакого сомнения*» [22, с. 149].

По мнению Чалышева, это — особая стадия литогенеза [22, с. 149]:

«По времени этот процесс отвечает раннему диагенезу перекрывающих осадков, но совершенно ясно, что он не является диагенезом вмещающих новообразования кор и ископаемых почв, у которых закончился не только диагенез, прерванный палеогипергенезом, но и сам палеогипергенез. Для измененных верхов кор выветривания или ископаемой почвы, вмещающих новообразования, это особый процесс, особая стадия изменения, которую автор (Чалышев, 1970а) предложил именовать *аллодиагенезом*, и под которым, следовательно, понимаются процессы изменения кор выветривания и ископаемых почв, происходящие после покрытия их водами бассейнов под действием этих вод и перекрывающих осадков».

Горячие эстонские парни: «наложенный диагенез»

Спустя много лет, первоклассные эстонские геологи, очевидно не читавшие трудов Чалышева, обнаружили нечто весьма похожее в изучавшихся ими отложениях палеозоя Прибалтики. Здесь широким распространением пользуются стратифицированные проявления явно эпигенетической минерализации, приуроченные к контактам разнофациальных толщ — *особенно при налегании трансгрессивных слоев на подстилающие породы после континентального перерыва*. Эти процессы настолько своеобразны, что эстонские геологи сочли возможным выделить их в качестве некой самостоятельной стадии литогенеза, промежуточной между диагенезом и катагенезом, названной ими «*наложенным диагенезом*».

Такая стадия [17, с. 8]

«часто улавливается в верхней части глинистых пород, перекрытых толщей песчаников или алевролитов и выражается в сильной пиритизации глинистого подстила, в образовании в ней агрегатов галенита и марказита, иногда и шамозита. Естественно, что для нижележащих пород это процесс катагенетический, связанный с инфильтрацией в них минералообразующих растворов извне. Однако происходит этот процесс по законам диагенеза и генерируется ее энергией в вышележащих породах — словом, является проникновением агентов диагенеза вышележащих отложений в нижележащие осадочные образования. Поэтому ввиду особенностей данного процесса минералопроявлений мы выделили его и назвали «наложенным диагенезом».

Так, в разрезе вендских отложений на некоторых стратиграфических уровнях отмечен процесс эпигенетической шамозитизации первично каолининовых глин котлинской и гдовской свит. В результате восстановления Fe в красноцветах появляются прослои сероцветов [17, с. 11—12]:

«в останцах гдовской свиты в западных районах шамозитизация глин происходила, по-видимому, под воздействием инфильтрующихся вод сверху из бассейна накопления перекрывающих лонтовасских отложений, т. е. по схеме наложенного диагенеза».

Эпигенетическая шамозитизация особенно четко проявилась там, где на каолинитсодержащих продуктах коры выветривания кристаллического фундамента с несогласием лежат морские отложения лонтовасской свиты нижнего кембрия.

Кроме того, в платформенном чехле Прибалтики существует крупный преддевонский перерыв. Всего было изучено 22 таких разреза, где терригенная толща девона залегает на карбонатных отложениях ордовика или силура. Как отмечает А. Э. Клесмент [11, с. 107],

«во всех изученных случаях пограничные слои доломитизированы или имеют доломитовый цемент. Этот процесс охватывает подконтактные породы мощностью от нескольких до 50 м <...>, надконтактные — мощностью 0.2—5 м, иногда до 10 м».

Наряду с доломитизацией для зоны перерыва характерна эпигенетическая сульфидная минерализация [11, с. 107]

«в виде линзовидно-комковатого слоя пирита мощностью 3—5 см. Обычно пиритом обогащены породы <...> на 2—4 м ниже и на 0.2—2 м выше контакта. В вышележащих слоях вместе с пиритом обнаружен марказит. В случаях, когда в надконтактной части залегают глины или карбонатные породы, в подконтактных карбонатных отложениях встречается сфалерит».

Здесь же нередко отмечается эпигенетический барит, особенно в подконтактном слое мощностью 0.1—1 м [11, с. 107]:

«Барит характерен для контактов «карбонаты на карбонатах», реже «глины на карбонатах».

Палеоструктурный фактор инфильтрационного эпигенеза

По свидетельству А. А. Махнача эпигенетическая доломитизация карбонатных подсолевых (франских) и межсолевых (фаменских) отложений Припятского прогиба довольно отчетливо подчиняется палеоструктурному контролю [15, с. 120]:

«Он заключается в приуроченности тел доломитов замещения к приразломным, часто развивавшимся конседиментационно поднятиям или их сводам... Многие из этих структурных элементов в позднедевонское время были ареной замедления седиментации и перерывов в осадконакоплении, часто сопровождавшихся выводом карбонатных образований в субаэральные условия».

Эта идея подкрепляется изотопными данными, свидетельствующими о значительном облегчении $S_{\text{карб}}$ известняков и доломитов, что связывают «с вкладом легкой почвенной и атмосферной углекислоты» [15, с. 120]. Аналогичное облегчение установлено и для карбонатного углерода во вторичном кальците среднедевонских (подсолевых) терригенных отложений [15, с. 132].

Трансгрессирующий бассейн мог быть и солеродным...

В Северо-Западной Белоруссии на содержащей богатую морскую фауну доломитово-мергельно-известняковой ордовикской толще мощностью 150—200 м со значительным стратиграфическим перерывом залегает эйфельская эвапоритовая толща с гипсами. Особенностью ордовикской толщи является широкое развитие включений гипса разнообразной формы, размером от 1 до 60 мм. Как доказали белорусские геологи, этот гипс является эпигенетическим, связанным с вышележащими эйфельскими эвапоритами [16, с. 72—73]:

«Ордовикские отложения к предэйфельскому времени были сильно изменены гипергенными процессами (образования силура и нижнего девона на рассматриваемой территории почти полностью отсутствуют) и, по-видимому, были значительно более проницаемы, чем в настоящее время. Образование эйфельского бассейна галогенеза, где шло осаждение сульфата кальция, привело к миграции рассолов, насыщенных по гипсу, в подстилающие породы ордовика».

Помимо новообразований гипса в проницаемых зонах карбонатных пород (заполнение трещин и каверн) гипсовые желваки наблюдались в глинистых гнездах и карманах в толще карбонатов. Допускают, что это может быть результатом так называемой ультрафильтрации растворов через глинистые мембраны, поскольку экспериментально доказано, что сульфат-ионы задерживаются на иллитовой мембране сильнее других анионов. Считают, что гипсовый агрегат может расти в пластичной глине выветрелых пород по механизму конкрецееобразования [16, с. 73].

Итак, общая схема инфильтрационного эпигенеза остается той же самой (перекрытие толщи, некогда выведенной на поверхность, водами трансгрессирующего бассейна), но в частных случаях бассейн мог иметь повышенную соленость, т. е. быть солеродным.

Библиография инфильтрационного эпигенеза «неисчерпаема, как атом»

Проявления инфильтрационного эпигенеза отнюдь не исчерпываются несколькими приведенными выше примерами. На самом деле имеется множество работ, в которых описано изменение минерализации и солевого состава поглощенного комплекса глин под влиянием инфильтрационного «распреснения»; еще больше сочинений, в которых описана ресилификация бокситов; есть немало работ (помимо упомянутых эстонских), где указано на тяготение эпигенетической минерализации к границам несогласий — и очень часто эти случаи оказываются не чем иным, как «аллодиагенезом». Наконец, ярким примером инфильтрационного эпигенеза, наложенного на карстовую кору выветривания верхнемеловых карбонатов, является детально изученная воронежскими литологами минерализация знаменитого «хоперского горизонта» в основании палеогена центральных районов Русской платформы [2].

Приведем наудачу еще свыше дюжины геохимических и минералогических примеров, совершенно условно расположив материал в стратиграфической последовательности.

1. Вымывание хлора из кембрийских глин. Полвека назад у геологов-нефтяников были в большой моде блестящие работы Л. А. Гуляевой по хлору в глинах (например, [7]), показавшие значение хлора как индикатора солености древних бассейнов. В частности, она нашла, что фоновые содержания хлора в морских кембрийских глинах центральной части Русской платформы составляли 0.27—0.32 %. Однако в аргиллитах и глинах Калужского района были обнаружены сильно пониженные содержания Cl — от 0.029 до 0.009 %. Обсуждая эту аномалию, К. Ф. Родионова и К. А. Новикова [19, с. 167] пришли к выводу, что

кембрийские отложения в Калужском районе подвергались весьма длительному воздействию поверхностных вод, которое привело к почти полному вымыванию хлора.

2. Минерализация на межформационном контакте кембрий/юра в Сибири. В Восточной Сибири на карбонатах кембрия с огромным стратиграфическим перерывом залегает терригенная толща юры. На этом межформационном контакте, как известно, располагаются карстовые золоторудные месторождения «курахского типа». К этому же контакту приурочены многочисленные проявления алюмофосфатов (чаще всего алюминита) в ассоциации с гиббситом и аллофаном. Н. М. Кужельный считает, что такая минерализация является инфильтрационной [13, с. 104]:

«Воды, циркулируя через алюмосиликатные породы, вызывают окисление пирита... становятся кислыми, обогащаются алюминием <...> На контакте с карбонатными породами (геохимический барьер) происходит их нейтрализация и осаждение алюминия. Образование их (вод? — Я. Ю.) происходит по любым породам, содержащим в своем составе алюминий. Определенную роль в формировании их играют, очевидно, органические кислоты, о чем свидетельствует почти постоянная их ассоциация <...> с породами, обогащенными углеродистым веществом».

Впрочем, Н. М. Кужельный допускает участие в сернокислотном процессе и напорных вод [13, с. 104]:

«Частично проявления алюминита, вероятно, образуются при воздействии сероводородных источников на алюмосиликатные породы в зоне аэрации. В этом случае происходит образование серной кислоты, как и при окислении пирита».

3. Изотопные аномалии в эвапоритовом нижнем ордовике Оклахомы. В «себхоподобной» нижнеордовикской толще Cool Creek в ЮЗ Оклахоме залегают доломиты, показатель $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ которых значительно понижен против «эталонных» для морской воды того времени. В сочетании с сильным облегчением кислорода ($\delta^{18}\text{O}_{\text{карб}}$ в диапазоне от -9.9 до -7.6 ‰, PDB) этот признак позволил заключить, что первоначально седиментационные доломиты подверглись длительному эпигенетическому воздействию метеорных вод в период палеозойской тектонической инверсии [33]. Очевидно, это пример инфильтрационного эпигенеза воздымания.

4. Пограничный S_2/D_1 пиритовый горизонт Брестской впадины в Белоруссии. На указанной территории развит региональный сульфидизированный горизонт на контакте борщевского горизонта жединского яруса D_1 с залегающими ниже карбонатами S_2 . Пирит, слагающий почти сплошной прослой толщиной около 0,1 м «образует округлые желваковые агрегаты и приурочен к глинисто-карбонатным прослойкам» [4, с. 62]. Предполагают, что горизонт сформировался в позднем диагенезе или начальном катагенезе.

5. Карбонатно-сульфидная минерализация в наровских слоях D_2 Белоруссии. В средней части наровского горизонта D_2 Северной и Центральной Белоруссии, на территории Оршанской впадины, Латвийской седловины и склонов Белорусской антеклизы описана карбонатно-сульфидная минерализация (пирит, марказит, сфалерит, галенит в парагенезисе с кварцем, кальцитом и баритом), приуроченная в основном к городокским доломитовым слоям. Минерализацию считают эпигенетической: «Текстурно-структурные особенности сульфидсодержащей минерализации и тип локализации (в трещинах и кавернах карбонатных пород) свидетельствует о ее катагенетическом происхождении» [4, с. 62].

6. Геохимические аномалии Sr и Zr в межсолевых карбонатах Белоруссии. В фаменских межсолевых органогенных известняках Припятского прогиба обнаружены высокие содержания Sr: в среднем 1200 г/т, вплоть до значений 4300 г/т. Там же, где эти породы оказались в сводах конседиментационных поднятий, они подверглись метасоматической доломитизации с выносом стронция (среднее содержание в доломитах 300 г/т). Р. М. Абуталыбова и А. Н. Лысенко [1] полагают, что стронций в органогенных известняках первично-биогенный и никак с процессом доломитизации не связанный.

Этот вывод сомнителен, поскольку содержание глинистой примеси в известняках в среднем невысокое, на уровне 6 %, так что сохранение первичного Sr в закрытой системе диагенеза (по схеме, описанной в нашей книжке [26], представляется здесь маловероятным. Можно думать, что богатые Mg и Sr рассолы лебедянского солеродного бассейна, проникая в межсолевые отложения, производили на сводах доломитизацию известняков, а в депрессионных зонах (уже израсходовав свой ресурс магния) обогащали известняки стронцием. Несколько иначе трактует это же явление Л. С. Гуркова [8], определившая в биоморфных известняках на сводах поднятий содержание Sr в среднем 356 г/т при колебаниях от 80 до 1000 г/т. Она связывает понижение концентрации Sr с инфильтрацией метеорных и поверхностных вод, т. е. с процессами не рассольного, а пресноводного инфильтрационного эпигенеза. Удивительно, что в этих же чистых рифогенных известняках отмечается и странное накопление Zr — в среднем 100 г/т с аномалиями (судя по приведенным графикам) до 160 г/т. Поскольку связать цирконий с терригенной примесью здесь никак невозможно (ибо пересчет на н. о. дает цифры, в восемь раз превышающие кларк глинистых пород), допустили, что «относительная обогащенность органогенных известняков цирконием связана с его концентрированием в карбонатной части породы» [1, с. 924]. Однако предполагаемая причина такой концентрации (биогенное поглощение в виде иона $HZrO_3^-$) выглядит сомнительной: если бы это было реальным, мы имели бы накопления Zr во всех нормальных морских известняках (в которых на самом деле кларковые содержания циркония не превышают 15—20 г/т, причем большая часть циркония силикатная). Гораздо вероятнее эпигенетическое накопление циркония из щелочного рассола, проникавшего в межсолевую толщу из вышележащих лебедянских солей. Известно, что в щелочных растворах цирконий хорошо растворим.

7. Шамозитизация и каолинизация визейских бокситов Русской платформы. Недавно Д. Д. Котельников и Н. Н. Зинчук [12] на основе обобщения многолетних тонких исследований глинистых минералов отметили, что при подтоплении и заболачивании визейских латеритных бокситов на Русской платформе, связанных с ингрессией моря, развивается процесс шамозитизации каолинита [12, с. 47]:

«Он заключается в редукции железа и образовании триоктаэдрического слоистого минерала из двухэтажных слоев — бертьерина... В структуре бертьерина тетраэдрические сетки содержат Si, замещенный от $1/4$ до 1 на Al, а октаэдрические сетки заселены преимущественно Fe^{2+} , а также частично Al, Fe^{3+} и Mg. Это придает бокситам зеленый или зеленовато-серый цвет».

В латеритах вслед за шамозитизацией часто развивается сидеритизация, происходящая «под воздействием болотных вод, обогащенных углекислотой».

Согласно этим же авторам, появление в визейских бокситах генерации каолинита-2 указывает на процесс катагенетической трансформации минералов глинозема [12, с. 49]:

«в результате взаимодействия растворенной в грунтовых водах кремнекислоты, поступающей из перекрывающих, чаще всего терригенных отложений, с первичным гиббситом и вторичным бемитом бокситоносной толщи. Вновь образующийся каолинит заполняет промежутки между агрегатами этих минералов, сечет их прожилками и псевдоморфно замещает минералы свободного глинозема, вплоть до превращения бокситов в каолины».

8. Изотопная аномалия Sr в визейских брахиоподах Канады. Все 30 арагонитовых и кальцитовых раковин моллюсков и брахиопод из карбоновых разрезов в США вели себя при диагенетическом изменении (перекристаллизации) одинаково — показывали *возрастание величины* $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, что естественно объяснялось «пресноводным диагенезом» вмещающих шельфовых толщ. Однако в четырех раковинах канадских брахиопод-гигантопродуктусов из свиты Codroy (Нов. Шотландия) произошло обратное — в них величина $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ *уменьшилась* от 0.70770—0.70771 до 0.70760. *Единственным возможным объяснением этой аномалии считают эпигенетическое воздействие на фоссилии морских вод из более молодых толщ.* Опираясь на эталонную кривую величины $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ для морской воды фанерозоя, подходящими «кандидатами» можно считать толщи от средней перми до палеогена(!) [28]. К сожалению, отсутствие в цитированной статье геологических данных не позволяет нам судить о том, есть ли в Нов. Шотландии стратиграфическое несогласие между визе и какой-либо из «толщ-кандидатов». Тем не менее рискнем предположить, что здесь мы имеем пример инфильтрационного эпигенеза погружения.

9. Карбонатизация железных руд КМА. Одним из самых известных примеров мощного инфильтрационного эпигенеза является формирование богатых железных руд по субстрату докембрийских железистых кварцитов. Такой процесс может сопровождаться наложенным карбонатообразованием. По свидетельству В. М. Григорьева, на Яковлевском месторождении КМА в верхних частях рудных залежей наблюдается зона карбонатизированных остаточных руд. Здесь сидерит вместе с другими карбонатами (кальцитом, арагонитом и реже — анкеритом) встречается в виде вкраплений, гнездообразных и прожилковых выделений, а также заполняет поры, которые сформировались при выщелачивании кварцевых прослоев из железистых кварцитов. Считают [6, с. 85], что образование сидерита

«происходило в зоне замедленной циркуляции грунтовых вод, в восстановительной обстановке, при взаимодействии углекислоты, приносимой водами из вышележащих карбонатных пород, с железом рудных залежей».

10. Эпигенетическое окремнение карбоновых толщ Юж. Тянь-Шаня. На древних островных поднятиях в карбонатной толще C_2 Юж. Тянь-Шаня развивалось карстование и формировались бокситы. При этом часть кремнезема, вынесенного из профиля выветривания, проникала в нижележащие отложения, где происходило эпигенетическое окремнение. Как отмечают ташкентские геологи [9, с. 230],

«появление в разрезе подобного окремнения зачастую может служить своего рода поисковым признаком».

Очевидно, это — пример инфильтрационного эпигенеза воздымания.

11. Эпигенез подугольных слоев в карбоне Донбасса. Породы подпочвы угольных пластов Донбасса могут быть представлены отложениями аллювиальных, переходных от континентальных к морским и собственно морских фаций — и в принципе эти фации можно было бы диагностировать по характерному составу конкреций. Однако нередко такая диагностика искажается в связи с влиянием вышележащего угольного пласта, что приводит к появлению в составе конкреций высоких содержаний железа в составе Fe-доломита и анкерита (17.5 % нормативного FeCO_3 [см. 10, с. 95—96; с. 189—192]), тогда как ниже по разрезу, вне такого влияния, развиты нормальные для морских отложений низкожелезистые, существенно Са- и Са-Mg-карбонатные конкреции. Это пример инфильтрационного эпигенеза погружения, поскольку формированию угольного пласта должно было предшествовать опускание и заболачивание местности.

12. Изотопные аномалии в пенсильванской толще Зап. Техаса. В этой нефтеносной циклично-построенной мелководно-шельфовой карбонатной толще мощностью около 250 м, перекрытой нижнепермскими эвапоритами и погружившейся на глубину более 3 км, выделяют четыре генотипа

кальцитовых цементах: 1 и 2-й диагенетические, возникшие в субаэральные стадии седиментационных циклов, 3 и 4-й катагенетические [30].

Катагенетический цемент-3 представлен Fe-кальцитом. Он образовался там, где отсутствие диагенетических цементах не препятствовало уплотнению в результате растворения и переотложения карбоната. Это главный генотип, на него (в сумме с цементом-4) приходится до 25 % объема пород.

Катагенетический цемент-4 встречается спорадически: он заполняет вторичные поры, образовавшиеся в результате растворения кальцитовых биокластов, причем неполностью. Состав его меняется от нормального кальцита до высокожелезистого.

Неожиданным оказался изотопный состав кислорода этих цементах. Казалось бы, повышение температуры с глубиной погружения толщи (современная ее температура составляет около 55 °С) должно было привести к существенному изотопному облегчению кислорода. Однако значения $\delta^{18}\text{O}_{\text{карб}}$, как ни странно, оказались примерно такими же, как и в диагенетических цементах: от -5.5 до -3.5 ‰. Это явление объясняют воздействием на толщу пермских рассолов с величиной $\delta^{18}\text{O}_{\text{карб}}$ около $+5$ ‰. Дополнительным подтверждением этого считают и аномальное облегчение величины $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в кальцитовых цементах 3 и 4 (а также во вторичном «седловидном» доломите) — ниже эталонных значений для морской воды пенсильвания (около 0.70830). Это явление также связывают с воздействием пермских рассолов с низкой величиной $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ (в интервале от 0.70682 до 0.70672) [30]. Таким образом, можно думать, что это — пример инфильтрационного рассольного эпигенеза погружения.

13. Эпигенез фосфора в пермских медистых сланцах Польши. На шахте Rudna в Предсудетской моноклинали, где добывают медистые сланцы (Купфершифер), описан явно вторичный франколит, обнаруженный как в самом пласте черных медистых сланцев, содержащих в среднем по 80 пробам всего лишь 0.033 % P, так и в доломитах кровли (0.027 % P по 30 пробам) и в обеленных песчаниках почвы (Weissliegende — 0.017 % P по 79 пробам). Франколит наблюдается в виде трещиноватых линзовидных выделений обычно в ассоциации с сульфидами Zn, Cu и Pb, нередко замещает остатки брахиопод и водорослей [34], что свидетельствует о фиксации фосфора на Ca-барьере.

По нашему мнению, едва ли можно сомневаться в том, что источником фосфора послужил сам пласт Купфершифер, из которого фосфор мигрировал в осадки почвы и кровли в диагенезе. Такое заключение напрашивается по аналогии с поведением фосфора в угленосных толщах, где он уходит в диагенезе из захороненного торфяного пласта во вмещающие породы [24, с. 236]. Таким образом, по крайней мере в песчаниках почвы польских медистых сланцев мы видим проявления «аллодиагенеза», поскольку в них-то диагенез к моменту накопления пласта углеродистых мергелей должен был давно завершиться.

14. Эпигенез верхнемеловых глауконитов Литвы. Особенности структурных замещений в сенноманских глауконитах Литвы могут служить индикаторами двух противоположных видов эпигенетических процессов — восстановительного и окислительного. Первым был процесс оглеения, приводивший к выносу из глауконита Fe^{3+} , место которого в структуре занял $\text{Al}^{3+}_{\text{VI}}$. Вместе с Fe^{3+} из структуры глауконита выносились Si и K, и поэтому дефицит этих элементов в глауконитах (наряду с повышенной долей октаэдрического Al) может указывать на былой процесс эпигенетического оглеения. Вторым процессом было окисление глауконита, связанное с поднятием территории. Оно приводило к гетеровалентному замещению октаэдрических катионов на Fe^{3+} по схемам: $\text{Mg}^{2+} \leftarrow \text{Fe}^{3+}$, $\text{Mn}^{2+} \leftarrow \text{Fe}^{3+}$, $\text{Ti}^{4+} \leftarrow \text{Fe}^{3+}$, а также к изовалентному замещению октаэдрического алюминия ($\text{Al}^{3+}_{\text{VI}} \leftarrow \text{Fe}^{3+}$) [18]. Таким образом, первый процесс был инфильтрационным эпигенезом погружения, а второй — воздымания.

15. Эпигенез палеогеновых фосфоритов Египта. В крупнейшем фосфоритовом месторождении Абу-Тартур (Западная пустыня) отмечается аномально-высокое содержание РЗЭ (до 2000 г/т), но спектр РЗЭ отвечает континентальным (а не морским) образованиям. Аналогичным спектром РЗЭ обладают и сланцы, перекрывающие эти фосфориты, причем содержания РЗЭ в сланцах также повышены против кларкового для таких пород. Все это наводит на мысль, что фосфориты обогатились РЗЭ из сланцев в эпигенезе. Косвенным подтверждением этой идеи является необычная форма нахождения РЗЭ в сланцах — силикатная [31]. Эти любопытные данные позволяют думать, что «сланцы» представляют собой переотложенную кору выветривания, где РЗЭ находятся преимущественно в лабильной (сорбированной) форме. Хотя никакой дополнительной информацией мы не

располагаем, рискнем предположить здесь случай инфильтрационного эпигенеза воздымания. Обогащенные РЗЭ растворы из переотложенной коры выветривания по редкоземельным сланцам проникали в нижележащие фосфориты (в которых, конечно, диагенез давно завершился).

16. Глинизация неогеновых доломитов Марокко. В межгорной впадине Миссур в Марокко, обрамленной с юга Высоким, а с запада и северо-запада Средним Атласом, залегают миоцен-плиоценовые озерные отложения формации Jbel Rassoul, получившей свое название от добываемой здесь (для использования в качестве фуллеровой земли) коричневой мылящейся глины с местным французским названием «рассул» (от арабского «рассала» — мыть) [29]. Рассул залегает в форме линз в зеленых и белых доломитах и представляет собой Li-содержащий смектит стевенсит с линзовидными обособлениями кремня и реликтами доломита, по которому он и образовался. В числе других примесей рассул содержит иллит (обеденный Al и Fe в октаэдрических позициях), хлорит и явно вторичный палыгорскит. Средняя кристаллохимическая формула данного стевенита выглядит как



Считают, что после образования озерной эвапоритовой толщи кремнистых доломитов климат стал более влажным, и толща стала промываться водами с высокими содержаниями кремнезема. Это привело к растворению доломита с насыщением раствора ионами Mg^{2+} . В этой высокомагnezальной среде обломочные иллит, хлорит и даже вторичный палыгорскит становились неустойчивыми и растворялись с освобождением в раствор Al^{3+} , Fe^{3+} , Li^{+} и некоторых других элементов-примесей, которые вошли в состав новообразованного стевенита [29].

Заметим, что зоны «*кремнистый рассул* $\Rightarrow$ *кремнисто-доломитистый рассул* $\Rightarrow$ *кремнисто-глинистый доломит* $\Rightarrow$ *исходный кремнистый доломит*» следуют в разрезах **сверху вниз**, что весьма напоминает зональность коры выветривания с наиболее «зрелой» верхней (тыловой) зоной. Следовательно, рассул формировался при инфильтрации вод сверху. Поскольку исходные кремнистые доломиты уже заведомо прошли диагенез, можно думать, что мы имеем здесь пример инфильтрационного эпигенеза (гипергенеза) воздымания.

Инфильтрационный катагенез и рециклизация

Осадочные процессы отнюдь не случайно называют *осадочным циклом*: в подвижных поясах прошедшие катагенез осадочно-породные толщи не только подвергались инфильтрационному эпигенезу вследствие воздымания-орогенеза, но и, оказавшись на поверхности Земли, вновь претерпевали эрозию. Поэтому вслед за инфильтрационным эпигенезом может произойти повторение цепочки литогенетических процессов — это хорошо известное явление рециклизации:

начальный гипергенез (эрозия-мобилизация-1 вещества на водосборах) $\Rightarrow$ транспортировка-1 $\Rightarrow$ седиментация-1 $\Rightarrow$ диагенез-1 $\Rightarrow$ термальный катагенез погружения-1 $\Rightarrow$ гипергенез-1 (инфильтрационный эпигенез воздымания) $\Rightarrow$ новая эрозия-мобилизация-2 $\Rightarrow$ транспортировка-2 $\Rightarrow$ седиментация-2 $\Rightarrow$ диагенез-2 $\Rightarrow$ катагенез погружения-2 ... и т. д.

Считают [25, с. 21], что осадочные толщи в стратифере фанерозоя претерпели не менее трех-четырех циклов литогенеза! Например, возможно, что на нашей территории кварцевое зернышко в песчаной толще сысольской свиты J_2 могло рециклизоваться (переоткладываться) до пяти (!) раз:

исходные магматические и метаморфические породы Балтийского щита $\Rightarrow$ полевошпат-кварцевые кварциты рифея (хобейнская свита) $\Rightarrow$ олигомиктовые кварцитопесчаники нижнего ордовика (тельпосская свита) $\Rightarrow$ монокварцевые песчаники среднего девона (такатинская свита) $\Rightarrow$ монокварцевые песчаники верхнего девона (нашийская свита) $\Rightarrow$ монокварцевые песчаники визе (угленосная свита) $\Rightarrow$ монокварцевые песчаники средней юры (сысольская свита).

Палеогеографические реконструкции показывают, что в периоды существования палеозойских и мезозойских морских бассейнов на нашей территории, на соседней суше уже почти не обнажались «первозданные» источники сноса терригенного материала, сложенные кристаллическими породами; поэтому бассейны седиментации питались главным образом рециклизованным, переотложенным осадочным материалом. Например, в пермских граувакках, заполняющих Предураль-

ский краевой прогиб, присутствие обломков черных сланцев и фтанитов выдается геохимическими аномалиями бария — характернейшего элемента черносланцевых толщ Лемвинской зоны [23].

Изучение состава глинистых минералов в отложениях венда-кембрия-ордовика в южном обрамлении Балтийского щита также привело эстонских геологов к идее рециклизации осадочного материала [5, с. 75]:

«<...> Главными поставщиками глинистого вещества <...> являлись не эпизодически развивающиеся коры выветривания на областях сноса, а — в первую очередь — малоизмененные и слаболифитизированные глинистые породы предыдущих этапов осадкообразования, которые выходили на окружающей суше. Этот очень важный фактор требует особого учета в нашем регионе, который из-за жесткости структуры Балтийского щита никогда не погружался на большие глубины и по этой причине более древние глинистые толщи в нем оставались слаболифитизированными или даже пластичными».

Вообще же, мощное влияние явлений рециклизации на состав стратисферы стало привлекать особое внимание геохимиков примерно с 1970-х гг. — с помощью этого механизма стали объяснять загадочные «стратиграфические» тренды в химическом составе осадочных толщ, т. е. изменения его в функции геологического возраста толщ [36]. Например, был замечен долговременный тренд величины Th/U в осадочных породах — постепенное нарастание от архея до современной эпохи, и это нарастание было истолковано в терминах рециклизации осадочного материала [35], при которой такой типичный элемент-гидролизат, как торий, постепенно накапливался, отделяясь от более подвижного урана. В последние годы фанаты рециклизации [32] заходят столь далеко, что делают радикальный вывод о том, что даже соленость океана создается главным образом за счет рециклизации бывших эвапоритов!

Несколько заключительных штрихов

Несмотря на кажущуюся хаотичность, приведенные материалы легко складываются в довольно стройную картину, для создания которой нам понадобится нанести лишь несколько завершающих штрихов.

1. Как известно, за диагенезом (литификацией) следует катагенез. Но «ката» — это на греческом языке «вниз». Поэтому этот термин А. Е. Ферсмана полностью адекватен только стадийному термальному катагенезу погружения, когда осадочная толща опускается в зоны повышенных температур и давлений, где уплотняется и отдает воду, а ее минеральные и органические компоненты претерпевают хорошо изученные трансформации (включая нефте- и газогенерацию).

2. Однако в истории большинства осадочных бассейнов наступает момент тектонической инверсии, когда погружение сменяется воздыманием. И тогда толщи, испытавшие катагенез, вновь поднимаются в зону гипергенеза (см. рисунок), где их химический состав оказывается термодинамически резко неравновесным с окружающей средой, что было особо подчеркнуто в книге Б. А. Лебедева [14].

В воздымающиеся осадочные толщи устремляются метеорные воды и растекаются по поровым и трещинным коллекторам, что ведет к интенсивным процессам мобилизации (выщелачивания) и переотложения вещества. Эти процессы могут иметь как макроскопические признаки (низкотемпературная эпигенетическая минерализация, наложенная на более ранние генерации минералов), так и скрытые (например, устанавливаемые анализом резко пониженные содержания таких талассогенных элементов, как Cl, в заведомо морских толщах, а также изотопные аномалии карбонатных C, O или Sr).

Особенно резкие изменения осадочных пород происходят тогда, когда они выходят на дневную поверхность — и претерпевают палеогипергенез (по В. И. Чалышеву [22]). В таких условиях развиваются карст, коры выветривания или их полные генетические аналоги — гумидные (сероцветные) и аридные (красноцветные) почвы [22].

3. Вслед за инфильтрационным эпигенезом воздымания может происходить эрозия осадочных толщ, что ведет к рециклизации осадочного материала, т. е. к повторению цепочки процессов *мобилизация ⇒ транспортировка ⇒ седиментация ⇒ диагенез ⇒ термальный катагенез погружения ⇒ тектоническая инверсия, инфильтрационный катагенез воздымания*.

4. Однако **повторный седиментогенез-диагенез оказывал побочное влияние на подстилающие**

породы предыдущего цикла литогенеза. Это обстоятельство оказалось упущенным в теории литогенеза — и в этом как раз и состояла суть новаций В. И. Чалышева [22] и Э. И. Пирруса [17]. Как уже говорилось, эти геологи впервые обратили внимание на необычность «аллодиагенеза» или «наложенного диагенеза»: будучи по сути диагенезом, он осуществляет интервенцию в подстилающие слои, диагенез которых давно закончился.

Процесс заключается в том, что территория (чаще всего платформенная), сложенная осадочными породами, испытывает тектоническое опускание; осадочные породы покрываются водами трансгрессирующего бассейна, в котором формируются новые влагонасыщенные осадки, а в последних своим чередом начинается диагенез. При этом в погребенные под свежими осадками слои просачиваются сверху как воды бассейна, так и *поровые воды* молодых осадков с растворенными в них газами, что ведет к диагенетическому «по форме» и эпигенетическому «по содержанию» минералообразованию.

Таким образом, **это тоже инфильтрационный эпигенез**, но в отличие от гипергенного эпигенеза воздымания, здесь осадочная толща погружается, и в нее инфильтруются не «дистиллированные» метеорные воды, а воды бассейна + поровые воды. Это весьма существенная разница! Ибо такие воды могут быть, например, болотными (и будет происходить ресилификация бокситов — замещение их шамозитом и каолинитом) или морскими (и будут формироваться вполне «диагенетические» карбонатные и пиритовые конкреции). Более того, новый цикл литогенеза может начаться даже с соленакопления, когда погружающаяся толща будет заливаться рассолами солеродного бассейна. В этом случае в ней могут появиться такие совершенно ей несвойственные минералы, как гипс или галит. Очевидно, что данный «гравитационно-рассольный катагенез» [21] является частным случаем инфильтрационного эпигенеза погружения.

5. Нам теперь остается назвать две описанные выше разновидности инфильтрационного эпигенеза, т. е. придумать термины, которые, по возможности, не оскорбили бы нежного слуха литологов.

Мы предлагаем называть инфильтрационный эпигенез воздымания (он же — гипергенез) **регрессивным эпигенезом** (потому что при этом происходит регрессия водных бассейнов), а инфильтрационный эпигенез опускания — **трансгрессивным эпигенезом**.

При этом очень важно, что широким понятием «трансгрессивный эпигенез» охватываются разнообразные процессы минералообразования в зонах стратиграфических несогласий, особенно в том случае, когда накопление бассейновых осадков над несогласием предварялось континентальным выветриванием. Такой «трансгрессивный эпигенез» имеет очевидный рудообразующий потенциал. Очень возможно, что формирование таких руд, как полиметаллические, флюоритовые и баритовые (например, в Долине Миссисипи) и урановые (типа Несогласия) — удастся удовлетворительно описать в терминах трансгрессивного эпигенеза; такие попытки, и небезуспешные, уже предпринимались. Однако это — материя слишком серьезная и требует специального рассмотрения. Тем более что в опасных «джунглях рудогенеза» обитают свирепые профессионалы, которые очень не любят чужаков-дилетантов, которые случайно туда забредают. Через некоторое время от этих легкомысленных пришельцев вполне могут остаться только рожки да ножки...

Литература

1. Абуталыбова Р. М., Лысенко А. Н. Геохимические особенности различных типов карбонатных пород отложений Припятского прогиба // Докл. АН БССР, 1984. Т. XXVIII. № 10. С. 921—924.
2. Аскоченский Б. В., Семенов В. П. Кора выветривания карбонатных пород верхнего мела Воронежской антеклизы. Воронеж, 1973. 176 с.
3. Бордон В. Е. Геохимия и металлоносность осадочного чехла Белоруссии. Минск: Наука и техника, 1977. 216 с.
4. Бордон В. Е., Михайлов Н. Д., Ольховик Е. Т. и др. Новые данные по геохимии девонских отложений Белоруссии. Минск: Наука и техника, 1991. 98 с.
5. Вийдинг Х. А., Клеммент А. Э., Конса М. И. и др. Опыт изучения минеральных индикаторов литогенеза в палеобассейнах южного обрамления Балтийского щита // Минеральные и геохимические индикаторы процессов литогенеза в осадочных толщах Прибалтики и Белоруссии: Тез. семин. Таллин: Ин-т геол. ЭССР, 1984. С. 72—76.
6. Григорьев В. М. Закономерности распределения германия в железорудных месторождениях. М.: Недра, 1971. 152 с.
7. Гуляева Л. А., Иткина Е. С. О миграции галогенов в осадочных породах // Химия земной коры. Т. II. М.: Наука, 1964. С. 443—455.
8. Гуркова Л. С. Влияние топо- и биофаций на распределение стронция в известняках девона Припятского прогиба // Докл. АН БССР, 1984. Т. 28. № 4. С. 357—359.
9. Запроматов В. Ю., Шевченко С. Д.

Геохимический профиль среднекарбонового бокситонакопления Южного Тянь-Шаня // Геохимия платформенных и геосинклинальных осадочных пород и руд фанерозойского и верхнепротерозойского возраста. Тез. докл. М.: ГЕОХИ, 1980. С. 230—232. **10. Зарицкий П. В.** Минералогия и геохимия диагенеза угленосных отложений (на материалах Донецкого бассейна). Ч. 1. Харьков: ХГУ, 1970, 224 с. **11. Клесмент А. Э.** Минеральные проявления больших седиментационных перерывов // Минеральные и геохимические индикаторы процессов литогенеза в осадочных толщах Прибалтики и Белоруссии: Тез. семин. Таллин: Ин-т геол. ЭССР, 1984. С. 106—108. **12. Котельников Д. Д., Зинчук Н. Н.** Условия накопления и постседиментационного преобразования глинистых минералов в отложениях терригенной формации // Бюл. МОИП. Отд. геол., 2001. Т. 76. № 1. С. 45—53. **13. Кужельный Н. М.** Алюминиты и аллофан-гипбситовые породы Сибири и их генезис // Роль эндогенных и экзогенных факторов в формировании стратиформных руд и околорудных изменений: Тез. докл. Всесоюз. совещ. «Литогенез и рудообразование». Ч. I. М.: ГИН АН СССР, 1986. С. 94—195. **14. Лебедев Б. А.** Геохимия эпигенетических процессов в осадочных бассейнах. Л.: Недра, 1992. 239 с. **15. Махнач А. А.** Катагенез и подземные воды. Минск: Наука и техника, 1989. 335 с. **16. Махнач А. А., Ропот В. Ф., Пушкин В. И.** Влияние среднедевонского галогенеза на катагенез ордовикских отложений Белоруссии // Геохимические закономерности формирования галогенных отложений: Сб. науч. тр. Новосибирск: ИГиГ, 1983. С. 72—73. **17. Пиррус Э. А.** Основные процессы аутигенного минералообразования в терригенных отложениях венда и кембрия Северной Прибалтики // Аутигенные минералы терригенных отложений Прибалтики. Таллин: Ин-т геол. АН ЭССР, 1981. С. 5—21. **18. Радзивицус А. С.** Кристаллохимические особенности глауконита — геохимический индикатор литогенеза Юго-Восточной Прибалтики // Минеральные и геохимические индикаторы процессов литогенеза в осадочных толщах Прибалтики и Белоруссии: Тез. семинара. Таллин: Ин-т геол. ЭССР, 1984. С. 100—103. **19. Родионова К. Ф., Новикова К. А.** Хлор в нижнепалеозойских и девонских отложениях центральной части Русской платформы // Вопросы геологии и геохимии нефти и газа. М., 1953. С. 166—179. **20. Симанович И. М., Янаскурт О. В.** Осадочные бассейны и постседиментационный литогенез терригенных толщ // Вестник Моск. ун-та. Сер. 4. Геология, 2005. № 4. С. 24—31. **21. Холодов В. Н.** Типы катагенеза и осадочно-гидротермальное рудообразование // Подземные воды и эволюция литосферы. Т. 1. М.: Наука, 1985. С. 226—253. **22. Чалышев В. И.** Ритмичность флиша и моласс. Л.: Наука, 1976. 276 с. **23. Юдович Я. Э.** Региональная геохимия осадочных толщ. Л.: Наука, 1981. 276 с. **24. Юдович Я. Э., Кетрис М. П.** Неорганическое вещество углей. Екатеринбург: УрО РАН, 2002. 422 с. **25. Юдович Я. Э., Кетрис М. П.** Основы литохимии. СПб.: Наука, 2000. 479 с. **26. Юдович Я. Э., Майдль Т. В., Иванова Т. И.** Геохимия стронция в карбонатных отложениях. (В связи с проблемой геохимической диагностики рифов). Л.: Наука, 1980. 152 с. **27. Berner R. A.** Early Diagenesis: A Theoretical Approach. Princeton University Press, 1980. 241 pp. **28. Brand U.** Strontium isotope diagenesis of biogenic aragonite and low-Mg calcite // Geochim. Cosmochim. Acta, 1991. Vol. 55. № 2. P. 505—513. **29. Chahi A., Durringer P., Ais M. et al.** Diagenetic transformation of dolomite into stevensite in lacustrine sediments from Jbel Rhassoul, Morocco // J. Sed. Petrol., 1999. Vol. 69. No. 5. P. 1123—1135. **30. Dickson J. A. D., Montanez I. P., Saller A. H.** Hypersaline burial diagenesis delineated by component isotopic analysis, Late Paleozoic limestones, West Texas // J. Sedim. Res. A, 2001. Vol. 71. № 3. P. 372—379. **31. Fakhry A. A., Eid K. A., Mahdy A. A.** Distribution of REE in shales overlying the Abu Tartur phosphorite deposit, Western Desert, Egypt // Pap. 3rd Int. Conf. Elem. (ICFE-3) (Paris). J. Alloys Compounds, 1998, 275—277. P. 929—933. **32. Floegel S., Hay W. W.** Modeling evolution of Phanerozoic sedimentary rocks and ocean salinity // International Geological Congress. 31st Session, Rio de Janeiro. Congress Program. Rio de Janeiro: Geol. Surv. Braz., 2000. P. 1712. **33. Gao G., Land L. S.** Early Ordovician Cool Creek dolomite, Middle Arbuckle Group, Slick Hills, SW Oklahoma, USA: Origin and modification // J. Sedim. Petrol., 1991. Vol. 61. № 2. P. 161—173. **34. Mayer W., Piestrzynski A.** Francolite from the Lower Zechstein sediments, Rudna Mine, Fore-Sudetic monocline // Mineral. Pol., 1986. Vol. 17. No. 1. P. 77—86. **35. McLennan S. M., Taylor S. R.** Th and U in sedimentary rocks: crustal evolution and sedimentary recycling // Nature, 1980. Vol. 285. № 5767. P. 621—624. **36. Veizer J.** Secular variations in chemical composition of sediments: a review // Origin and Distrib. Elem. Proc. 2nd Symp. (Paris, 1977). Oxford e.a., 1979. P. 269—278.

ПОЧЕМУ Fe-Mn-КОНКРЕЦИИ ИМЕЮТ ЯДРА?

Вероятно, экспериментатору, выращивающему кристаллы, такой вопрос может показаться нелепым:

— Как это «почему»? Да потому, что слово конкреция происходит от латинского «*concretio*» — стягиваю. Растворенный материал конкрециеобразователя стягивается к некому центру; следовательно, Fe-Mn-конкреция при своем образовании должна была формироваться вокруг затравки — как в обычном кристаллогенетическом эксперименте!

Однако геолог на это возразит: а почему же таких ядер-затравок НЕТ в огромном количестве других конкреций, и прежде всего в самых распространенных — карбонатных? Ведь все они тоже начинали «стягиваться» вокруг какой-то точки в осадке — центра кристаллизации. Если такой центр (т. е. появление первой молекулы твердой фазы) был единичным, вокруг него вырастала однородная конкреция простой формы, например сферической или лепешковидной. Если же центров кристаллизации было несколько, то получалась конкреция сложной, «неправильной» формы.

Правда, весьма часто хемогенный карбонат-конкрециеобразователь нарастает на раковины (и тем прекрасно их консервирует, обеспечивая работой палеонтологов!), но ведь эти раковины — тоже карбонатные. Между тем железомарганцевые конкреции (обычно обозначаемые как ЖМК) практически всегда имеют «чуждое» ядро.

«Чуждые» ядра в ЖМК и субстрат Fe-Mn-корок

Кроме настоящих Fe-Mn-конкреций, образующихся на поверхности осадка (макро-ЖМК) или в его глубине (микро-ЖМК) и, в общем, являющихся продуктами диагенеза [11], в морях и океанах большим распространением пользуются Fe-Mn-корки. Хотя специалисты различают среди них разновидности (гидротермальные и гидрогенные), сильно отличающиеся скоростью роста [2], для нашей темы это несущественно. Несмотря на то, что конкреции формируются в диагенезе, а корки — в седиментогенезе, их объединяет общий признак — обязательное наличие ядра у ЖМК и твердой подложки-субстрата у корок, причем эти ядра и субстраты могут иметь самый различный состав.

В настоящее время установлено, что ЖМК и Fe-Mn-корки нарастают на (в скобках состав субстрата):

- зубы акул (по составу — фосфат);
 - слуховые косточки китов (фосфат);
 - костные остатки рыб (фосфат);
 - раковинки фораминифер (карбонат);
 - фекальные пеллеты червей-илоедов (фосфатсодержащее глинистое вещество);
 - ходы этих же червей (глинистое вещество?);
 - погруженные рифы (карбонат);
 - раковинки радиолярий (опал);
 - раковинки диатомей (опал);
 - частицы вулканического пепла (силикатная горная порода);
 - гальки или вулканические бомбы (силикатная горная порода);
 - базальтовые скалы (силикатная горная порода);
 - любые техногенные предметы (бутылки, консервные банки, гайки, якоря, цепи, проволоку, керамику, металлические или деревянные детали затонувших кораблей и подводных лодок).
- Толщина корок зависит только от их возраста. При этом ржавый металл обрастает корками быстрее, чем свежий.

Во всех этих случаях ядро или субстрат отличаются по составу от ЖМК или Fe-Mn-корок. И лишь изредка наблюдали нарастание ЖМК-2 на обломки более ранних ЖМК-1, т. е. на родственный субстрат. Такие ЖМК описаны японскими учеными на севере Тихого океана, где в последние 3.5 млн лет проходили сильные донные течения, связанные с ростом ледников в Арктике и Антарктике [13].

Итак, факты свидетельствуют о том, что ЖМК и корки «просто так» не образуются — им непременно требуется ядро или субстрат, на котором происходит осаждение твердой фазы Fe-Mn-оксидов.

Эксперименты Л. П. Листовой

Давно известно, что растворенное Fe^{2+} окислить легко (если оно не защищено гумусовым комплексом, как в болотных водах), а растворенный Mn^{2+} — гораздо труднее. Еще в 1961 г. полную ясность в этот вопрос внесли эксперименты Л. П. Листовой [5], работавшей с растворами MnCl_2 и MnSO_4 . Ею было показано, что в **пресных неорганических средах** двухвалентный марганец чрезвычайно устойчив к окислению. Даже при pH от 8.0—8.5 до 9.9—10.1 ионы Mn^{2+} в растворах удерживались в концентрации от 85—90 до 0.5—0.3 мг/л.

«Эти результаты подтверждают гораздо более значительную способность к миграции в зоне гипергенеза растворов солей двухвалентного марганца по сравнению с растворами солей двухвалентного железа...» [5, с. 62].

Более того, после садки $\text{Mn}(\text{OH})_2$ с последующим его окислением до манганита (никаких соединений Mn(IV) в эксперименте получить не удалось) возникает как бы «обратная связь» — значительно понижается pH раствора!

«Эти изменения исходных физико-химических показателей среды ограничивают возможность дальнейшего осаждения марганца даже из растворов, имеющих высокие исходные значения pH (сильно щелочная среда)» [5, с. 62].

Однако в **соленых** растворах, имитировавших морскую воду в контакте с атмосферным кислородом, оксид марганца начинал садиться при pH 7.1 и полностью осаждался при pH 9.95. Значения Eh составляли при этом от +460 до +265 мВ. Эти осадки (по составу близкие к брауниту) при pH более 9 уже содержали примесь MnO_2 , доля которого быстро нарастала даже при небольшом дальнейшем возрастании pH. Как заключила Л. П. Листова, *«такое резкое возрастание окисленности осадка при небольшом увеличении щелочности среды может быть, по-видимому, объяснено каталитическим действием появившейся в среде осадков MnO_2 на дальнейший процесс окисления и выделения из растворов Mn^{2+} , как это было указано Цапфе (1931 г.)»* [5, с. 84].

Наконец, еще легче окисляется марганец при его совместном осаждении с железом. Рентгеноаморфные осадки гидроксидов Mn и Fe начинали формироваться уже при pH 6.7—7.0, интенсивно садились при pH 8.0—8.12 (Eh +355 мВ), а полное осаждение гидроксида марганца было достигнуто в опыте при pH 8.9 и Eh +315 мВ.

Каталитическое окисление марганца

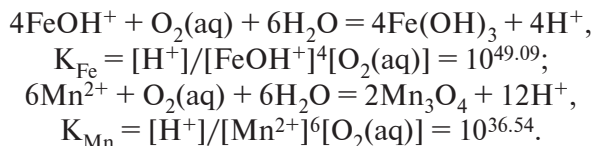
Итак, мы встречаемся с первым ключевым понятием — **каталитическим окислением Mn^{2+}** , которое реализуется в двух вариантах: в **автокаталитическом окислении Mn^{2+}** — вначале формируется фаза MnO_2 , а затем на ее поверхности происходит сорбция ионов Mn^{2+} и их окисление до MnO_2 ; в **аллокаталитическом окислении Mn^{2+}** — вначале формируется фаза $\text{Fe}(\text{OH})_3$, а затем на ее поверхности ионы Mn^{2+} сорбируются и окисляются до MnO_2 . Есть наблюдения, эксперименты и термодинамические расчеты, подтверждающие реальность обоих механизмов.

Катализатор — MnO_2 . В те же годы, когда Листова проводила свои эксперименты, Ф. Манхайм [16] установил, что в Балтийском море Mn-конкреции тяготеют к аэрированному мелководью, но с пониженной скоростью седиментации. Подстилающие их глинистые осадки имеют Eh +0.168 В и pH 6.8, а наддонные воды — соответственно +0.280 В и 7.6. Такая разница Eh-pH-параметров вызывает диффузионный переток Mn^{2+} и Fe^{2+} , растворенных в поровых водах осадка, к его поверхности, где они окисляются и осаждаются вокруг любого подходящего субстрата, каковым могут стать, например, раковинки диатомей и просто галька.

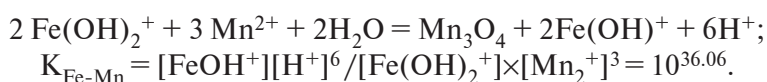
Заметим, что еще в 1932 г. Е. Киндль, изучавший *озерные* Mn-конкреции, наблюдал замечательную картину селективного роста: Mn-корка нарастала на гальку *только с освещенной стороны*, тогда как затемненная сторона гальки оставалась чистой! [15]. Комментируя эти результаты, Ф. Манхайм [16] предположил, что фотосинтетический бактериальный процесс поднимал Eh и pH воды, что и вело к осаждению Mn-гидроксидов.

Особую важность имеет такой вывод Е. Киндля: единожды сформировавшись при достаточно высоком Eh, в дальнейшем затравка Mn-гидроксидов действует как автокатализатор процесса, обеспечивая рост Mn-конкреций **даже при неблагоприятных Eh-pH-параметрах** (когда соседние гальки остаются без оксидных корочек!).

Катализатор — Fe(OH)₃. Как показывают термодинамические расчеты Дж. Хема, если в аэрированной воде растворены одновременно микрограммовые (около 5—6 мкг/л) количества Mn²⁺ и Fe(II), то они будут окисляться и гидролизоваться в соответствии со следующими реакциями [14]:



Поскольку константа K_{Fe} намного больше константы K_{Mn}, окисление и гидролиз железа протекают гораздо быстрее, чем марганца. Однако на промежуточной стадии процесса гидролиза Fe(II) образуется некоторое количество неполностью гидролизованного иона Fe(OH)₂⁺. Этот ион может выступать в качестве окислителя для Mn²⁺, снова превращаясь в Fe(OH)⁺:



Таким образом, Fe(III) катализирует медленный процесс окисления Mn²⁺. Как отмечает Дж. Хем, «чтобы получить существенный каталитический эффект, механизм рециклизации, в котором FeOH⁺ конвертируется в Fe(OH)₂⁺ кислородом и обратно в FeOH⁺ путем реакции с Mn²⁺, должен быть относительно быстрым, потому что [в системе] присутствуют лишь малые количества растворенного железа» [14, р. 532].

Через 17 лет после опытов Листой в экспериментах по смешению речной и морской воды (модель процесса на границе река/море в эстуариях) было обнаружено, что происходит флокуляция Fe-гумусовых гелей, которые извлекают из воды растворенный марганец. Экспериментаторы заключили, что осаждение происходило путем каталитического окисления Mn²⁺ на Fe(OH)₃. При этом степень извлечения Mn зависела от исходного соотношения Mn/Fe в воде. В эстуариях с низким значением Mn/Fe (не более 0.037), железо-гумусовый флоккулят извлекает из воды 25—45 % всего марганца, тогда как при высоком значении Mn/Fe (0.28) осаждение марганца не происходит [17].

Очевидно, что для образования океанских ЖМК каталитическое окисление Mn²⁺ на Fe(OH)₃ — процесс наиболее реальный. Это подтверждается зональностью состава океанских ЖМК, в которых внутреннее ядро, с которого начиналось формирование конкреции, обычно гораздо богаче железом, чем внешний слой, более марганцевистый [7; 9, с. 39].

Катализу предшествует сорбция

Второе ключевое понятие — это **сорбция**. Как в эксперименте, так и в природе катализ химической реакции (в данном случае окисления Mn²⁺) происходит на поверхности катализатора. Об этом очень ясно пишет Дж. Мейнард в своей замечательной книге: «...важная роль принадлежит исходной сорбирующей поверхности, которая играет роль катализатора ... В морских условиях особенно возрастает роль окислов-катализаторов. Действительно, в центральной части большинства марганцевых конкреций обычно имеется ядро, например зуб акулы. Вокруг него располагается кайма окислов или гидроокислов железа, образование которой предшествует формированию концентрических слоев окислов марганца...» [7, с. 171—172].

Когда я пытался объяснить студентам роль сорбции в катализе, то приводил в пример ловлю мух на липкой ленте. Попробуйте «окислить» летающую муху (оторвать ей пару лапок-электронов) — ведь для этого ее надобно поймать, а муха в руки не дается! Но вот она прилипла к ленте (сорбировалась!). Теперь, когда она может только жужжать, «окислить» ее уже не представляет труда. Замечательным и, может быть, самым известным примером такой «мухи» является шестивалентный уран — U(VI), который в растворе никак не удавалось восстановить до U(IV).

Аналогия с восстановлением $U(VI) \rightarrow U(IV)$

В годы холодной войны лучшие силы геологов и химиков всего мира были брошены на изучение геологии и геохимии урана. Очевидно, что поскольку в большинстве промышленных месторождений доминируют минералы четырехвалентного урана (типа уранинита UO_2), а мигрирует в растворах шестивалентный уран в виде карбонатных комплексов уранил-иона UO_2^{2+} , для осаждения урана его непременно следует восстановить¹.

И тут экспериментаторы встретились с парадоксальным явлением — уран ни в какую не желал восстанавливаться! Чего только ни делали для его восстановления... Например, брали огромную концентрацию урана в растворе — $5 \cdot 10^{-2}$ г/л, что в 1000—10000 раз выше природной, и через такой раствор барботировали сероводород в чудовищной концентрации — до 800 мг/л, а $U(IV)$ все равно не осаждался! [4].

Эти (и некоторые другие) опыты ввели в соблазн некоторых, даже крупных ученых — им стало казаться, будто бы эксперимент свидетельствует о невозможности восстановления $U(VI)$ в природных условиях, когда и концентрации U составляют всего лишь 10^{-5} — 10^{-7} г/л, и концентрации H_2S также на много порядков ниже. Именно к такому выводу (о том, что накопление U в черных сланцах вовсе не связано с его восстановлением на ОВ, а обязано прижизненному поглощению U биопродуцентами ОВ) пришел знаменитый ленинградский ученый-нефтяник С. Г. Неручев в своей замечательной книге «Уран и жизнь в истории Земли» [8].

Эта идея, однако, оказалась грубоошибочной, и, в частности, потому, что были проигнорированы важные детали экспериментов [12]. Оказывается, стоило только внести в раствор уранила любой сорбент, даже такой (никуда не годный), как полевой шпат, как на его поверхности в присутствии H_2S начинали формироваться кристаллики уранинита, при концентрации урана в растворе порядка 10^{-3} г/л [4].

Потом экспериментаторы видоизменили условия опыта, а именно попытались осадить уран из кислородных вод, без H_2S , при помощи твердофазного восстановителя — бурого угля и асфальтита. Через четыре месяца из раствора азотнокислого уранила с концентрацией урана $4 \cdot 10^{-3}$ г/л на поверхности кусочков бурого угля уранинит сформировался, а на поверхности кусочков асфальтита — нет. Объяснение опыта таково: асфальтит не уступает бурому углю в качестве восстановителя, но зато уступает ему как сорбент [4].

В совокупности с полученными ранее экспериментальными данными о восстановлении урана только на поверхности различных природных ОВ [1], полученные результаты означали, что вместо «восстановительного геохимического барьера» А. И. Перельмана в отношении урана в природе *действует сорбционно-восстановительный барьер, ибо без предварительной сорбции никакого восстановления урана не происходит* [12, с. 134].

Таким образом, в геохимии урана мы находим полную аналогию с механизмом образования ЖМК и Fe-Mn-корок: для их образования обязательна предварительная сорбция марганца. А то, что в одном случае мы имеем дело с окислением ($Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$ и $Mn^{2+} \rightarrow Mn^{4+}$), а в другом — с восстановлением ($UO_2^{2+} \rightarrow UO_2$), принципиального значения не имеет, ибо первопричина процессов одна и та же.

Две геохимических волшебницы: добрая и злая

Окисление Mn^{2+} принадлежит к весьма распространенным в геохимии случаям, когда Добрая Волшебница — Термодинамика, любящая во всем гармонию и порядок, процесс разрешает, а Злая Волшебница — Кинетика, обожающая хаос и непредсказуемость, этот процесс запрещает!

И напрасно Термодинамика размахивает своим волшебным жезлом — диаграммой $Eh-pH$, приказывая процессу: «*Иди!*». Тотчас из-за угла выскакивает Кинетика, хватая ионы марганца (или уранила, или арагонит, или что угодно) за фалды и шипит: «*Куда?! Никуда ты не пойдешь, пока я не разрешу!*».

В результате бедный марганец — не окисляется, уранил — не восстанавливается, метастабильный арагонит миллионы лет не может превратиться в кальцит и все они существуют в Природе как бы противозаконно...

¹ Для простоты изложения мы здесь «забудем» о таких твердых фазах шестивалентного урана, как фосфаты уранила, и ограничимся только уранинитом, где уран четырехвалентный.

Вот для того Всевышний и создал катализаторы, чтобы обмануть злую волшебницу Кинетику. Катализ снимает кинетические ограничения, а иначе и сама Жизнь была бы невозможна, ибо в биологических процессах все только и держится на катализаторах (ферментах).

Возможная роль микробиоты в окислении марганца

Так мы незаметно подошли к важному, животрепещущему вопросу — а не является ли каталитическое окисление Mn^{2+} процессом биогенным — бактериальным? Ведь ЖМК в изобилии набиты наноразмерными минерализованными остатками бактерий, поэтому данная проблема давно обсуждается в специальной литературе. Например, Г. Н. Лысюк под электронным микроскопом наблюдала в составе ЖМК: а) «минерализованный гликокалис» (т. е. слизистый чехол на поверхности бактериальных клеток), б) «цианобактериальный мат в межслоевом пространстве конкреций», и там же — в) «био пленки». На приведенных ею электронных микрофотографиях действительно видны фоссилизированные палочковидные и глобулярные биоморфные образования, сложенные тодорокитом. Эти наблюдения позволили ей заключить: «Находки остатков микрофлоры, имеющие послойную локализацию, свидетельствуют об активном участии микробиологических процессов в формировании железо-марганцевых конкреций» [6, с. 8].

Правда, на этом основании, быть может, еще и нельзя уверенно судить о том, что окисление $Mn^{2+} \Rightarrow Mn^{4+}$ является именно бактериальным. Однако в пользу такого вывода имеются и другие данные. В частности, давно известны открытые Б. В. Перфильевым бактерии *Metallogenium*, окисляющие железо. Оказывается, эти «железобактерии», имеющие вид паучка — тонких извилистых нитей, исходящих из центрального округлого тела, в природных условиях отчего-то покрываются, как пишет Г. А. Заварзин [3, с. 18], «конической шубой из окислов марганца».

Это, конечно, наводило на мысль, что *Metallogenium* способен окислять не только Fe^{2+} , но и Mn^{2+} . Выяснилось, что «металлогениум легко получить в лаборатории на среде с карбонатом марганца в совместной культуре, например, с грибом» [3, с. 18].

Кроме того, Г. А. Дубининой в лаборатории Г. А. Заварзина были поставлены опыты по культивированию металлогениума (также совместно с аспорогенным грибом *Mycelium sterilius*) на другом субстрате — тодороките (Mn^{2+} , Ca, Mg)[$Mn^{3+}O_7$]· H_2O . Уже через трое суток было обнаружено новообразование вернадита, в котором, как известно, весь марганец присутствует в форме Mn^{4+} . По поводу этих экспериментов Г. Н. Лысюк замечает, что «проведенные опыты указывают на легкость замещения тодорокита вернадитом и убедительно свидетельствуют о биогенном характере этого процесса» [6, с. 9].

Не так уж принципиально, **какой именно** микроорганизм окисляет марганец. Эксперименты показывают, что это могут быть не только бактерии, но и грибы; последние тоже являются старожилами биосферы — согласно А. Ю. Розанову, им не меньше 2.5 млрд лет [10, с. 180]. Для нашей темы важно лишь то, что процесс окисления Mn^{2+} , по-видимому, не обходится без микробиологического катализа.

Добавим, что наличие твердофазного ядра создает идеальный субстрат для поселения микроорганизмов — где же им еще и селиться, как не здесь, т. е. на границе раздела фаз «твердое/жидкое»?

Краткие выводы

Из вышеизложенного следуют выводы — такие коротенькие, как мысли у Буратино.

1. ЖМК и родственные им образования — Fe-Mn-корки нуждаются для своего формирования в твердом субстрате. Но если для корок это самоочевидно (ведь корка всегда нарастает на какой-то субстрат), то наличие ядер у ЖМК сильно отличает их от многих «обыкновенных» конкреций, очень часто никаких ядер не имеющих.

2. Ядра необходимы для формирования ЖМК потому, что они служат сорбентами, на которых происходит формирование первой порции твердой фазы — либо MnO_2 , либо $Fe(OH)_3$ — с последующим авто- или аллокатализом процесса окисления уже на поверхности катализатора. При этом весьма вероятно (можно считать, практически доказано), что процесс каталитического окисления Mn^{2+} осуществляется с помощью микроорганизмов (бактерий и/или грибов).

3. Аналог подобного процесса (правда, не окисления, а восстановления, и не бактериального, а неорганического) можно видеть в геохимии урана.

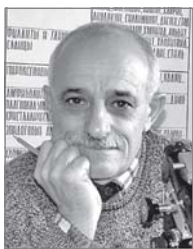
4. Таким образом, формирование ЖМК является примером окислительно-восстановительной реакции, предваряемой обязательной сорбцией; поэтому можно утверждать, что ЖМК формируются на **сорбционно-окислительном** (а не просто окислительном!) геохимическом барьере.

Благодарю Галину Николаевну Лысюк за консультацию по вопросам микробиологии.

Литература

1. Андреев Н. Ф., Чумаченко А. Н. О процессах восстановления урана на природных органических соединениях // Геохимия, 1964. № 1. С. 16—22.
2. Бутузова Г. Ю. Гидротермально-осадочное рудообразование в Мировом океане. М.: ГЕОС, 2003. 156 с.
3. Заварзин Г. А. Современные бактерии и бактериальные сообщества. Прокариотная клетка как система // Бактериальная палеонтология. М.: ПИН РАН, 2002. С. 6—35.
4. Коченов А. В., Королев К. Г., Дубинчук В. Т., Медведев Ю. Л. Об условиях осаждения урана из водных растворов по экспериментальным данным // Геохимия, 1977. № 11. С. 1711—1716.
5. Листова Л. П. Физико-химические исследования условий образования окисных и карбонатных руд марганца. М.: Изд-во АН СССР, 1961. 119 с.
6. Лысюк Г. Н. Бактериальные структуры океанических железо-марганцевых конкреций. Сыктывкар: Геопринт, 2003. 17 с. (Программы фундаментальных исследований Российской АН. Отчетная серия, № 9).
7. Мейнард Дж. Геохимия осадочных рудных месторождений: Пер. с англ. М.: Мир, 1985. 360 с.
8. Неручев С. Г. Уран и жизнь в истории Земли. Л.: Недра, 1982. 208 с.
9. Петрова В. В. Низкотемпературные вторичные минералы и их роль в литогенезе. М.: ГЕОС, 2005. 247 с. (Тр. ГИН РАН. Вып. 525).
10. Розанов А. Ю. Развитие жизни на Земле // Бактериальная палеонтология. М.: ПИН РАН, 2002. С. 179—182.
11. Савенко В. С. Физико-химический анализ процессов образования железо-марганцевых конкреций в океане. М.: ГЕОС, 2004. 156 с.
12. Юдович Я. Э., Кетрис М. П. Элементы-примеси в черных сланцах. Екатеринбург: УИФ Наука, 1994. 304 с.
13. Harada R. [История образования марганцевых конкреций и перерывы осадконакопления] // Mar. Sci. Mon. (= Кайе какаку), 1981. Vol. 13, № 2. P. 129—136.
14. Hem J. D. Reactions of metal ions at surfaces of hydrous iron oxide // Geochim. Cosmochim. Acta, 1977. Vol. 41, No. 4. P. 527—538.
15. Kindle E. Lacustrine concretions of manganese // Amer. J. Sci., 1932. Ser. 5. Vol. 24, No. 144. P. 496—504.
16. Manheim F. A geochemical profile in the Baltic Sea // Geochim. Cosmochim. Acta, 1961. Vol. 25, No. 1. P. 52—70.
17. Sholkovitz E. R. The flocculation of dissolved Fe, Mn, Al, Cu, Ni, Co and Cd during estuarine mixing // Earth Planet. Sci. Letter, 1978. Vol. 41, № 1. P. 77—86.

«УЛЬТРАПЛЮМАЗИТОВАЯ» ВИТРОКЛАСТИКА, ИЛИ О ПОЛЬЗЕ НАНОМИНЕРАЛОГИИ



Д. г.-м. н.
Я. Э. Юдович



С. н. с.
М. П. Кетрис

Современная наноминералогия [8] не только позволяет разглядеть разнообразные мелкие «наности», о существовании которых мы раньше и не подозревали; нередко она дает совершенно неожиданную информацию о химическом составе минералов или горных пород.

Действительно, что мог увидеть петрограф, изучая шлифы кислых эффузивов? Только то, что породы состоят из вкрапленников и микрофельзитовой или микросферолитовой основной массы (мезостазиса). В свежих риолитах присутствует также какое-то количество вулканического стекла. Минеральный состав вкрапленников с помощью кристаллооптического метода был точно определен еще классиками петрографии, состав мезостазиса — ими же, хотя и менее точно (поскольку кристаллики очень мелкие). В стекле же определимых минералов вообще нет (лишь иногда — дисперсный гематит в обсидианах), поэтому о его химическом составе судили только по показателям преломления. При этом молчаливо допускалось, что поскольку стекло — это быстро застывший, еще не успевший раскристаллизоваться кислый расплав, то состав стекла должен примерно отвечать валовому составу риолита.

Однако микрозондовые анализы кислого стекла показали нечто совершенно иное! Такие анализы мы обнаружили в интереснейшей книге В. В. Петровой «Низкотемпературные вторичные минералы и их роль в литогенезе (силикаты, алюмосиликаты, гидроксиды)» [7]. В этой книге приведены странные составы кислого стекла из неоген-четвертичных осадков Северо-Западной котловины Тихого океана, вскрытых скв. 49—52 и 194—196 в 6-м и 20-м рейсах бурового судна «Гломар Челленджер». Количество стекла в этих коричневых или желтоватых глинистых илах, сложенных смектитом с примесью гидро-слюда, гидроксидами железа и остатками кремневой микрофауны, достигает иногда 90 %.

Согласно описанию В. В. Петровой [7, с. 50], «...стекло бесцветное, прозрачное, иногда с желтоватым оттенком, неправильной формы волокнистые и пузырчатые зерна. <...> Показатели преломления стекла колеблются от 1.497 до 1.512 и уменьшаются в сторону открытого океана».

Определенный на микрозонде (Cameca MS-46, 20 кВ, 30 нА) химический состав стекла показан в табл. 1.

Стоит только бросить беглый «литохимический» взгляд [11] на эти составы и вспомнить, какой состав должны иметь риолиты, т. е. породы с *соответствующим* содержанием SiO_2 , как возникают недоуменные вопросы.

1. В нормальных (не щелочных) риолитах (с $\text{SiO}_2 > 73\%$) содержится 3—4 % Na_2O и 3—4 % K_2O , так что сумма щелочей не бывает меньше 7 %, а чаще всего составляет 7—8 %, в среднем — 7.88 % [1, с. 42, 114]. Здесь же средняя величина ($\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$) не превышает 4.0 %, а в скв. 194 составляет всего 2.24 %!

2. В нормальных риолитах содержания Na_2O составляют в среднем $3.58 \pm 1.71\%$ [1, с. 114]. Здесь же Na_2O не больше 1 %, а в скв. 49 мы видим вообще удивительный состав — практически стерильный по натрию! Хотя содержания K_2O также существенно понижены против нормы (в среднем риолите содержится $4.30 \pm 1.63\%$ K_2O [1, с. 114]), ясно, что дефицит щелочей в значительной мере обусловлен дефицитом натрия.

Химический состав (мас. %) кислого стекла из глинистых осадков Северо-Западной котловины Тихого океана (составлено по данным В. В. Петровой, [7, с. 50])

Компоненты	Номер скважины (число анализов)		
	52 (6)	194 (2)	49 (1)
SiO ₂	74.89	75.72	75.65
TiO ₂	0.08	0.18	0.28
Al ₂ O ₃	13.90	12.36	12.69
FeO (общ.)	1.28	1.57	1.51
MnO	Сл.	0.02	н/обн.
MgO	0.18	0.32	0.19
CaO	0.95	1.68	1.22
Na ₂ O	0.78	1.02	0.01
K ₂ O	3.24	1.22	2.67
Сумма	95.30	94.09	94.22
Na ₂ O+ K ₂ O	4.02	2.24	2.68
HKM = (Na ₂ O+ K ₂ O)/Al ₂ O ₃	0.29	0.18	0.21
Дефицит суммы (H ₂ O?)	4.70	5.91	5.78

3. В нормальных риолитах, содержащих в среднем 7.9 % щелочей и 13.2 % глинозема [1, с. 114], величина модуля нормированной щелочности НКМ (аналога «коэффициента апаитности» в петрологии — [11, с. 73]) составляет около 0.60, что возможно только при доминации полевых шпатов (как носителей щелочей). Здесь же величина НКМ получается крайне низкой (0.18—0.29), т. е. по стандартам петрологии такой состав должен аттестоваться как «ультраплюмазитовый» — как бы полярный антипод «ультраапаитового». А величина калиевого модуля (KM = K₂O/Al₂O₃) здесь так низка (0.10—0.23), что не дотягивает даже до мусковитовой нормы (0.31).

Аномальный (низкощелочной) характер химического состава подтверждается и нормативным пересчетом. Попробуем пересчитать эти составы на нормативные минералы, имея в виду [1, с. 42], что здесь должны получиться: (1) кварц, (2) плагиоклаз не кислее андезина, (3) щелочной полевой шпат, (4) возможно, немного биотита и также возможные примеси амфибола или пироксена. Главная цель нашего пересчета: выяснить баланс щелочей и глинозема.

Пересчет (табл. 2) показывает, что первое впечатление о «странности» состава стекла отнюдь не было обманчивым. Оказывается, что при вполне нормальных для риолитов содержаниях глинозема 12.4—13.9 % (в среднем риолите содержится 13.04 ± 1.31 % Al₂O₃ [1, с. 114]) — обнаруживается огромный избыток глинозема, который «некуда девать». Ведь никаких бесщелочных глиноземистых минералов вроде каолинита или кианита, куда можно было бы спрятать этот глинозем, мы допускать не имеем права — в кислых эффузивах таких минералов не бывает.

Таблица 2

Попытка нормативного пересчета стекла на стандартные минералы риолитов

Нормативные минералы	скв. 52 n = 6	скв. 194 n = 2	скв. 49 n = 1
Кварц	58.7	65.5	66.8
Плагиоклаз (№)	9.8 (27)	12.9 (25)	-
Ортоклаз	19.9	7.7	16.6
Пироксен	2.0	5.0	5.6
Магнетит	1.1	0.8	0.3
Рутил	0.1	0.2	0.3
Избыточный Al₂O₃	8.6	8.9	10.4

Итак, пересчет на нормальный «магматический» минеральный состав риолитов дает абсурдный результат; очевидно, что химический состав стекла претерпел глубокую дифференциацию и уже очень сильно уклонился от исходного состава риолита.

Учитывая, что В. В. Петрова успешно пересчитывала составы изучавшихся ею кислых стекол (к сожалению, не этих, а других — более щелочных) на клиноптилолит, не попытаться ли нам сделать то же самое? Превращение кислого стекла в цеолит требует двух процессов: (а) привноса воды и (б) выноса избыточного кремнезема.

Известно, что процесс цеолитизации вулканогенно-осадочных толщ легко идет в катагенезе — при повышенных температурах и давлениях. В данном случае с давлением проблемы нет — здесь оно не меньше 500 атм. Нет никаких проблем и с привносом-выносом компонентов: воды в осадке сколько угодно, а свободный кремнезем — неперенный спутник природных цеолитов. Хуже с температурой — на глубине 5 км в океане очень прохладно. Но, по-видимому, этот недостаток экспериментатор-Природа компенсировала большим «терпением» — осадки с клиноптилолитом в океанских осадках имеют возраст не моложе миоцена [2], т. е. времени для низкотемпературного синтеза было предостаточно — не меньше чем 20 млн лет.

Правда, только на клиноптилолит + кварц пересчитать стекло не удастся — слишком высока глиноземистость стекла. Поэтому приходится обязательно добавлять глиноземистый минал, в данном случае — гидрослюда. Как видно в табл. 3, состав стекла прекрасно пересчитался на клиноптилолит, кварц и гидрослюда, т. е. минеральный состав возможного продукта низкотемпературного изменения стекла получается вполне реальным, не фантастическим.

Таблица 3

Нормативный пересчет стекла			
Нормативные минералы	скв. 52 N = 6	скв. 194 n = 2	скв. 49 n = 1
Кварц	40.3	44.2	50.5
Гидрослюда	31.5	27.4	33.5
Клиноптилолит	28.1	28.2	15.7
Рутил	0.1	0.2	0.3

Возможные механизмы дифференциации

Чтобы объяснить поразительное обеднение риолитового стекла щелочами, очевидно, необходимо допускать какой-то механизм дифференциации первоначального риолита, содержавшего в среднем около 7.9 % щелочей [1, с. 114]. В принципе, можно рассматривать две группы таких механизмов: экзогенный — дифференциация тефры и эндогенный — дифференциация магмы.

Экзогенная дифференциация. Дифференциации подвергается тефра — т. е. твердые продукты эксплозии. Здесь возможны три процесса: механическая дифференциация риолитовой пирокластики «в полете» и в столбе воды (до захоронения) и её последующее аллохимическое изменение в диагенезе — уже после погребения пепла в осадке на дне океана [11, с. 290—306]. Однако только последний механизм — полностью экзогенный. Именно процесс изменения риолитовой тефры в деталях изучала В. В. Петрова под электронным микроскопом, тщательно проследив все стадии «цеолитизации» стекла. В данном конкретном случае этот механизм можно смело отбросить, поскольку анализировались (табл. 1), безусловно, свежие стекла — не измененные.

Что касается двух первых механизмов, то они требуют предварительной эндогенной дифференциации: ведь если тефра будет совершенно однородной по плотности — то она не сможет дифференцироваться ни в воздухе, ни в воде. Следовательно, в этих вариантах экзогенная дифференциация лишь довершает магматическую — например, отделяет тяжелые акцессорные минералы от более легких порообразующих, или более тяжелую (?) кристаллокластику — от более легкой витрокластики. Поэтому нужно копать глубже — и разбирать процессы эндогенной дифференциации риолитовой магмы.

Эндогенная дифференция в петрологии, как известно, именуется *магматической дифференциацией*. Можно допустить, что прежде чем произошла эксплозия и выброс в атмосферу риолитовой тефры, риолитовая магма претерпела дифференциацию в магматическом очаге, в результате чего состав выброшенного стекла стал отличным от исходного состава риолитовой магмы.

Лет 50 назад (когда я учился) на лекциях по петрографии нам рассказывали, по существу, только об одном механизме магматической дифференциации — о знаменитой *кристаллизационной дифференциации* Р. Боуэна*, когда выделившиеся кристаллы отделяются от расплава. Но в современной петрологии рассматривают не один, а целых три механизма магматической дифференциации, причем классический вроде бы даже и не считают главным! Академик А. А. Маракушев [6]

* О чем в живой форме рассказано в развеселой пьеске, сочиненной мною на лекциях по геохимии в далеком 1959 г. — «**Трансформисты и магматисты**». Желая узнать подробности кристаллизационной дифференциации Р. Боуэна (а также и о нём самом и некоторых наших современниках, в том числе и нынешних академиках!) отсылаются к этому бессмертному сочинизму [9].

детально разбирает два других механизма: (а) *флюидно-магматическое взаимодействие* и (б) *жидкостную несмесимость (ликвацию)*.

В обоих этих механизмах главным фактором дифференциации магматического расплава являются плотные газожидкостные смеси — *флюиды*, которые разделяются им на магмофильные, охотно растворяющиеся в магме и плохо от нее отделяющиеся, и магмофобные — плохо растворимые и потому легко отделяющиеся. Согласно Маракушеву, именно от соотношения тех и других в решающей степени зависит, как пойдет дифференциация (а также, кстати, — и каким будет характер рудогенеза, связанного с магматизмом).

Что касается непосредственно нашего предмета — кислых магм, то А. А. Маракушев уделяет пристальное внимание широко проявленному в кислых магмах процессу «*кварцево-полевошпатового расщепления*». Одним из эффектных примеров такого процесса являются описанные в Приморье (М. Г. Руб) высокофтористые палеозойские риолитовые порфиры, состоящие из фельзитовой основной ткани, вкрапленников кварца, калиевого полевого шпата и плагиоклаза — и погруженных в эту породу удивительных образований — ритмично-расслоенных полевошпат-кварцевых шаров поперечником 2—50 см! Это, конечно, экзотика; но зато *сферолитовые риолиты*, в которых сферолиты — в сущности, те же самые полевошпат-кварцевые шары, только очень мелкие — давно знакомы всем геологам, которые когда-либо ставили под микроскоп шлифы риолитов. Ибо эти-то породы распространены очень широко.

Что же дает в итоге обособление шаров (или сферолитов) от основной ткани (которую можно представить и в виде стекла)? Оно уводит из матрицы (стекла?) натрия и сильно накапливает калий! Например [6, с. 206—207]:

	Na ₂ O, %	K ₂ O, %
<i>Палеозойские риолитовые порфиры Приморья</i>		
Порода в целом	0.25	6.44
Полевошпат-кварцевые шары	2.80	1.30
<i>Олигоценые риолиты Приморья</i>		
Порода в целом	2.47	3.26
Полевошпат-кварцевые обособления	5.60	1.40

Таким образом, один из флюидных механизмов магматической дифференциации (ликвационный?) вполне может изъять из стекла значительную часть Na₂O. Немного смущает, однако, что никакого накопления K₂O в наших стеклах (табл. 1) нет — значит, калий тоже изымался, хотя и не так сильно, как натрий. Это оправдывает поиск альтернативного механизма.

Для этого испытаем «старую, добрую» *кристаллизационную дифференциацию* — попробуем забрать значительную часть щелочей в кристаллы (т. е. во вкрапленники + фельзитовую массу), а оставшееся стекло отделить от них и потом выбросить в виде пепла. Соответствующий расчет нормативного состава условного «кристаллического риолита» и «стекловатого остатка» дан в табл. 4.

Таблица 4

Модельные нормативные составы (мас. %) «кристаллической части», полученной из химического состава среднего мирового риолита [1, с. 114] в допущении разных количеств остаточного стекла известного состава [7]

Компоненты	Исходный риолит	Стекло	Нормативные минералы	Кристаллическая часть риолита, при количестве остаточного стекла, %			
				0	10	15	20
SiO ₂	75.74	79.52	Кварц	36.6	33.8	32.1	30.2
TiO ₂	0.27	0.14	Плагиоклаз (№)	34.3 (11)	36.7 (10)	38.2 (9)	38.3 (6)
Al ₂ O ₃	13.16	13.86	Ортоклаз	20.1	22.8	24.5	25.6
FeO _{общ}	1.31	1.5	Биотит	4.6	4.6	4.6	4.4
MnO	0.08	0.02	Мусковит	3.9	1.5	—	—
MgO	0.42	0.26	Пироксен	—	—	—	0.9
CaO	0.96	1.39	Апатит	0.3	0.3	0.3	0.3
Na ₂ O	3.61	0.95	Рутил	0.2	0.3	0.3	0.3
K ₂ O	4.34	2.35					
P ₂ O ₅	0.09	Не опр.					

Примечание. Из химических составов исходного риолита и стекла вычтены потери при прокаливании, составы приведены к 100 %.

Итак, чем больше остается стекла, тем в закристаллизовавшемся риолите получается меньше кварца и больше ортоклаза (поскольку SiO_2 накапливается в стекле, а K_2O уходит в кристаллы), а плагиоклаз делается кислее (поскольку Na_2O предпочтительно изымается из расплава, а CaO — накапливается в стекле).

Примечательная особенность пересчета — наличие даже в полностью закристаллизованном риолите (первая колонка) мусковита — минерала, вроде бы несвойственного свежим риолитам. Это сигнал о том, что нам не удалось спрятать небольшой избыток глинозема (мусковит — минерал гораздо более глиноземистый, чем биотит или ортоклаз). Лучше всего смотрится третья колонка, с 15 % остаточного стекла.

Итак, полученный нормативный состав модельного «кристаллического риолита» (с 15—20 % остаточного стекла) выглядит вполне правдоподобно. А это значит, что и с помощью «старого, доброго» механизма кристаллизационной дифференциации, по-видимому, также возможно (без особых натяжек) получить наблюдавшийся В. В. Петровой глиноземистый состав свежего кислого стекла.

Богатые следствия...

Неожиданно выясняется, что на первый взгляд совершенно частный факт — высокая «плюмазитовость» риолитовых стекол (связанная не с накоплением глинозема, а с дефицитом щелочей) — имеет далеко идущие следствия. А именно: она проливает свет на некоторые застарелые загадки наших риолитов Малдинского комплекса.

1. У нас на хр. Малдынырд есть риолиты вполне нормальные, или даже «субщелочные», содержащие в среднем: Al_2O_3 13.58, Na_2O 3.23 и K_2O 5.00 % [10, с. 24]. Наряду с ними есть «относительно мало измененные существенно калиевые риолиты», содержащие Al_2O_3 13.24, Na_2O 0.19 и K_2O 4.25 % [10, с. 24]. Однако имеются и «альбитизированные риолиты» с несколько повышенной кислотностью: SiO_2 77.65, Al_2O_3 11.93, Na_2O 4.67 и K_2O 1.38 % [10, с. 24]. Наконец, есть и вовсе странноватые составы (тоже аттестованные как «альбитизированный риолит», обр. 6230) — более кремнеземистые, содержащие мало не только калия, но и натрия: SiO_2 78.30, Al_2O_3 12.58, Na_2O 1.65 и K_2O 2.65 % [10, с. 25]. Не правда ли, последний состав риолита на высокогорье Приполярного Урала весьма напоминает состав кислого стекла со дна глубоководной котловины Тихого океана (см. табл. 1)?

Однако в 1998 г. мы о таких вещах не задумывались. Поскольку здесь, в уже знаменитом теперь каньоне руч. Аלקесвож, поблизости от уникального золото-палладиевого месторождения «Чудное», проявлены процессы сильнейшего изменения вмещающих риолитов — вплоть до превращения их в серицитолиты [3], кварц-пироксилитовые сланцы и диапориты [12], то ВСЕ указанные отклонения от «нормального риолита» мы бодро относили за счет «слабого начального изменения» риолитов, отмечая, что первым делом из них выносятся натрий, а потом, по ходу дальнейшего изменения, и калий. А как же быть с «альбитизированными риолитами», в которых, наоборот, калий вынесен, а натрий остался? Об этих непонятных вещах мы тогда старались не думать, поскольку и без того непонятного было слишком много*.

Хотя проблема генезиса контрастных апориолитовых сланцев (серицитолитов, пироксилитовых кварцитов и редкоземельных диапоритов) по-прежнему остается остродискуссионной (мы считаем их позднепалеозойскими метасоматитами, а В. С. Озеров — кембрийскими метаморфизованными корами выветривания [12]), но по крайней мере в отношении «начального изменения» риолитов как будто появляется некоторое прояснение. А именно, возникает обоснованное (в свете сказанного выше) подозрение о том, что **контрастные по щелочам составы риолитов (и в особенности составы более кремнеземистые, чем «нормальный риолит») вовсе не являются продуктами пост-**

* Все такие составы наблюдались Я. Э. Юдовичем во вполне свежих массивных риолитах на руч. Туфовый (кстати, название этого ручья, левого притока руч. Аלקесвож — авторское, уже вошедшее в литературу [10]) на весьма солидном удалении (100—200 м) от зоны межформационного контакта в скальном каньоне Аלקесвожа, где риолиты превращены в апориолитовые сланцы. Эти «аномальные» составы поставили догматически-упертого наблюдателя (не подозревавшего того, что риолиты могли быть ИЗНАЧАЛЬНО РАЗНЫМИ) **перед необходимостью допущения некой мистики** — «невидимых» наложенных процессов «слабого начального изменения» риолитов при сохранении ими массивного облика...

магматического (или гипергенного!) изменения риолитов, а суть продукты магматической ликвации — «агпаит-плюмазитового расщепления»* риолитового расплава, по А. А. Маракушеву [6].

2. Но существование таких риолитов, в которых, как показано в табл. 1, присутствует избыток глинозема, создает легкую возможность для двух гидротермальных процессов, в которых образуются высокоглиноземистые минералы: (а) серицитизации (или парагонитизации), когда в породе еще осталось некоторое количество щелочей, и (б) пиррофиллитизации, вплоть до формирования бесщелочных кварц-пиррофиллитовых сланцев, когда щелочей уже нет вовсе [10, с. 24—25].

Кроме того, возможна альтернатива: пиррофиллиту могло предшествовать развитие гипергенного (или гидротермального?) каолинита, ибо пиррофиллит получается в метаморфической реакции «каолинит + кварц» [11, с. 375].

Следовательно, широкое развитие наложенных процессов серицитизации («грейзенизации» — [10]) и пиррофиллитизации могло быть «спровоцировано», предопределено процессами плюмазит-агпаитовой магматической дифференциации малдинских риолитов, которая подготовила подходящий «ультраплюмазитовый» субстрат для наложенных процессов с образованием высокоглиноземистых минералов: серицита и пиррофиллита (или предшествовавшего ему каолинита?).

3. Но если образование бескварцевых гидролизатных сланцев-диаспоритов (состоящих из диаспора, пиррофиллита и гематита) еще хоть как-то можно было истолковать (пусть и в рамках конкурирующих гипотез), то было еще одно крайне неприятное обстоятельство, о котором мы тоже «старались не думать». Дело в том, что в протолочках измененных риолитов постоянно обнаруживался аксессуарный диаспор! Это было уже совсем непонятно... Ведь в породе еще полно кварца и присутствует слюда, «бокситовый» процесс кислотного выщелачивания и гидролиза еще бесконечно далек от своего завершения (когда и щелочи, и кремнезем вынесены и остаются только гидролизаты — Al_2O_3 , Fe_2O_3 , TiO_2 , TR_2O_3) — а диаспор портит всю картину, появляясь «преждевременно», когда мы его еще не ждем, и когда он нам совсем не нужен!

Но теперь эта загадка решается просто. Ибо тот избыток глинозема, который мы видели в табл. 1, не будучи полностью связанным в серицит и пиррофиллит, — вполне может принять обличье диаспора; почему бы и нет?

4. Как известно, апориолитовые малдинские диаспориты уникально обогащены редкими землями [13]. Анализы показывают, что они образовались по субстрату риолитов, уже содержавших РЗЭ в вышекларковых концентрациях. А в шлифах видно, что уже «на ранней стадии изменения риолитов» (как мы это называли раньше!), т. е. в калиевых риолитах, лишенных натрия, появляется ортит (алланит). Продолжая «политику ревизионизма» наших прежних взглядов, логично предположить, что процесс ортитизации развивается именно в «ультраплюмазитовых» риолитах, т. е. накопление РЗЭ происходит вследствие все того же плюмазит-агпаитового расщепления кислого расплава.

5. От горячей магмы вернемся снова к холодным и мрачным глубинам Тихого океана, где в осадках захоронилось кислое вулканическое стекло. В процессах диагенеза, насколько известно, в пелагических осадках за счет базитовой и андезитовой пирокластике формируется ассоциация «филлипсит + смектит + кварц», а за счет кислой пирокластике — ассоциация «клиноптилолит + смектит + иллит + кварц» [2, 5, 7].

Если в аутигенной природе смектита никто не сомневается (особенно характерны для океана высокоспецифичные Fe-смектиты, образующиеся по базальтовой пирокластике), то для иллита это не так очевидно. Во всяком случае, акад. А. П. Лисицын [4] большую часть глинистого вещества океанов считает терригенной!

Однако данные табл. 2, где нормативный пересчет показывает значительную долю гидрослюды (иначе невозможно распределить избыток глинозема), ясно показывают, что диагенетическое перерождение «ультраплюмазитовой» пирокластике непременно приведет к формированию (наряду с цеолитами и кварцем) значительных количеств аутигенной гидрослюды.

Очевидно, что этот вывод можно «обратить» на пользу диагностики. А именно: нельзя ли предположить, что наличие аутигенной гидрослюды в осадках океана свидетельствует о былом присутствии в них глиноземистой («ультраплюмазитовой») кислой пирокластике? Если это вер-

* Письменная консультация акад. А. А. Маракушева в письме Я. Э. Юдовичу от 10 мая 2007 г.

но, то получается удивительный результат: по составу аутигенно-диагенетических минералов в осадках океана можно (!) судить о процессах дифференциации в магматических очагах островных дуг!

По правде говоря, одному из нас стало не по себе, когда он написал эти дерзкие строки: живо представилось, как бедного геохимика-осадочника за эдакую наглость с хрустом разжуют и проглотят петрологи-профессионалы... Но мы все же последовали завету Александра Пушкина (1828 г.):

*«И с отвращением читая жизнь мою,
Я трепещу и проклиная,
И горько жалуюсь, и горько слезы лью,
Но строк печальных не смываю».*

Выводы

1. Совершенно неожиданно, начав за здоровье (состав кислой пирокластики в глубоководных осадках Тихого океана), авторы кончили за упокой, погрузившись в Дьявольские Котлы — в очаги риолитовой магмы в зонах субдукции под островными дугами! Мы и предположить не могли, что невинный интерес к мелкой особенности химического состава — обнаруженной в анализах В. В. Петровой [7] обедненности стекла щелочами — заведет нас так далеко (точнее — столь глубоко!).

2. Обедненный щелочами («ультраплюмазитовый») состав свежего кислого вулканического стекла является, вероятнее всего, результатом флюидного «агпаит-плюмазитового расщепления» кислого расплава, по А. А. Маракушеву. Впрочем, модельный расчет показывает, что и традиционный механизм кристаллизационной дифференциации риолитовой магмы как будто может дать тот же результат.

3. Осознание важности процесса дифференциации риолитовой магмы заставляет пересмотреть в новом свете геохимические данные по риолитам и апориолитовым сланцам хребта Малдынырд (Приполярный Урал). Вполне вероятно, что определенные «аномальные» разновидности риолитов (без натрия; без калия; обедненные обеими щелочами, но обогащенные кремнеземом), которые раньше трактовались нами как последовательные начальные стадии изменения нормальных риолитов [10], в действительности являются первичными дифференциатами — продуктами «агпаит-плюмазитового расщепления» расплава.

4. Не исключено также, что и вышекларковое накопление РЗЭ в некоторых малдинских риолитах (ортитизация) обусловлено тем же самым процессом.

5. Относительно глиноземистый («ультраплюмазитовый») состав кислой пирокластики должен при её перерождении в диагенезе обязательно вести к появлению гидрослюда в парагенезе аутигенных минералов (вместе с цеолитами, смектитом и кварцем). Этот результат важен, потому что аутигенная природа гидрослюда в пелагических осадках признается не всеми.

6. Наконец, не исключено, что полученные результаты можно «обратить» на пользу ретроспективной диагностики: по наблюдаемому составу аутигенных минералов в океанских осадках судить о былых процессах магматической дифференциации в островных дугах.

Авторы выражают сердечную признательность академику РАН А. А. Маракушеву за консультацию по вопросу петрогенезиса риолитов.

Литература

1. Богатиков О. А., Косарева Л. В., Шарков Е. В. Средние химические составы магматических горных пород: Справочник. М.: Недра, 1987, 152 с. 2. Горбунова З. Н. Аутигенно-диагенетические минералы в осадках Мирового океана (по данным глубоководного бурения) // Океанология, 1989. № 2. С. 264—269. 3. Козырева И. В., Швецова И. В., Юдович Я. Э. Два генотипа серицитолитов на Приполярном Урале // Докл. АН, 2007. Т. 413, № 4. 4. Лисицын А. П. Процессы терригенной седиментации в морях и океанах. М.: Наука, 1991. 271 с. 5. Лисицын А. П., Бутузова Г. Ю. Аутигенные цеолиты в осадочном чехле Мирового океана // Морская геология, осадочная петрография и геология океана. Л., 1980. С. 56—65. 6. Маракушев А. А. Петрогенезис. М.: Недра, 1988. 293 с. 7. Петрова В. В. Низкотемпературные вторичные минералы и их роль в литогенезе.

незе (силикаты, алюмосиликаты, гидроксиды). М. : ГЕОС, 2005. 247 с. (Тр. ГИН РАН, вып. 525). **8.** *Ультрадисперсное* состояние минерального вещества. Сыктывкар: Геопринт, 2000. 232 с. **9.** Юдович Я. Э. Трансформисты и магматисты: Стремительная историческая пьеса в нескольких действиях // Был у меня хороший друг: Литературный альманах. Сыктывкар: Геопринт, 2004. С. 168—189. **10.** Юдович Я. Э., Ефанова Л. И., Швецова И. В., Козырева И. В., Котельникова Е. А. Зона межформационного контакта в каре оз. Грубепендиты. Сыктывкар: Геопринт, 1998. 96 с. **11.** Юдович Я. Э., Кетрис М. П. Основы литохимии. СПб: Наука, 2000. 479 с. **12.** Юдович Я. Э., Кетрис М. П., Мерц А. В. Апоритовые диаспориты на Приполярном Урале // Геохимия древних толщ Севера Урала. Сыктывкар: Геопринт, 2002. С. 275—282. **13.** Юдович Я. Э., Козырева И. В., Кетрис М. П., Швецова И. В. Геохимия РЗЭ в зоне межформационного контакта на хр. Малдынырд (Приполярный Урал) // Геохимия древних толщ Севера Урала. Сыктывкар: Геопринт, 2002. С. 181—190.

ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ГОРИЗОНТЫ СТРАТИСФЕРЫ

Всякому профессиональному научному работнику интересно узнать: что останется в науке ПОСЛЕ ТОГО, т. е. после геохимической трансформации «ЖВ (живое вещество) $\Rightarrow$ ОВ (органическое вещество)», которую, увы, неизбежно суждено претерпеть всем нам без исключения — от лаборанта до академика [40]. Однако, как в известном анекдоте¹ — «Кто ж это может знать?!». Тем не менее никому не возбраняется строить на этот счет гипотезы. И вот, как мне кажется, наиболее важным результатом 40-летней работы в области геохимии осадочных пород в нашем институте явилась концепция геохимических горизонтов стратисферы [42].

Она забрезжила после экспедиционных работ на Печорском Урале в 1967—1976 гг. [46], сильно проявилась после работ в сланцевой зоне Пай-Хоя в 1977—1979 гг. [47] и окончательно сложилась после работ в Лемвинской зоне Полярного Урала в 1981—1984 гг. [51]. Последующие наши работы на докембрии севера Урала в 1989—2004 гг. [13] уже не добавляли ничего принципиально нового, а лишь уточняли и детализировали концепцию на свежих материалах. В итоге, на разработку концепции ушло первых лет 15—17, а на ее шлифовку и осмысление — еще столько же. Ибо скоро только сказка сказывается: тяжелые экспедиции отнимают многие годы жизни.

Суть концепции очень проста. Утверждается, что в осадочных толщах имеются сравнительно узкие стратиграфические интервалы, существенно обогащенные над кларковым уровнем каким-либо химическим элементом (или их группами) — **геохимические горизонты**, специализированные на пороодообразующие (Fe, Al), малые (Ti, P, Mn, Ba, Sr, P, V, Cr, Ni) и редкие элементы (U, Th, Sc, F, As, Hg и некоторые др.). Эти *сингенетические* горизонты являются источниками рудного материала для эпигенетических рудопроявлений и месторождений (рис. 1).

Разумеется, сама идея витала в воздухе — в той или иной форме она многократно высказывалась геологами-рудниками — исследователями *стратиформных месторождений*. Но все же формулировка целостной геохимической концепции была сделана именно на нашем Уральско-Пайхойском материале.

1. Идея витала в воздухе...

Задним числом приходится признаться, что, начиная в 1967 г. регионально-геохимические исследования на палеозое Печорского Урала [46], автор этих строк был персоной мало образованной и никогда не держал в руках многочисленных сочинений геологов-рудников, в муках пытавшихся понять генезис стратиформных месторождений. Познакомиться с этими сочинениями (и ужаснуться сложности проблемы) довелось только на склоне лет. И тогда выяснилось, что почти все вещи, до которых я «доходил своим умом» — так или иначе уже высказывались (как раньше, так и позже меня), но зачастую — точнее и содержательнее, чем это сумел сделать я...

1.1. Большие коллективы геологов занимались изучением «рудных (или рудоносных) фаций», «рудоносных горизонтов», «уровней стратиформной рудоносности», «региональных геохимических ореолов», которые все — суть не что иное, как геохимические горизонты (ГГ). Например, под эгидой ВСЕГЕИ проводилось изучение так называемых «рудных фаций», путем составления литолого-фациальных, палеогеографических и палеотектонических карт разных масштабов [11, с. 58—59]. В частности, считались первично-осадочными стратиформные месторождения меди, среди которых были выделены две группы: осадочные (сланцы и песчаники) и осадочно-метаморфизованные.

К генотипу «медистых сланцев» (германский Kupferschiefer) были отнесены медистые аргиллиты, алевролиты, глинистые сланцы, песчанистые и глинистые известняки и доломиты заливно-лагунного и мелководно-морского происхождения. Отложения этого генотипа образуют «рудные полосы» длиной до 600 км при ширине 100—200 км. К генотипу «медистых песчаников» отнесены

¹ Сара что-то вычисляет на калькуляторе. Абрам: «Что ты там делаешь, Сара?» — «Хочу узнать, во что нам встанут три кило крупы по 6-75». — «Кто ж это может знать?!».

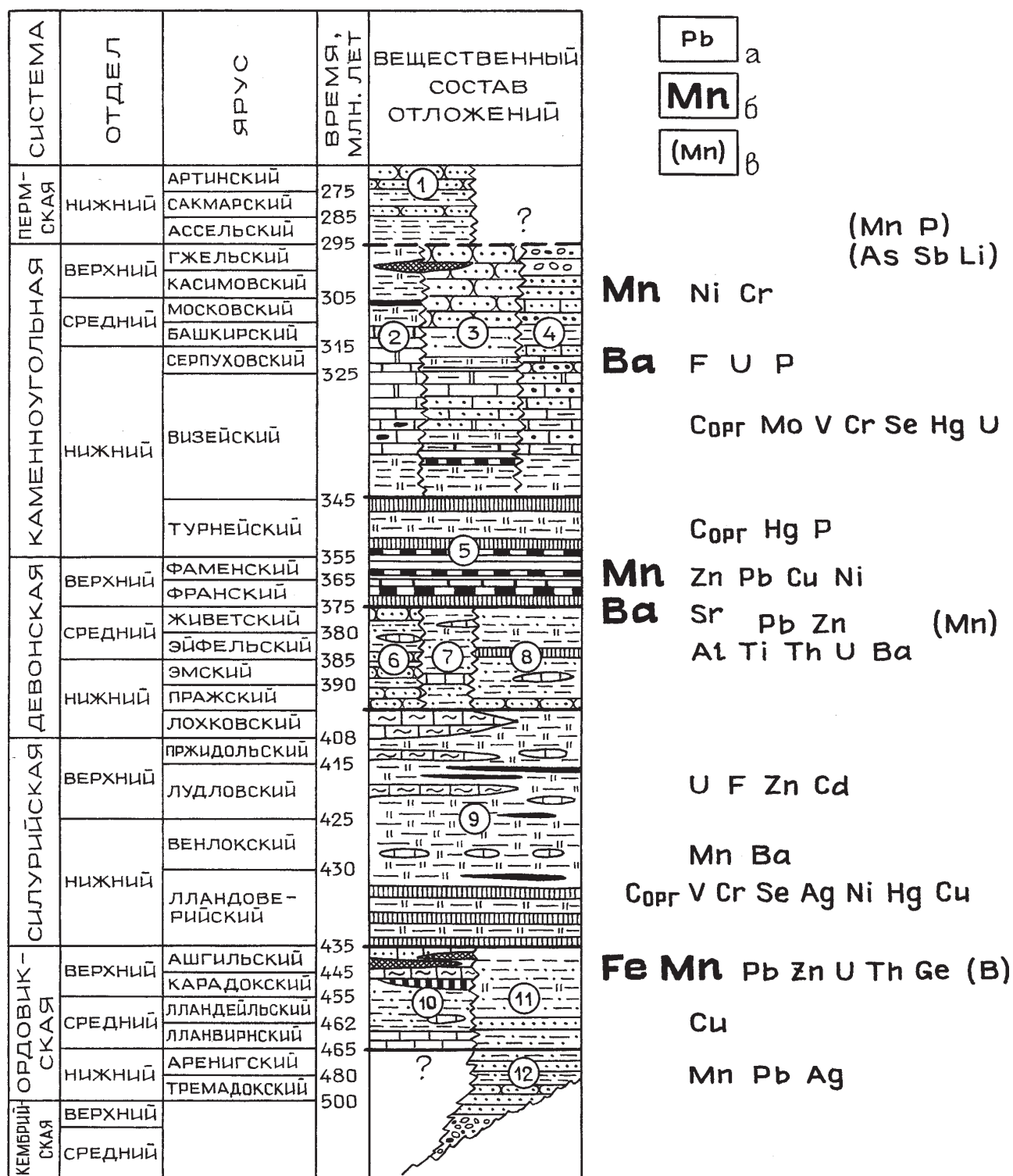


Рис. 1. Схема геохимических горизонтов в палеозойских отложениях Лемвинской зоны севера Урала [51, с. 325]. Литологическая колонка составлена А. А. Беляевым в масштабе геологического времени.

1—12 — свиты: кечпельская (1), воргашорская (2), яйюская (3), райизская (4), няньворгинская (5), пагинская (6), косвожская (7), малонадотинская (8), харотская (9), качамыльская (10), харбейшорская (11), грубенная, погурейская и молюдмусюрская (12).

Геохимические аномалии: сильные и рудогенные (а), на уровне рудопроявлений (б), предполагаемые (в)

медистые конгломераты, гравелиты, песчаники и алевролиты континентального и лагунно-дельтового происхождения. «Рудные полосы» этого генотипа образуют линзы или серию линз длиной до 100—150 км и длиной 15—20 км².

К понятию о геохимических («рудоносных») горизонтах в 1982 г. вплотную подошли сибирские геологи, которые, правда, отождествляли такие горизонты с осадочными формациями, а сам термин использовали в кавычках (видимо, как не вполне корректный?):

«...Вблизи основания и в кровле неопротозойского, эпипротозойского и венд-нижнепалеозойского комплексов на территории исследований прослеживаются «горизонты» пород (формации), регионально обогащенные соединениями цветных (медь, свинец и др.) металлов и некоторых других элементов. Обогащение резко различно по масштабности — от повышенных содержаний относительно кларковых до промышленных концентраций, но важно отметить то обстоятельство, что соответствующие разновозрастные горизонты пород в различных структурно-формационных зонах платформы опознаются по данным спектрального анализа³. В разрезах верхнедокембрийских отложений намечаются три, в более полных (Туруханское поднятие) — четыре рудоносных горизонта (формации)» [5, с. 58].

Е. П. Акульшина [1] утверждала, что выявленные в осадочном чехле Сибирской платформы геохимические горизонты (которые она называла *уровнями стратиформной рудоносности*) соответствуют установленным ею уровням «повышенной зрелости» глинистого вещества, то есть надо понимать это так — имеют терригенно-коровую природу:

«Вендский (верхнеюдомский) уровень высокой зрелости глинистого вещества и концентрации малых элементов в районах Нижнего Приангарья, Западного Прибайкалья и Юго-Восточной Якутии соответствует вендской эпохе распространения стратиформного оруденения, выявленного в этих районах <...>. На ниже-среднекембрийском уровне зрелого глинистого вещества, завершающем цикл крупного порядка, распространены рудопроявления меди, свинца и цинка на юге Сибирской платформы, в Туруханском районе, в бассейне р. Лены <...>. Ниже-и средне-верхнеордовикские уровни зрелого глинистого вещества соответствуют усть-кутским, чуньским, криволуцким и долборским отложениям, несущим свинцово-цинковое, медное оруденение на юге Сибирской платформы, в Юго-Западном Приангарье <...>. На средне-верхнедевонском уровне зрелого глинистого вещества известны многочисленные рудопроявления меди, цинка, свинца и других элементов (!) на восточном обрамлении Сибирской платформы, Алтая, Сетте-Дабанской металлогенической зоне и Омудевском поднятии <...>. На пермском уровне зрелого глинистого вещества, характеризующемся более низкими значениями геохимических параметров (!) относительно предыдущих уровней, пресноводными и терригенно-морскими фаціальными условиями (!) на Сибирской платформе, значительные рудопроявления пока неизвестны» [1, с. 17—18].

Эта обширная цитата иллюстрирует, как здоровую идею можно довести до абсурда, придавая ей универсальный характер. В данном случае такой идеей является субсинхронность (скорее некоторое запаздывание во времени!) оруденения в морских фациях — с эпохами гумидного корообразования на суше, т. е. идея *терригенной природы оруденения*. А как же быть с вулканогенными геохимическими горизонтами, которые могут не иметь никакой генетической связи с развитием пенеплена на суше?

В. А. Алексеенко выделяет в толщах, вмещающих стратиформные месторождения Pb и Zn, «региональные геохимические ореолы», которые, как выясняется, являются не чем иным, как нашими геохимическими горизонтами. Указываются следующие признаки таких «ореолов», которые он называет «отражением первого, сингенетического по отношению к вмещающим толщам, процесса рудообразования» [2, с. 35].

1. Ореолы огромны, протягиваются на первые сотни километров. 2. Кроме «прямых» элементов-индикаторов Pb-Zn оруденения (Pb, Zn, Ag), ореолы содержат также косвенные индикаторы, набор которых сильно зависит от природы рудовмещающих толщ (Cu, Ba, Fe, Hg, Zr, Ga, V, Mn, Co,

² Между тем, на польских Предсудетских месторождениях, наряду с черносланцевым пластом оруденелых Kupferschiefer, наблюдается карманообразное оруденение в пестроцветных песчаниках почвы пласта и богатейшие «рудные холмы» в его карбонатной кровле, те и другие — прослеженные до 8 км по простиранию пласта Kupferschiefer [см., например, 49, с. 109]. Поскольку такое оруденение явно эпигенетическое, то вся стройная генетическая типизация (исходящая только из сингенеза) — рассыпается.

³ Выделено мной (Я. Ю.)

Cr, Ti, Ni, Mo). 3. Распределение элементов-индикаторов в ореолах крайне неравномерно, на соседних участках может изменяться на два порядка. Отсюда вытекает трудность оценки их фонового содержания. И, может быть, по этой причине большинство геологов уклоняется от корректной оценки такого фона, ограничиваясь указанием разброса содержаний. 4. С этим связаны и особенности морфологии ореолов: *«В целом — это как бы пласты пород мощностью до первых сотен метров, обогащенные определенными элементами. Однако в их пределах есть участки с фоновым содержанием элементов-индикаторов. Выделяются также наиболее обогащенные (обычно на порядок) собственно рудоносные прослои (мощностью до десятков метров); в разрезе одной рудовмещающей толщи их может быть несколько»* [2, с. 36]. 5. Обогащенные участки ореолов вовсе не обязательно напрямую связаны с рудопроявлениями! 6. Совершенно не обязательно и присутствие сульфидов рудообразующих элементов (особенно Zn и Ag): *«Обычно они образуют изоморфные и механические примеси в минералах стадий сингенеза и диагенеза (доломите, лимоните, кварце, полевом шпате, флюорите, пирите). Собственные минералы косвенных индикаторов установлены лишь для Ba (барит) и Fe (пирит и гидроокислы)»* [2, с. 37].

В. А. Алексеев заключает, что *«наличие региональных геохимических ореолов перечисленных элементов-индикаторов указывает на потенциальную промышленную рудоносность охватываемых ими толщ осадочных пород»* [2, с. 37].

1.2. Выделяли по меньшей мере три ранга ГГ. К 1980 г. на материалах палеозоя Урало-Пайхойского региона мы пришли к выводу о существовании не менее трех-четырех масштабных уровней ГГ — глобального, надрегионального, регионального и локального [43]. К таким же (или почти таким же) выводам раньше или позже независимо приходили геологи, работавшие в других регионах.

Так, подчеркивая строгий стратиграфический контроль стратиформного полиметаллического оруденения Тянь-Шаня, У. Асаналиев различал региональный и локальный уровни такого контроля: *«Первый из них проявляется в приуроченности стратиформных месторождений на значительных площадях к определенным стратиграфическим горизонтам и ярусам. Второй выражается в приуроченности оруденения к узким частям разреза на небольших участках месторождений»* [4, с. 198].

Согласно Ф. Я. Корытову, все аномалии и ореолы фтора можно разделить на глобальные, региональные и локальные.

«Пример первых — глобальные периокеанические аномалии фтора, характерные для минералогических поясов, расположенных в краевых частях всех континентов вокруг не только Тихого, но и Атлантического, Индийского и Северного Ледовитого океанов <...> В пределах этих поясов основная часть разновозрастных магматических пород (гранитов, базальтов и др.) и рудных месторождений (вольфрама, олова, молибдена, золота, урана и др.) отличается повышенными содержаниями фтора в форме флюорита, апатита, топаза, слюды, селлаита и др. Эти же пояса сопровождаются глобальными гидрохимическими аномалиями фтора, концентрации которого в подземных водах, как правило, составляют 3—20 мг/л и выше.

Региональные геохимические аномалии фтора имеются на всех континентах. Одна из них связана с Центрально-Азиатской минералогической провинцией и приурочена к одноименной кольцевой структуре диаметром свыше 2000 км. Важной особенностью этой аномалии фтора является то, что она трассирует на поверхности Земли крупнейшую в Азии область аномальной (разуплотненной) мантии и сопровождается флюоритоносными поясами в Прибайкалье, Забайкалье, Монголии и других регионах, обладающих громаднейшими запасами флюоритовых руд <...>.

Региональная геохимическая аномалия фтора присуща и Памиру — весьма перспективной флюоритоносной провинции <...> Памир находится в северной части сложной кольцевой («вихревой») структуры диаметром около 700 км. Последняя включает весь Гиндукуш, часть Каракорума, Кунлуня и Гималаев — высочайших хребтов Азии. К этой кольцевой структуре приурочены область аномальной мантии и районы с максимальными на Земле отрицательными гравитационными аномалиями и мощностями земной коры (до 70—80 км). Магматические, а также метаморфические и осадочные породы Памира, как правило, характеризуются повышенной фтороносностью. Наиболее высокие концентрации фтора (0.1—1.0 % и выше) имеют мезозойско-кайнозойские породы.

Любопытно, что угли и горючие сланцы этого региона (Куртекинское месторождение и др.) также отличаются высокой фтороносностью (до 0.2—0.6 % F). Повышенные содержания фтора присущи также рудам практически всех типов эндогенных месторождений Памира (олова, вольфрама, бора, золота, редких земель, лазурита и др.). Весьма высокая фтороносность характерна и для

подземных вод Памира. Например, в воде оз. Сасык-коль, питающегося глубинными рассолами, содержится до 800 мг/л фтора, в результате чего на его дне осаждаются соли, содержащие разные фториды. Намечается региональная зональность распределения фтора в породах и водах Памира: наиболее обогащены им районы южной и восточной частей этого региона» [22, с. 151].

Согласно Ф. Я. Корытову, чаще всего встречаются локальные аномалии фтора, характерные для многих месторождений, как рудных, так и нефтяных, газовых, солевых.

Обсуждая проблему периодичности появления «бокситоносных формаций» в рифее и фанерозое Сибири, В. И. Будников и соавторы [10] подчеркивают, что отнюдь не всякий эпизод гумидного выветривания может быть рудоносным: «В одних случаях химическое выветривание происходило длительно (один-два периода), захватывало огромные территории. С такими эпохами связано, как правило, формирование месторождений полезных ископаемых. Другие эпохи характеризуются локальным распространением формаций кор выветривания, которые обозначились в основном накоплением высокозрелых осадков (кварцевых песчаников, каолиновых глин либо пород с повышенным содержанием глинозема <...>. Когда вообще нет достаточного основания говорить о самостоятельном значении эпох химического выветривания, выделяются уровни корообразования. Проблема эта сложная и далеко не решенная» [10, с. 39].

1.3. Отмечали ресурсную функцию ГГ в образовании стратиформных руд. Разумеется, геологи давно предполагали роль ГГ как источника металлов для руд — то есть того, что было названо нами ресурсной функцией применительно к рудогенезу в черных сланцах [49].

Так, А. В. Кокин в своей докторской диссертации писал следующее: «<...> В разрезе складчатых структур Юго-Восточной Якутии пространственно-временная последовательность расположения уровней минерализации различного типа формируется в результате неоднократного перераспределения надкларковых концентраций золота, серебра, свинца, цинка, германия, железа, серы, сурьмы, ртути, олова, вольфрама, молибдена, висмута, марганца, кремния, калия, кальция, натрия, фосфора и некоторых других элементов во вмещающих и подстилающих минерализацию формациях осадочных пород» [21, с. 5].

Например, в нижнепермской существенно алевролитовой молассе юго-восточной Якутии им описано стратиформное золотосульфидное оруденение в виде минерализованных зон и секущих жил. Рудовмещающая толща обогащена металлами против соответствующих кларков: Au (2—7 кларков в алевролитах и 10—12 — в песчаниках), As (20—60 кларков), Pb (до 7 кларков), Zn (до 5), Cu (6 кларков), Ag (до 10 кларков), нередко в породах отмечается Bi в концентрации до 15 г/т. Поэтому наложенную гидротермальную (110—320 °C) минерализацию считают эпигенетической, но образованную в основном за счет ресурсов рудных элементов вмещающих пород: «Доля привноса вещества для каждого элемента различна. В конкретно рассматриваемом регионе доля привноса золота вне связи с вмещающими породами не превышает 10 %. Остальная часть золота заимствована из вмещающих пород» [20, с. 355—356].

Как отмечает С. Т. Бадалов в отношении палеозойских ГГ Тянь-Шаня, «потенциально обогащенные породы могут быть для последующего оруденения как вмещающими, так и подстилающими. Так, в Тянь-Шане на протяжении нескольких тысяч километров свинцово-цинковое оруденение располагается в сульфатно-карбонатных породах доломитового состава девонского или известняках карбонового возраста, что обусловлено первичной обогащенностью доломитовых пород рудными элементами, а также неисчерпаемым источником сульфатной серы, необходимой для образования сульфатно-сульфидных месторождений» [6, с. 8].

1.4. Наряду с осадочными стратиформными рудами давно выделяли и стратиформные вулканогенно-осадочные — то есть вулканогенные ГГ — эксгальтативные, гидротермальные или пирокластические. Например, В. Е. Попов, лучший советский специалист по вулканогенно-осадочным месторождениям, определяет их следующим образом: «под вулканогенно-осадочными понимаются месторождения, сложенные рудными залежами преимущественно стратиформного характера, образованными из эндогенных источников в процессе вулканической (в том числе фумарольно-гидротермальной) деятельности в сфере действия экзогенных (главным образом осадочных) процессов» [32, с. 19]. Он подчеркивает, что главная особенность вулканогенно-осадочного процесса — его приповерхностный характер: «Рудные залежи различного генезиса, но связанные с действием одного вулканического очага, формируют латеральную зональность, отвечающую одному рудоносному горизонту, одной рудоносной поверхности. Таково взаимоотношение апатит-магнетитовых рудных потоков

Кируны и кремнисто-гематит-магнетитовых руд в Северной Швеции, таков ряд от фосфатизированных туфов до кремнисто-фосфоритовых залежей в Хубсугульском бассейне⁴, таково соотношение карбонатитовых лав и гидротермальной по сути рапы бессточных озер Великого Африканского рифта <...>. Переход стратиформных залежей в секущие тела, зоны вкрапленности или метасоматические залежи неправильной формы довольно часто наблюдается в пределах одного вулканогенно-осадочного месторождения или одного рудного поля. Это предопределяет непосредственную связь вулканогенно-осадочных, субвулканических гидротермальных и эксгальационных близповерхностных месторождений» [32, с. 21—22].

На фоне огромного количества работ, содержащих генетические спекуляции в отношении стратиформных месторождений в карбонатных толщах, почти незамеченным осталось описание присутствия пирокластики в D-C Каратау (Шалкия, Кайнар, Талана). Между тем, по свидетельству А. Н. Тарановой [36, с. 31], здесь породы «насыщены вулканическим пеплом, представлены переслаиванием пепловых туфов и туффитов со слоями существенно доломитовыми, кремнистыми, углеродистыми, в различной степени минерализованными, а также с рудными слоями. Мощность слоев туффитов и туфов обычно незначительная, варьирует от долей мм до нескольких см, но частое их переслаивание с вышеотмеченными слоями с близкой мощностью обуславливает высокие содержания вулканогенного материала, достигающие местами 50 % и более от объема пород рудных зон и рудовмещающих толщ». Соответственно и кремнистые образования на этих месторождениях трактуются как вулканогенные — продукт девитрификации пепла кислого состава.

1.5. Указывали, что заведомо эпигенетический механизм формирования стратиформных руд зачастую маскирует их первичную сингенетичную природу. Этот вывод, вероятно, впервые сделанный нами в 1975 г. относительно фторного ГГ в карбоне Печорского Урала [46, 48], был независимо сделан и другими геологами в иных регионах. При этом сингенетическая природа самого формирования ГГ однозначно доказывается не только строгой стратиграфической локализацией руд на огромных площадях (что невозможно объяснить эпигенезом), но и фактами *фацимальной (т. е. седиментационной) зональности руд*, которая, как правило, несовместима с эпигенезом и может быть только первичной.

Наиболее впечатляющим примером являются Удоканские медные руды в карелидах Восточной Сибири.

Здесь меденосная дельтовая толща сакуканской свиты, в которой находится Удоканское месторождение и несколько других медепроявлений, образует громадную линзу, выклинивающуюся от источника сноса, расположенного на севере и северо-востоке (Чарская глыба архея и Алданский щит) к югу и юго-западу — в сторону древнего бассейна [24]. **По форме оруденение явно эпигенетическое:** «Сульфиды меди образуют тонкую вкрапленность в кальцитовом, кальцит-серицитовом, серицитовом цементе песчаников. В более грубозернистых прослоях сульфиды образуют крупные выделения, достигающие больших размеров в перекристаллизованных участках» [24, с. 231]. Тем не менее на месторождении установлена седиментационная (фацимальная) минералогическая зональность оруденения, выражающаяся в латеральной смене руд: халькозиновых ⇒ борнит-халькозиновых ⇒ борнит-халькопиритовых ⇒ халькопиритовых ⇒ пирит-халькопиритовых. Фацимальная реконструкция показывает, что садка соединений меди происходила на границе надводной и подводной дельтовых фаций. «Отложение меди происходило по тем же законам, что осаждение мелких обломочных частиц, что определило первичное неравномерное распределение меди в осадках» [24, с. 231]. Предполагается, что медь привносилась в дельту «в форме каких-то мелких частиц, входивших <...> в состав выносов реки. Если бы перенос происходил в виде истинных растворов, то осаждение Си происходило бы, очевидно, в прибрежных и подводно-дельтовых отложениях...» [24, с. 232]. Вполне вероятно, что конкретной причиной садки тонкой меденосной взвеси послужил фацимальный гидрохимический барьер: «Причиной осаждения могла быть резкая смена скоростей течения, солености... температур, при смешивании пресных вод реки и соленых вод моря» [24, с. 231].

Касаясь давно установленной пространственной связи медного оруденения с аридными пестроцветами, Н. С. Шатский писал: «Постоянство ассоциации медистых песчаников и сланцев с группой так называемых пестроцветных формаций и отсутствие аналогичных руд в других группах фор-

⁴ Отнесение Хубсугульских фосфоритов к вулканогенно-осадочным представляется нам крайне спорным (Я. Ю.).

маций не оставляет никаких сомнений в том, что все медные руды этого типа — осадочного происхождения, т. е. сингенетические. Все минералогические и петрографические доказательства эпигенетического характера некоторых рудных минералов в этих толщах совершенно справедливы, однако они касаются постседиментационной миграции медных соединений внутри меденосной пестроцветной формации, а не привноса их со стороны.

Чисто минералогические и геохимические доказательства эпигенетичности рудных минералов могут приниматься только в том случае, если и общие геологические условия не противоречат этому. Формационный анализ, если можно так выразиться, в решении вопросов распределения минеральных месторождений имеет предпочтительное значение перед всеми другими» [38, с. 14].

На юго-западном склоне Балтийского щита выявлена региональная стратиформная минерализация флюорита, барита и сульфидов цветных металлов, особенно интенсивная в венде-кембрии [29, 30]. При этом «на всех стратиграфических уровнях минерализованные тела имеют, как правило, пласто- и линзовидную форму с массивной, полосчатой гнездообразной и вкрапленной текстурами. Секущий трещинный жильный тип минерализации пользуется более ограниченным распространением, проявляясь исключительно в условиях наложенной тектонической дислоцированности склонов конкретных тектонических структур Русской платформы. Особенностью оруденения является его зональность, сопряженная с зональным строением вмещающих толщ, то есть с зональностью седиментационных бассейнов, окаймляющих древние консолидированные структуры» [29, с. 12].

В миоцене Сев. Ферганы выявлены два рудопоявления меди — Варзык и Майлису, на которых насчитывают на разных участках от 3 до 23 рудных горизонтов, представленных осветленными полимиктовыми песчаниками, несущими 0.5—1.5 % Си, мощностью до нескольких метров и протяженностью до сотен метров. Формирование оруденения связано с многообразными эпигенетическими изменениями вмещающих пород, что выражается в осветлении (оглеении), карбонатизации, окремнении, палыгорскитизации, огипсовании, баритизации, целестинизации, ожелезнении и омарганцевании. По мнению ташкентских геологов, это эпигенетическое оруденение «связано с формированием восстановительной глеевой эпигенетической зональности, обусловленной внедрением нефтяных восстановителей из залегающих ниже палеогеновых отложений» [39, с. 221]. Однако очевидно, что предпосылкой для формирования эпигенетического оруденения в древнем очаге разгрузки восходящих вод Ферганской водонапорной системы явилось присутствие убогих сингенетических концентраций Си в аридных медистых песчаниках красноцветной молассовой толщи.

2. То, чего мы не знали: «настоящие» эпигенетические ГГ

Оказывается, наряду с «наложенно-эпигенетическими», имеются ГГ подлинно эпигенетические — не только по механизму образования, но и по источнику вещества! К сожалению, в своем Тимано-Уральском регионе мы таким материалом не располагали, поэтому данный (очень важный) вывод нам не пришел в голову.

Между тем он применим, оказывается, даже к такому классическому ГГ, как германский Купфершифер, в отношении которого было сломано столько генетических копий. Тонкость проблемы в том, что здесь совмещены два типа ГГ — сингенетический и эпигенетический. Мы имеем в виду соображения, высказанные немецкими геологами Л. Бауманом и Г. Тишендорфом [8], разделившими металлы в Купфершифере на две группы. Первую группу образуют органофильные элементы — V, Mo, Cr, отчасти также Ni и Co. В общем, они накапливаются не сильнее, чем в других черных сланцах; их содержание контролируется содержанием $C_{орг}$ и глинистого вещества. Вторую группу образуют рудные элементы — Cu, Zn, Pb и Ag, составляющие неповторимую специфику Купфершифера. При этом особо подчеркивается разновозрастность пирита и цветных металлов, которые замещают ранее образованный пирит-1 и карбонаты-1. Считают, что эти поздние процессы полиметальной минерализации были обусловлены проникновением металлоносных кислородных вод из красноцветов. На разных участках развития цехштейна состав этих вод существенно изменялся, поэтому менялась и рудная минерализация: «Ковеллин выделялся при воздействии относительно бедных медью растворов на пирит, халькопирит, борнит, сфалерит и галенит. При избытке Си сразу же образовывался халькозин или в качестве промежуточного продукта — ковеллин, который затем переходил в халькозин <...> В результате этого перемещения металлов оказывается, что распределение Си-оруденения больше уже не ог-

раничено медистыми сланцами; в зависимости от положения этого оруденения относительно фации красного рухляка⁵, оно наблюдается также в песчанике, медистых сланцах или известняке цехштейна» [8, с. 276—280].

Поскольку значительная часть оруденения все же локализована в самом пласте Купфершифер, то можно сказать, что черные сланцы реализовали свою *барьерную функцию* — но в сингенезе, а не в эпигенезе. При этом **особенно важна барьерная функция не столько самого органического вещества, сколько сингенетичных сульфидов в черных сланцах**. Ее значение прояснилось при исследовании изотопии сульфидной серы, в результате чего и были надежно установлены два генотипа сульфидов — сингенетичные пириты (с облегченной серой) и эпигенетические сульфиды полиметаллов, а также пирит-2 со значениями $\delta^{34}\text{S}$, близкими к метеоритному стандарту, или еще более тяжелыми — близкими к сульфату морской воды. Эти замечательные данные были получены на стратиформных месторождениях полиметаллов в Прибайкалье (Холоднинское месторождение) и Енисейском кряже (Линейное месторождение), а также на колчеданных месторождениях Большого Кавказа [41, с. 47—51].

Таково, например, *Катехское стратиформное колчеданно-полиметаллическое месторождение (Южный склон Большого Кавказа), которое размещается в верхнемегиканской подсвете верхнего аалена (т. е. J_2^1), сложенной глинистыми сланцами с редкими прослоями алевролитов и песчаников, а именно — в одной из конкрециеносных пачек мощностью до 65—70 м. Конкреции фосфатсодержащие карбонатные (Mg-сидеритовые и сидерит-доломитовые) и пиритовые. Полиметалльную минерализацию считают, однако, эпигенетической, а сингенетичные сульфиды выполняли роль геохимического барьера. В период формирования инверсионных поднятий на месте бывших подводных впадин, «в результате гидротермальной деятельности пиритовые тела (мезо- и мегаконкреции) обогащались рудными компонентами — Cu, Pb, Zn. Эпигенетическая полиметаллическая минерализация носит явно наложенный характер. Второму этапу отвечает также формирование прожилковых полиметаллических руд» [14, с. 297].*

К аналогичному выводу пришли исследователи, изучавшие другие стратиформные колчеданно-полиметаллические месторождения Кавказа: Филизчай, Кизилдере, Кацдаг, Курдул и другие в черносланцевой юрской толще. Здесь в явно эпигенетических рудах, локализация которых контролируется разрывными нарушениями (например, на месторождении Курдул-II), обнаружены выделения сингенетичного фрамбоидального пирита-1 — такого же, как и во вмещающих безрудных толщах. Д. А. Апостолов пишет: «Генезис колчеданно-медно-полиметаллических месторождений восточного сектора мегантиклинория Большого Кавказа рассматривается нами как гетерогенный процесс, складывавшийся из двух основных этапов — осадочно-диагенетического и последующего гидротермально-метасоматического. Источником металлов служили дифференциаты базальтовой магмы» [3, с. 303].

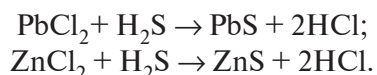
Может быть, еще более замечательным проявлением эпигенеза является *барьерная функция карбонатных пород*.

Как отмечает Г. А. Беленицкая, присутствие свободного H_2S «является общепланетарной специфической чертой карбонатных коллекторов галогенно-карбонатных комплексов» [9, с. 74]. Именно карбонатные толщи (в которых мало реакционно-способного Fe, способного связать H_2S) «представляют мощный резерв H_2S и, по существу, полностью контролируют распространение сероводородных геохимических барьеров» [9, с. 74]. Оказывается, существуют прямые улики формирования на таких сероводородных барьерах стратиформных сульфидных месторождений в эвапоритовых толщах, а именно — сохранение в породах на значительных площадях остатков сероводорода. По свидетельству Г. А. Беленицкой, это верхнеюрские толщи на юге Средней Азии, $\text{C}-\text{P}_1$ в Волго-Уральском регионе, $\text{V}-\text{E}_2$ в Восточной Сибири. Однако при метаморфизме эвапоритовых толщ не только остаточный сероводород может быть полностью утрачен, но и сами соляные породы могут исчезнуть, так что в разрезе остаются только карбонатные толщи, но в них **БЫЛ** сероводород. В качестве примеров таких стратиформных месторождений, локализованных в некогда сероводородных карбонатных толщах, Г. А. Беленицкая указывает «многие из стратиформных месторождений свинца, цинка, меди, ртути и т. д. как на территории СССР (Казахстан, Средняя Азия, Уральский регион, Восточная Сибирь и др.), так и за рубежом (Зап. Европа, Сев. Африка, Зап. Канада, США и др.)» [9, с. 75].

⁵ Rote Faulschlamm, по терминологии немецких геологов (Я. Ю.).

К этому списку мы бы добавили кремнистую (отнюдь не эвапоритовую!) черносланцевую толщу C_1V_{1+2} на Пай-Хое с жильным сфалеритовым и сульванитовым оруденением [52]. Породы этой толщи отчетливо пахнут сероводородом и на значительном удалении от гидротермальных жил, что не оставляет сомнений в том, что H_2S уже содержался в визейской толще, а не был привнесен в нее гидротермами [47].

Хотя и позже Г. А. Беленицкой (в 1985 г.), но вполне аналогичную идею выдвинул В. Э. Ковдерко. Он подчеркнул, что, несмотря на размещение стратиформных месторождений полиметаллов в карбонатных толщах, конкретная роль их в рудоотложении не определена, поскольку оруденение локализовано лишь в определенных слоях или горизонтах. По мнению В. Э. Ковдерко [19], в этих горизонтах карбонатные породы выступают как сероводородный или сульфидный геохимический барьер, на котором происходит осаждение сульфидов, например, по реакциям:



Реагируя с выделяющейся HCl , карбонатные породы растворялись и освобождали поровое пространство для отложения сульфидов, что одновременно вело и к повышению их проницаемости для гидротермальных растворов. Таким образом, исходным условием для локализации сульфидного оруденения является присутствие в карбонатной толще окклюдированного H_2S или иных реакционно-способных форм серы. Также и по мнению узбекских геологов, «промышленные руды Мир-Галимсайского месторождения сформировались путем взаимодействия хлоридных металлоносных растворов с карбонатными породами, содержащими аутигенный сероводород» [7, с. 115].

В свете этих представлений становится понятнее формирование таких стратиформных месторождений, как в O_3-S_1 на западном склоне Северного Урала, где свинцово-цинковые месторождения Шантым-Прилук и Сотчем-ель размещены в черных вторичных доломитах с сильным запахом сероводорода [45, 46]. В «нормальных» карбонатах выше и ниже по разрезу — никакого оруденения нет.

3. То, чего не знал никто: изотопные ГГ

Если об эпигенетических ГГ мы не знали в силу ограниченности нашего хоть и крупного, но все-таки региона, то существуют и такие ГГ, о которых и сейчас мало кто из геохимиков знает, зато очень хорошо знают стратиграфы-докембристы, которые придумали для процедуры использования таких ГГ красивое слово — *хемотратиграфия*⁶.

Я имею в виду *изотопные геохимические горизонты* — карбонатные толщи с сильно утяжеленным или сильно облегченным карбонатным углеродом. Наиболее известны два таких ГГ, оба докембрийских — один в карельском стратоне, возрастом около 2.1—2.2 млрд лет, и второй — над нижневендской ледниковой толщей (около 600 млн лет). Оба горизонта — глобальные и выявлены на всех континентах. Карельский отличается сверхтяжелым значением $\delta^{13}C_{карб}$, даже в среднем составляющим $+(8-9) \text{‰}$, а вендский, наоборот — сверхлегким, в среднем около -5‰ .

Обсуждение генезиса этих изотопных ГГ крайне увлекательно. Происхождение первого до сих пор представляется нам загадочным [44], хотя и было выдвинуто несколько плодотворных идей, например, А. А. Маракушевым [27] и В. А. Мележиком [58]. Толкование же изотопно-легких вендских «покровных карбонатов» (cap carbonates) поражает своей оригинальностью. Предполагают, что в период вендского глобального оледенения (Земля в виде «*snow ball*») поступавший на дно холодного океана глубинный метан не рассеивался, а постепенно накапливался: формировал твердофазные залежи газогидратов. А когда вследствие накопления в атмосфере замерзшей Земли эндогенного CO_2 (который не расходовался на выветривание континентов) возник парниковый эффект и Земля оттаяла — растаяли и газогидраты. Освобожденный метан окислился до $CO_2 \rightarrow HCO_3^-$, послужившего материалом для осаждения изотопно-легких хемотратигенных (в том числе глубоковод-

⁶ Весомый вклад в нарастающий год от года поток литературы по хемотратиграфии вносит русский геолог (бывший когда-то замдиректора Геологического ин-та Кольского научного центра) — Виктор Мележик, давно натурализовавшийся в Норвегии. Его блестящие статьи (Melezhik et al.) — в числе наиболее цитируемых в литературе по докембрию.

ных!) доломитов и известняков с уникальными текстурными особенностями — упомянутых *cap carbonates* [55, 56].

Хотя время для полноценного обобщения еще не пришло, уже сейчас можно утверждать следующее.

(а) Изотопных ГГ, конечно, не два, а гораздо больше; так, ниже вендских изотопно-легких карбонатов во многих разрезах фиксируется подледниковый горизонт изотопно-тяжелых карбонатов (например, [54]).

По свидетельству Б. Г. Покровского и др., основанному на соответствующей литературе, разрезы **верхнего неопротерозоя** (т. е. верхнего рифея + венда), в особенности в их нижневендской части, называемой **«криогением»** (750—600 млн лет) *отличаются «широчайшим развитием мощных карбонатных толщ, характеризующихся как ультравысокими (6...8 ‰, в отдельных районах до 10 ‰), так и ультранизкими (–8...–10 ‰, в исключительных случаях до –13 ‰) значениями $\delta^{13}\text{C}$. В одной из ранних работ по хеостратиграфии неопротерозоя [Knoll, Walter, 1992] было отмечено, что эти вариации, воспроизводящиеся с поразительным постоянством на разных континентах, вероятно, маркируют глобальные биосферные события и, следовательно, могут стать столь же эффективным инструментом межрегиональной корреляции, как и вариации $\delta^{18}\text{O}$ в морских четвертичных отложениях»* [31, с. 642].

Недавно появились новые изотопные данные, еще более усложняющие трактовку генезиса вендского изотопного ГГ. При изучении семи разрезов «покровных доломитов» (мощностью 1.7—4.5 м) в кровле тиллитов Nantuo (Южн. Китай) возрастом ~600 млн лет, была впервые установлена **изотопная фациальная зональность** — **облегчение изотопного состава $\text{C}_{\text{карб}}$ от шельфа в сторону пелагиали вендского океана** [59]: **карбонатная платформа, $\delta^{13}\text{C}_{\text{карб}}$ от –2.5 до –3.8 ‰ $\Rightarrow$ край шельфа + склон, $\delta^{13}\text{C}_{\text{карб}}$ от –2.8 до –5.2 ‰ $\Rightarrow$ бассейн, $\delta^{13}\text{C}_{\text{карб}}$ от –5.9 до –10.0 ‰.**

Канадско-китайский коллектив [59] объясняет обнаруженную ими зональность в духе актуализма — «биологической накачкой» глубинных вод легким углеродом в результате опускания сюда планктона из поверхностных слоев — по аналогии с явлением изотопной стратификации водного столба, наблюдаемой в современных зонах апвеллинга.

Однако, на наш взгляд, и газогидратная модель подходит ничуть не хуже. В мелких и неспокойных водах шельфа освобожденный при таянии газогидратов метан в значительной мере рассеивался, не успев окислиться и обогатить воды легким углеродом. Тогда как на глубине, **в условиях признаваемой всеми плотностной стратификации постгляциального океана** (вызванной стремительным подъемом уровня океана вследствие катастрофически-быстрой дегляциации и как следствие — мощного опреснения поверхностных слоев Океана) — газогидраты таяли медленнее, освобожденный метан подвергался более полному окислению и более обильно снабжал глубинные воды легким углеродом.

(б) Принимаемое обычно за константу значение изотопного состава органического углерода ($\delta^{13}\text{C}_{\text{орг}} = 25.0 \text{ ‰}$) **является таковым только в среднем**. В истории биосферы, в зависимости от содержания атмосферного CO_2 менялись и типы фотосинтеза, что порождало органическое вещество со значениями $\delta^{13}\text{C}_{\text{орг}}$, заметно уклоняющимися от среднего [16]. Например, меловые Океанские Аноксические События (ОАЕ), изъязвившие из атмосферы огромные массы CO_2 , генерировали черные сланцы с изотопно-утяжеленным $\text{C}_{\text{орг}}$. Дело в том, что если объемное содержание CO_2 в атмосфере падает ниже 500 ч/млн, то растения переходят от C_3 -типа фотосинтеза к C_4 -типу, в котором разделение изотопов ^{13}C и ^{12}C — более слабое. Этим и объясняют заметное изотопное утяжеление $\text{C}_{\text{орг}}$ в сеноман-туронских черных сланцах Атлантики — в среднем минус (22—23) ‰ [57]. **Это значит, что в стратисфере возможно присутствие ГГ с аномальными значениями не только карбонатного, но и органического углерода.**

4. Экзогенные или эндогенные «перестройки» как причина возникновения крупных геохимических горизонтов

Возникновение региональных и надрегиональных⁷ геохимических горизонтов (ГГ) может быть поставлено в связь с крупными тектоническими «перестройками» или рубежами — преобразованиями эндогенных режимов, происходящими через космически обусловленные интервалы времени, равные 75—80 млн лет. Результатом их является площадное преобразование типов седиментогене-

⁷ Разъяснение этих терминов будет дано в разделе 6.

за, магматизма и тектогенеза [35]. Согласно В. О. Соловьеву [35], в фанерозое такие рубежи фиксируются в позднем визе (по нашим данным по северу Урала — в серпуховском веке), поздней перми, келловее, туроне и миоцене. Менее уверенно такие рубежи выявляются в середине венда, конце кембрия, в конце силура и в среднем ордовике. Эти рубежи относительно кратковременны, а синхронные преобразования проявляются в разной форме.

Например, мощный пик скорости фосфатонакопления в верхнем мелу Средиземноморья (обусловивший формирование гигантских месторождений фосфоритов в Сев. Африке), когда скорость седиментации фосфора подскочила от ~50 мкмоль Р/см² за 1000 лет в альбе до ~1700 в кампане, объясняют глобальной причиной: повышением уровня океана и усилением циркумэкваториальной циркуляции в Тетисе [60].

Крупные черносланцевые эпохи в докембрии, как показал В. Е. Закруткин [15], были примерно синхроничны эпохам карбонатонакопления (рис. 2). По его мнению, общей причиной этих двух процессов было поступление в биосферу в эпохи глобальных диастрофизмов эндогенного СО₂, а именно ювенильного (вулканогенного) и возрожденного (метаморфогенного). Как полагает В. Е. Закруткин, избыток СО₂ поглощался живым веществом в фотосинтезе, что и создавало возможность карбонатонакопления: «Карбонатное осадконакопление в раннем докембрии стало возможным лишь после появления живых организмов с хорошо функционирующим фотосинтетическим аппаратом (например, синезеленые водоросли). В процессе фотосинтеза эти организмы утилизировали избыточную углекислоту из морской воды и тем самым создавали благоприятные кислотно-щелочные условия для садки карбонатов» [15, с. 418],

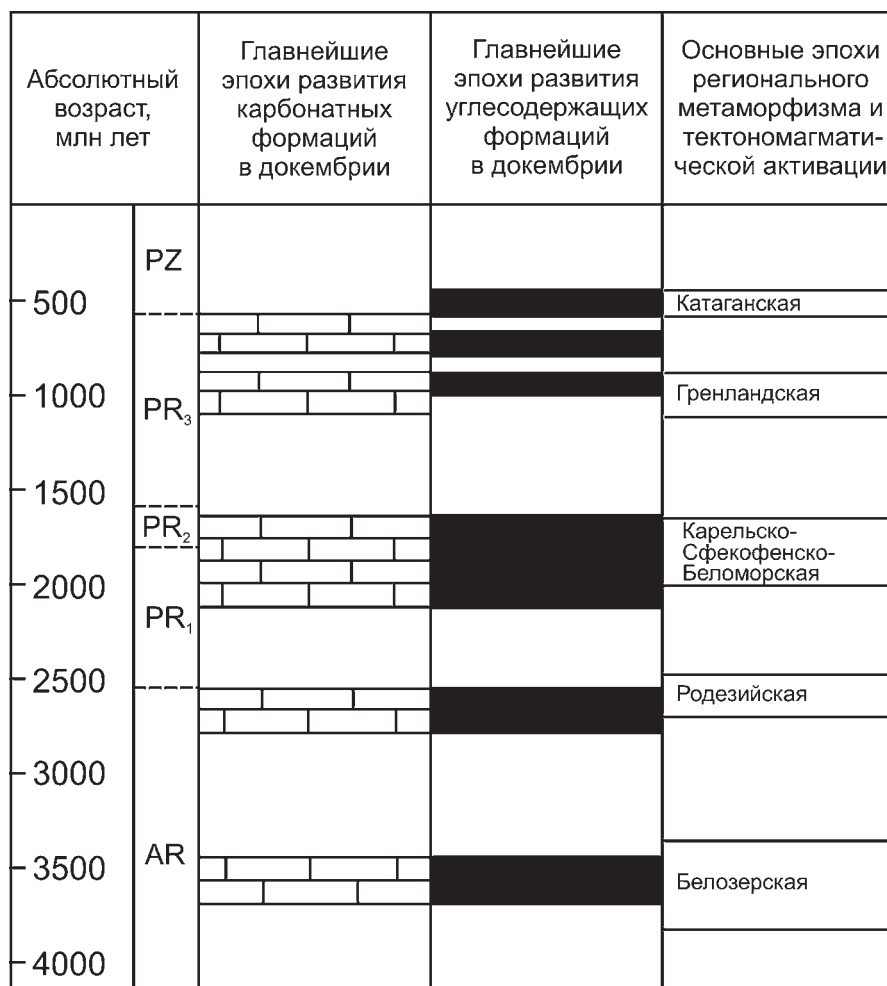


Рис. 2. Синхронность образования черносланцевых и карбонатных толщ в докембрии как результат глобальных диастрофизмов [15, с. 417]

5. Типизация геохимических горизонтов

Опираясь на собственные и литературные данные, попытаемся теперь построить генетическую типизацию геохимических горизонтов, соответствующую современному уровню знаний.

Как известно, генетическую типизацию можно строить на разных основаниях. Философы утверждают, что при одном делении основание типизации (классификации)⁸ не должно изменяться. Однако такой великий натуралист, как Вернадский, спокойно пренебрегал этим принципом и нередко использовал несколько разных оснований при выделении таксонов одного ранга⁹. Не является простым и излюбленным в геологии понятие «генезис» (происхождение). Как ясно показал В. Т. Фролов [37], в понятии «генезис горной породы» необходимо различать две стороны — механизм образования и источник материала. Поскольку геохимические горизонты (ГГ) состоят из одной или нескольких горных пород, то эти соображения полностью применимы и в отношении генезиса ГГ. По нашему опыту [50, с. 19], источник материала — как правило, признак более предпочтительный, нежели механизм образования, и главным образом потому, что первый признак обладает большей общностью.

Взяв в качестве основания источник данного химического элемента, накапливающегося в ГГ в надкларковых концентрациях, можно выделить шесть генотипов геохимических горизонтов. В процессе литогенеза данный генотип ГГ *приобретает модификации* в зависимости от фаций седиментогенеза и реже — от обстановок эпигенеза. Так появляются таксоны ГГ более низкого ранга — на уровне фаций седиментогенеза и/или эпигенеза. Трудно сказать, как их следует правильно называть: фациальные типы (по-видимому, — нехорошо?), фациальные классы или, может быть, просто — фациальные разновидности.

1. Терригенные ГГ. Источником химических элементов являются горные породы (или руды) континента. В сингенезе этот материал подвергается эрозии, перемещается в бассейн седиментации и затем захороняется в форме обломочных или аутигенных минералов. В эпигенезе терригенный материал мобилизуется и переоткачивается в теле ГГ. Наглядным примером образования терригенных ГГ являются *потоки рассеяния* рудного вещества, образующиеся при разрушении рудных месторождений.

С. В. Нечаев [29, 30] попытался конкретизировать источники рудных элементов (F, Ba, Pb, Zn) в области питания обломочным материалом фанерозойских седиментационных бассейнов на склонах Украинского щита (на западном краю Русской платформы). С этой целью он изучил около 300 мономинеральных фракций порообразующих минералов из кристаллических комплексов щита и пришел к выводу о том, что источником *фтора* могли быть апатиты, биотиты, амфиболы, *бария* — полевые шпаты и биотиты, *цинка* — пироксены, магнетиты, биотиты, амфиболы, гранаты, сульфиды железа, кордиериты, *свинца* — полевые шпаты и пироксены [29, с. 26—27]. Не исключая в качестве источника рудных элементов ореолы докембрийских рудных комплексов, все же основное значение украинский исследователь придает порообразующим минералам. Во всяком случае изучение кор выветривания по гранитоидам Украинского щита показало значительность масс выносимых в растворах рудных элементов: «*фтор и барий до 1.5 мг/см², свинец до 0.065 мг/см², цинк до 0.292 мг/см²*», что дает основание «*рассматривать корообразование как главнейший фактор вовлечения в миграцию этих элементов*» [29, с. 26—27].

Заметим, что понятие терригенного ГГ в некоторых случаях может оказаться в однозначном соответствии с понятием о **терригенно-минералогическом горизонте**, например, если выход тяжелой фракции достаточно высок для того, чтобы создать геохимическую специфику пород в некотором стратиграфическом интервале. По свидетельству О. С. Кочеткова, «*в геологической литературе терригенно-минералогическим горизонтом принято называть стратиграфический комплекс пород местного или регионального значения, характеризующийся определенным составом акцессорных кластогенных минералов*» [23, с. 87].

Так, на Тимане и п-ове Канин давно обнаружены *титаноносные горизонты* как в составе метаморфических сланцев рифейского фундамента, так и в осадочном чехле. Исследования показали (многочисленные работы Д. П. Сердюченко, В. А. Калюжного, А. С. Сушона, Н. Э. Гернгардт,

⁸ Термин *классификация* мы используем как синоним термина *типизация*.

⁹ Например, называя в 1931 г. девять «геохимических функций биосферы», он выделял наряду с «кислородной» функцией «газовую», а наряду с «концентрационной» — «кальциевую».

К. П. Янулова, Е. Д. Надеждиной, И. В. Швецовой, О. С. Кочеткова и др.), что минеральной формой титана являются в основном рутиловый (реже анатазовый) лейкоксен и в меньшей степени — ильменит (сфен характерен только для горизонтов с примесью базитовой пирокластики) [23, с. 24]. В частности, кварцевые песчаники пижемской свиты D₂ на Ср. Тимане даже в среднем содержат от 2.20 до 8.9 % TiO₂ [50, с. 26]. Всего же в отложениях S-D на п-ове Канин и на Сев. и Ср. Тимане О. С. Кочетков [23] выделил по тяжелым акцессорным минералам четыре терригенно-минералогических подпровинции (Канинскую, Северо-Тиманскую, Цилемскую и Печоро-Пижемскую), а в их составе — **13 терригенно-минералогических горизонтов мощностью от 10 до 400 м.**

2. Талассогенные ГГ. Источником химических элементов являются горные породы (или руды) океанического дна. Как блестяще показано В. В. Масленниковым на уральском материале, горные породы или руды дна (например, титаноносные базальты или сульфидные постройки-«курильщики») эродируются, диспергированный материал разносится течениями и захороняется в осадках [26].

3. Гидрогенные ГГ. Непосредственным источником химических элементов является раствор (притом что источник питания самого раствора может быть различным). Самым очевидным примером таких ГГ являются горизонты эвапоритов — сульфатных и хлоридных (реже нитратных или боратных) солей, а также горизонты вторичных карбонатов. Среди гидрогенных ГГ много эпигенетических — их доля здесь гораздо более значительная, чем среди других генотипов. В частности, большой популярностью пользуется идея *катагенетических* ГГ, порожденных элизионным или рассольным катагенезом.

В **элизионных системах**, в которых катагенез вызывает отжатие соленых талассогенных и петрогенно-талассогенных растворов (термины А. А. Махнача), источником рудных элементов служат главным образом глинистые толщи: «*В ходе катагенеза глинистого вещества из него эмигрируют Cu, Ni, V, Co, Pb, Fe, Mn, Mg, Mo, P, Ge...*» [28, с. 274]. К этому добавляются перекристаллизация и термогидролиз карбонатного вещества (мобилизация Fe, Mn, Sr) и мобилизация элементов-примесей из концентрированного и рассеянного ОВ в процессе его углефикации, а также внутрислойное растворение кластического материала обломочных пород, в том числе их акцессорных тяжелых минералов. «*В результате названных процессов в элизионных системах образуются растворы, содержащие высокие и повышенные концентрации ряда химических элементов. При перемещении этих растворов в зоны геохимических барьеров возможно образование стратиформных месторождений сульфидов свинца, цинка, меди, железа и других металлов, а также сидерита, магнезита, родохрозита, волконскоита <...>*» [28, с. 274—275].

Идея о том, что **рассольный катагенез** может быть фактором стратиформного рудогенеза, высказывалась давно. По свидетельству А. А. Махнача, обобщившего литературу на конец 1980-х гг. [28, с. 275—276], рассольный характер рудообразующих растворов установлен, в частности, при изучении газово-жидких вакуолей в сфалерите Pb-Zn оруденения в карбонатном девоне на юге Бельгии. Рассолам приписывают формирование Pb-Zn-минерализации в среднем девоне Канады (месторождение Пайн-Пойнт); с рассолами связывают формирование эпигенетических залежей целестина и образование месторождений самородной серы. В дальнейшем полное развитие концепция рассольно-катагенетического рудогенеза получила в монографии Б. А. Лебедева [25].

4. Вулканогенные ГГ. Источником химических элементов является вулканическое извержение в форме лавы, пепла-пирокластики, вулканических эксгаляций¹⁰ и порожденных ими гидротерм. Эти четыре разновидности источников создают и соответствующие разновидности ГГ, но несомненно, что самыми распространенными в стратифере являются ГГ пепловой природы, которые могут быть региональными и даже надрегиональными.

5. Биогенные ГГ. Источником химических элементов является захороненное в породе *биогенное* органическое (или неорганическое) вещество — ОВ (или НОВ). Таковы пласты углей, черных сланцев (углеродистые биогенные ГГ), диатомитов (кремнистые биогенные ГГ), писчего мела (карбонатные биогенные ГГ), ракушнякавых фосфоритов (фосфатные биогенные ГГ) и т. д. Итак, эти ГГ представлены породами-биолитами (которые по этой причине часто бывают *биоморфными*). Ясно,

¹⁰ Заметим, что, согласно В. Е. Попову, термин «эксгаляция» применительно к вулканогенно-осадочным месторождениям не должен трактоваться слишком расширительно; под ним следует понимать только газовую фазу, «что резко ограничивает понятие об эксгаляционно-осадочных рудных телах, образование которых трудно, а иногда и невозможно представить себе в субмаринных условиях. Эксгаляции непосредственно связаны с фумарольной деятельностью (вулканическими дымами, от латинского *fuma* — дым)» [32, с. 23—24].

что такие ГГ генетически тесно связаны с гидрогенными ГГ (что особенно очевидно для фосфатных или карбонатных ГГ). Помимо биоморфности часто встречающейся особенностью этого генотипа является концентрация химического элемента не столько в самом ОВ, сколько в продуктах его трансформации (например, накопление элементов-сульфофилов не в ОВ углей или черных сланцев, а в их прямых дериватах — диагенетических сульфидах).

Как видно на схеме (рис. 3), перечисленные генотипы ГГ имеют предметно-логические связи — перекрытия. Так, вполне естественно, что поскольку биос приспосабливается к абиотическим условиям среды, наибольшее число таких связей-перекрытий имеют именно биогенные ГГ. Например, вулканогенный ГГ очень часто сочетается с биогенным — вследствие того, что само формирование черных сланцев могло стимулироваться вулканическими пеплопадами или эксгаляциями [49].

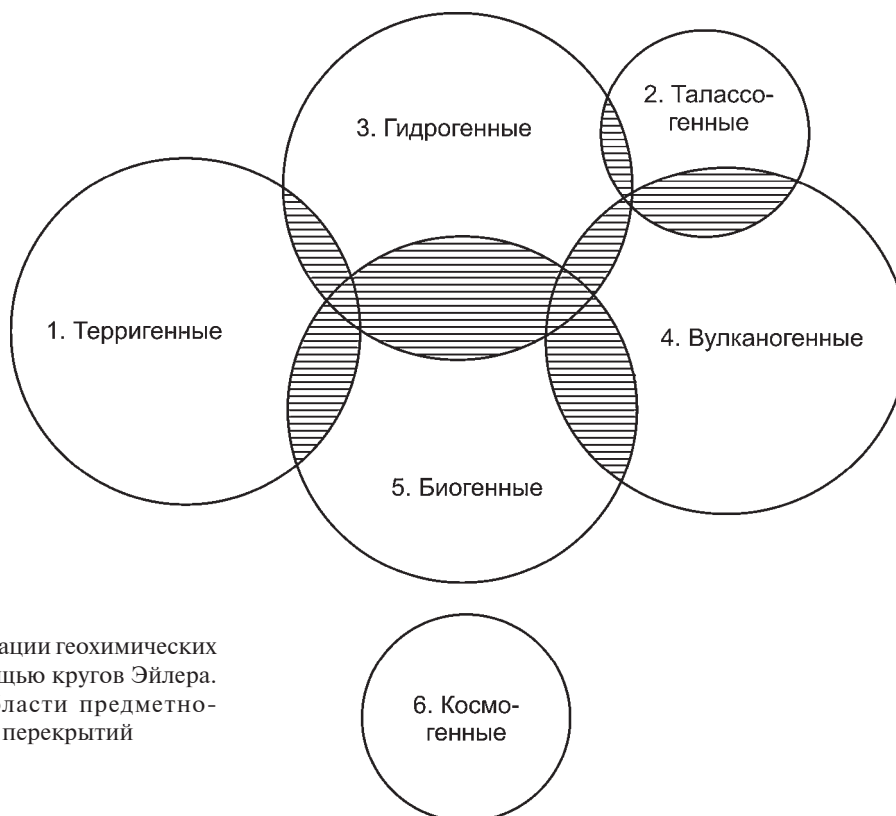


Рис. 3. Схема типизации геохимических горизонтов с помощью кругов Эйлера. *Заштрихованы* области предметно-логических перекрытий

6. Космогенные ГГ. Источником химических элементов является падающее на Землю из космоса вещество каменных и железных метеоритов. Самым наглядным примером таких ГГ являются иридиевые горизонты, обнаруженные на границе некоторых геологических систем и периодов. Характерными элементами-индикаторами таких ГГ являются Ni и Ir, а из изотопов — ^3He и некоторые другие (такие, как ^{15}N , ^7Be).

6. Структурно-тектонический принцип ранжирования геохимических горизонтов

Некоторые геохимические горизонты протягиваются на десятки, сотни и даже тысячи километров, другие развиты только локально. Очевидно, что возникает необходимость в каком-то ранжировании ГГ по их размерам — протяженности или площади. Выше мы уже видели, как отечественные геологи независимо друг от друга выделяли по существу одинаковые ранги ГГ — например локальные, региональные и реже другие. Однако такое ранжирование ГГ требует более строгого подхода.

За основу ранжирования целесообразно принять геолого-структурное районирование, общепринятой единицей которого является *структурно-формационная зона*. Такой подход был реализован нами при обнаружении и последующей типизации ГГ на обширной территории севера Урала и Пай-Хоя, где расположены выделенные в 1944 г. выдающимся геологом К. Г. Войновским-Кригером

[12] две таких зоны — «карбонатная» Елецкая (Бельско-Елецкая в структуре Большого Урала) и «сланцевая» Лемвинская (Сакмаро-Лемвинская в той же структуре). В первой преобладают карбонатные и терригенные формации, образовавшиеся, как это было позднее показано В. Н. Пучковым [33], на краю шельфа, а во второй — глинисто- и кремнисто-сланцевые формации, образовавшиеся на континентальном склоне и подножии по западному краю Уральского палеоокеана.

Геологи ВСЕГЕИ при обобщении огромных материалов также всегда использовали структурно-формационные зоны как основную классификационную ячейку. Это, например, ярко показано в замечательной книге «История развития и минералогения чехла Русской платформы» [18], в которой коллективу под руководством Ю. Г. Старицкого удалось собрать и компактно обобщить колоссальный минералого-геохимический материал именно потому, что за основу районирования территории платформы на семи геоисторических этапах её развития были взяты структурно-формационные зоны (СФЗ) — интегральное выражение комплекса фаций (т. е. *фациальных обстановок*).

Исходя из сказанного, можно ранжировать ГГ, разделив их на четыре уровня: локальные, региональные, надрегиональные и глобальные.

1. Локальные ГГ развиты только в пределах одной СФЗ и обычно не на всей площади её распространения (если сама СФЗ достаточно крупная). К числу локальных чаще всего относятся терригенные ГГ, связанные с эрозией рудных месторождений. Известно, что ореолы рассеяния не распространяются на большое расстояние от рудных тел и быстро разубоживаются. Локальными часто бывают ГГ, образовавшиеся при размыве кор выветривания: их материал переотлагается чаще всего в соседних депрессиях на суше или в наиболее мелководных зонах близлежащих бассейнов седиментации. Локальными являются и вулканогенные ГГ, которые представлены лавовыми потоками, чья площадь, как правило, гораздо меньше, чем площадь пластов осадочных пород.

2. Региональные ГГ развиты на всей площади данной СФЗ. Это, по-видимому, самый распространенный тип геохимических горизонтов. Он особенно характерен для СФЗ, вся территория которых находилась в одной климатической зоне (терригенные или гидрогенные ГГ). Например, такими ГГ могут быть аридные эвапоритовые формации, иногда занимающие огромные площади древних платформ. Региональными ГГ часто являются и угленосные формации, локализованные в зонах гумидного климата. Если в пределах данной СФЗ был проявлен вулканизм, а в соседних СФЗ его не было, то вулканогенные (пепловые и в особенности эксгальвативные) ГГ будут чаще всего ограничены в своем распространении территорией этой СФЗ и квалифицироваться как региональные.

3. Надрегиональные ГГ распространяются на две или большее число СФЗ. Чаще всего такими горизонтами бывают, конечно, вулканогенные. Например, фторные ГГ в C_1 и C_2 развиты на огромной территории не только Русской платформы, но и ее Уральского обрамления. Но есть и впечатляющие примеры терригенных ГГ этого ранга. Так, на территории Западной Сибири находится грандиозный Fe-ГГ мел-палеогенового возраста. В его пределах располагается бассейн осадочных железных руд с запасами во многие миллиарды тонн, порожденный размывом железистых кор гумидного выветривания на огромной площади. Ранневизейский гидролизатный ГГ (Al, Fe, Ti, Th, Sc) также занимает чуть ли не всю площадь Восточно-Европейской платформы. Таких примеров немало.

4. Глобальные ГГ захватывают территории крупнейших структурных единиц в разных местах земного шара, прослеживаясь как на платформах, так и в складчатых зонах. Они либо порождаются глобальным вулканизмом определенного состава, что, например, имело место в архее (коматииты) и раннем протерозое (акиткании — кислые эффузивы [34]), или имеют космогенную природу (ГГ, обогащенные Ni, Ir и другими элементами-сидерофилами), либо обусловлены иными причинами, далеко не всегда разгаданными (допустим, резкими колебаниями содержания O_2 или CO_2 в атмосфере). Например, глобальную природу имеет верхневендско-раннекембрийский фосфатоносный горизонт, обнаруженный на всех континентах [17], но никто не знает, как он образовался.

На «геохронологической» кривой величины $\delta^{13}C_{\text{карб}}$ фиксируется довольно заметный минимум в позднем палеоцене—раннем эоцене. Считают, что это можно связывать с таким глобальным событием, как **Гималайская коллизия**. В это время произошли «эксгумация» и окисление огромных масс $C_{\text{орг}}$ в осадочных породах, в результате атмосферный резервуар CO_2 увеличился и обогатился

легким изотопом ^{12}C , что привело, во-первых, к резкому потеплению (вследствие парникового эффекта) и, во-вторых, к последующему облегчению карбонатного углерода [53].

Выводы

1. Разработка концепции геохимических горизонтов стратисферы — вероятно, самое значительное из того, что нам удалось сделать в области геохимии осадочных пород за 40 лет работы в регионе Северного Урала и Пай-Хоя [42]. Геохимические горизонты — это сравнительно узкие стратиграфические интервалы осадочной оболочки, существенно обогащенные каким-либо химическим элементом (или их группами) по сравнению с кларковым уровнем. Одной из их разновидностей являются изотопные геохимические горизонты (маркеры в *хемостратиграфии*), аномально обогащенные каким-либо изотопом (например, карбонатные геохимические горизонты обогащены либо изотопом $^{12}\text{C}_{\text{карб}}$, либо изотопом $^{13}\text{C}_{\text{карб}}$).

2. По отношению к вмещающим толщам геохимические горизонты могут быть как син-, так и эпигенетическими. При этом очень часто процессы эпигенеза маскируют первично-сингенетическую природу геохимического горизонта, а среди подлинно эпигенетических — важное место принадлежит катагенетическим геохимическим горизонтам.

3. По источнику рудогенного вещества можно выделить шесть генотипов геохимических горизонтов: терригенные, талассогенные, вулканогенные, гидрогенные, биогенные и космогенные. Первые пять генотипов часто проявляются не в чистом виде, а попарно; например черносланцевый (биогенный) геохимический горизонт может одновременно быть и вулканогенным.

4. По площадному распространению геохимические горизонты могут быть глобальными, надрегиональными, региональными и локальными. В основу такого ранжирования, по примеру геологов ВСЕГЕИ [18], целесообразно положить структурно-тектонический принцип — соотнесение геохимического горизонта с определенными структурно-тектоническими зонами земной коры.

5. Факторами, порождавшими образование крупных геохимических горизонтов, были соответствующие крупные геоисторические события — «перестройки» эндогенного или экзогенного режимов. Таковыми могли быть сильный и даже глобальный вулканизм (вулканогенные горизонты), образование мощных кор выветривания на огромных площадях континентов (терригенные горизонты), массовое формирование углеродистых осадков (биогенные горизонты), глобальные импактные события (космогенные горизонты) и т. д.

6. Концепция геохимических горизонтов имеет важное теоретическое значение, ибо является обобщением всех более частных концепций, которые формулировались в терминах «стратиформных месторождений», «рудоносных фаций», «рудоносных горизонтов» и т. п. **Данное качество концепции — следствие фундаментальной природы самой геохимии**, ибо такие литогенетические факторы, как характер осадочной формации или фациальная природа толщ, не являются причиной образования геохимического горизонта, а лишь модулируют его конкретное проявление (например, определяют фациальную зональность стратиформного оруденения).

7. Совершенно очевидно и прикладное значение концепции. Установив локализацию в разрезе, распространение на площади и элементное выражение данного геохимического горизонта, можно осмысленно строить стратегию прогноза стратиформных рудных месторождений. Во всяком случае выявление геохимических горизонтов путем массового геохимического опробования [46] представляется нам обязательной *первой стадией регионального прогнозирования*. И лишь на последующих стадиях *локального прогнозирования* потребуются подключать к рассмотрению фациальные, литологические и структурно-тектонические факторы контроля оруденения.

Литература

1. Акульшина Е. П. Цикличное изменение состава глинистого вещества в палеозое Сибирской платформы // Основные проблемы литологии Сибири: Сб. науч. тр. Новосибирск: СНИИГГиМС, 1982. С. 15—20. 2. Алексеенко В. А. Основные особенности первичных региональных геохимических ореолов групп стратифицированных месторождений свинца и цинка // Роль эндогенных и экзогенных факторов в формировании стратиформных руд и околорудных изменений: Тез. докл. Всесоюз. совещ. «Литогенез и рудообразование». Ч. II. М.: ГИН АН СССР, 1986. С. 35—37. 3. Апостолов Д. А. Генетические особенности колчеданных месторождений Азербайджана и Дагестана // Условия образования и закономерности размещения страти-

формных месторождений цветных, редких и благородных металлов: Тез. докл. Ч. 1. Фрунзе: Фрунз. политех. ин-т, 1985. С. 302—303. **4. Асаналиев У.** Закономерности размещения стратиформных месторождений Тянь-Шаня. Фрунзе: Илим, 1984, 288 с. **5. Бгатов В. И., Козлов Г. В., Марков Е. П.** Рудная специализация пород позднего докембрия и раннего палеозоя Сибирской платформы // Основные проблемы литологии Сибири: Сб. науч. тр. Новосибирск: СНИИГГиМС, 1982. С. 57—69. **6. Бадалов С. Т.** Геохимические основы металлогенических исследований // Геохимические критерии прогнозной оценки оруденения: Сб. науч. тр. Новосибирск: Наука, 1990. С. 4—9. **7. Баймухамедов Х. Н., Бедина Р. М.** Геологические условия размещения барит-полиметаллического оруденения Миргалымсайского месторождения // I Всесоюз. конф. «Условия образования и закономерности размещения стратиформных месторождений цветных, редких и благородных металлов»: Тез. докл. Фрунзе: Фрунз. политех. ин-т, 1985. С. 115—116. **8. Бауман Л., Тишендорф Г.** Введение в металлогению — минерагению. М.: Мир, 1979, 372 с. **9. Беленицкая Г. А.** Сероводородные комплексы осадочного чехла и их роль в локализации сульфидного оруденения // Рудоконтролирующие факторы и условия образования месторождений редких и цветных металлов в осадочных породах: Тез. докл. М.: ВИМС, 1979. С. 74—76. **10. Будников В. И., Жабин В. В., Родин Р. С.** Периодичность формирования бокситоносных формаций позднего докембрия и фанерозоя Сибири // Основные проблемы литологии Сибири: Сб. науч. тр. Новосибирск: СНИИГГиМС, 1982. С. 39—49. **11. Богданов Ю. А., Кутырев Э. И., Феоктистов В. П.** Особенности литолого-фациального и палеогеографического анализа при изучении медистых отложений пестроцветных формаций // Палеогеографические и литолого-фациальные исследования в СССР. Л., 1969. С. 58—59. **12. Войновский-Кригер К. Г.** Два комплекса палеозоя на западном склоне Полярного Урала // Сов. геол., 1945. № 6. С. 27—45. **13. Геохимия древних толщ Севера Урала** / Отв. ред. и авт. вступ. статьи акад. Н. П. Юшкин / ред.-сост. Я. Э. Юдович и М. П. Кетрис. Сыктывкар: Геопринт, 2002. 333 с. **14. Гурешидзе Т. М.** Условия образования Катехского колчеданно-полиметаллического месторождения (Южный склон Большого Кавказа) // I Всесоюз. конф. «Условия образования и закономерности размещения стратиформных месторождений цветных, редких и благородных металлов»: Тез. докл. Ч. 1. Фрунзе: Фрунз. политех. ин-т, 1985. С. 296—297. **15. Закруткин В. Е.** О глобальных эпохах карбонатного осадконакопления в докембрии // Докл. АН СССР, 1980. Т. 252, № 2. С. 415—418. **16. Иевлев А. А.** Фракционирование изотопов углерода в живой клетке и этапы биологической эволюции // Журнал общ. биологии, 1986. Т. 47, № 5. С. 601—613. **17. Ильин А. В., Волков Р. И.** Фосфатоносные бассейны и эпохи фосфатонакопления // Морская геология, седиментология, осадочная петрография и геология океана. Л., 1980. С. 108—115. **18. История развития и минерагения чехла Русской платформы.** Л.: Недра, 1981. 224 с. (Тр. ВСЕГЕИ. Нов. сер. Т. 308). **19. Ковдерко В. Э.** Роль карбонатного материала в формировании стратиформных месторождений свинца и цинка // I Всесоюз. конф. «Условия образования и закономерности размещения стратиформных месторождений цветных, редких и благородных металлов»: Тез. докл. Фрунзе: Фрунз. политех. ин-т, 1985. С. 90—91. **20. Кокин А. В.** Геохимические аспекты стратиформного золотого оруденения в Юго-Восточной Якутии // Условия образования и закономерности размещения стратиформных месторождений цветных, редких и благородных металлов: Тез. докл. Ч. 1. Фрунзе: Фрунз. политех. ин-т, 1985. С. 354—356. **21. Кокин А. В.** Эволюция источников металлов при формировании эндогенных рудных месторождений: Автореф. дис... докт. г.-м. наук. Новосибирск: ИГГ СО АН СССР, 1990. 33 с. **22. Корытов Ф. Я.** Стереогеохимия фтора в металлогеническом анализе // Геохимические критерии прогнозной оценки оруденения: Сб. науч. тр. Новосибирск: Наука, 1990. С. 150—153. **23. Кочетков О. С.** Акцессорные минералы в древних толщах Тимана и Канина. Л.: Наука, 1967. 121 с. **24. Кренделев Ф. П., Бакун Н. Н., Володин Р. Н.** Медистые песчаники Удокана. М.: Наука, 1983. 247 с. **25. Лебедев Б. А.** Геохимия эпигенетических процессов в осадочных бассейнах. Л.: Недра, 1992. 239 с. **26. Масленников В. В.** Седиментогенез, гальмиролиз и экология колчеданоносных палеогидротермальных полей (на примере Южного Урала). Миасс: Геотур, 1999. 348 с. **27. Маракушев А. А., Маракушев С. А.** Факторы образования изотопных аномалий углерода в осадочных породах // Вестник Ин-та геологии Коми НЦ УрО РАН, 2006, № 7(139). С. 2—4. **28. Махнач А. А.** Катагенез и подземные воды. Минск: Наука и техника, 1989, 335 с. **29. Нечаев С. В.** Флюорито-барито-сульфидная формация запада Русской платформы. Киев: Ин-т геохим. и физ. минералов, 1974. 55 с. (Препринт ИГФМ). **30. Нечаев С. В.** Геолого-геохимическая природа оруденения в осадочном чехле западной части Восточно-Европейской платформы. Киев: Наукова думка, 1978. 192 с. **31. Покровский Б. Г., Мележик В. А., Буякайте И. И.** Изотопный состав С, О, Sg и S в позднедокембрийских отложениях Патомского комплекса, Центральная Сибирь. Сообщение 2. Природа карбонатов с ультранизкими и ультравысокими значениями $d^{13}C$ // Литол. и полез. ископаемые, 2006, № 6. С. 642—654. **32. Попов В. Е.** Генезис вулканогенно-осадочных месторождений и их прогнозная оценка. Л.: Недра, 1991. 287 с. **33. Пучков В. Н.** Батильные комплексы пассивных окраин геосинклинальных областей. М.: Наука, 1979. 260 с. **34. Салон Л. И.** Геологическое развитие Земли в докембрии. Л.: Недра, 1982. 343 с. **35. Соловьев В. О.** Историко-геологические перестройки (рубежи) в фанерозойском развитии земной коры // Идея развития в геологии: Вещественные и структурные аспекты. Новосибирск, 1990. С. 174—182. **36. Таранова А. Н.** Некоторые особенности стратиформных месторождений Каратау // Роль эндогенных и экзогенных факторов в формировании стратиформных руд и околорудных изменений: Тез. докл. Всесоюз. совещ. «Литогенез и рудообразование». Ч. II. М.: ГИН АН СССР, 1986. С. 31—33. **37. Фролов В. Т.**

Литология. Кн. 1: Уч. пособие. М.: Изд-во МГУ, 1992. 336 с. **38.** Шатский Н. С. Избранные труды. Т. 3. М.: Наука, 1965. 348 с. **39.** Шнора Л. Д., Месицкий Л. Ю. Миоценовые медистые песчаники Северной Ферганы // I Всесоюз. конф. «Условия образования и закономерности размещения стратиформных месторождений цветных, редких и благородных металлов»: Тез. докл. Фрунзе: Фрунз. политех. ин-т, 1985. С. 220—222. **40.** Юдович Я. Э. Генетика МФК в переходном возрасте, Или я не знал, что это так называется // Вестник Ин-та геологии Коми НЦ УрО РАН, 2002. № 3 (87). С. 5—9. **41.** Юдович Я. Э. Геохимические функции черных сланцев в эпигенетическом рудообразовании. Сыктывкар: Геонаука, 1991. 75 с. **42.** Юдович Я. Э. Геохимия осадочных пород в Сыктывкарском Институте геологии: 40 лет работы (1967—2007). Основные результаты и библиография. Сыктывкар: Геопринт, 2007. 84 с. **43.** Юдович Я. Э. Геохимические горизонты в палеозое Севера Урала и Пай-Хоя // 27-й Междунар. геол. конгр. Тез. докл., М., 1984. Т. 9, ч. 2. С. 195. **44.** Юдович Я. Э. Карельский изотопный феномен: неразгаданная тайна // Вестник Ин-та геологии Коми НЦ УрО РАН, 2006. № 2 (134). С. 9—12. **45.** Юдович Я. Э. Почему силурийские доломиты на Илыче пахнут сероводородом? // Вестник Ин-та геологии Коми НЦ УрО РАН, 2005. № 12 (132). С. 11—13. **46.** Юдович Я. Э. Региональная геохимия осадочных толщ. Л.: Наука, 1981. 276 с. **47.** Юдович Я. Э., Беляев А. А., Кетрис М. П. Геохимия и рудогенез черносланцевых формаций Пай-Хоя. СПб: Наука, 1998. 366 с. **48.** Юдович Я. Э., Иванова Т. И., Чермных В. А. К геохимии фтора в карбонатных породах (на примере толщи карбона западного склона Северного Урала) // Литол. и полезн. ископаемые, 1975, № 4. С. 91—99. **49.** Юдович Я. Э., Кетрис М. П. Геохимия черных сланцев. Л.: Наука, 1988. 272 с. **50.** Юдович Я. Э., Кетрис М. П. Основы литохимии. СПб: Наука, 2000. 479 с. **51.** Юдович Я. Э., Шишкин М. А., Лютиков Н. В. и др. Геохимия и рудогенез черных сланцев Лемвинской зоны Севера Урала. Сыктывкар: Пролог, 1998. 340 с. **52.** Юшкин Н. П. Опыт среднемасштабной топоминералогии. Пайхойско-Южноновоземельская минералогическая провинция. Л.: Наука, 1980. 376 с. **53.** Beck R. A., Burbank D. W., Sercombe W. et al. Organic carbon exhumation and global warming during the early Himalayan collision // Geology, 1995. Vol. 23, № 5. P. 387—390. **54.** Fairchild I. J., Spiro B. Petrological and isotopic implications of some contrasting Late Precambrian carbonates, NE Spitsbergen // Sedimentology, 1987. Vol. 34, № 6. P. 973—989. **55.** Jiang G., Kennedy M. J., Christie-Blick N. Stable isotopic evidence for methane seeps in Neoproterozoic postglacial cap carbonates // Nature, 2003. Vol. 426, № 6968. P. 822—826. **56.** Kennedy M. J., Christie-Blick N., Sohl L. E. Are Proterozoic cap carbonate and isotopic excursions a record of gas hydrate destabilization following Earth's coldest intervals? // Geology, 2001. Vol. 29, P. 443—446. **57.** Kuypers M. M. M., Pancost R. D., Damsté J. S. S. A large and abrupt fall in atmospheric CO₂ concentration during Cretaceous times // Nature, 1999. Vol. 399, № 6734. P. 342—345. **58.** Melezhik V. A., Fallick A. E., Pokrovsky B. G. Enigmatic nature of thick carbonates depleted in ¹³C beyond the canonical mantle value: The challenges to our understanding of the terrestrial carbon cycle // Precamb. Res., 2005. Vol. 137. P. 131—165. **59.** Shen Y., Zhang T., Chu X. C-isotopic stratification in a Neoproterozoic postglacial ocean // Precamb. res., 2005. Vol. 137, № 3—4. P. 243—251. **60.** Soudry D., Segal I., Nathan Y. et al. ⁴⁴Ca/⁴²Ca and ¹⁴³Nd/¹⁴⁴Nd isotope variations in Cretaceous-Eocene Tethian francolites and their bearing on phosphogenesis in the southern Tethys // Geology, 2004. Vol. 32, № 5. P. 389—392.

НОЧНАЯ РТУТЬ НАВОДИТ ГРУСТЬ.

УДИВИТЕЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ЯПОНСКИХ ГЕОХИМИКОВ

Как уже было кем-то замечено, уровень японской тонкой технологии настолько превосходит среднемировой, что японцы представляются нам какими-то инопланетянами... Аналогичное чувство иногда возникает и у меня — при чтении некоторых японских работ по геохимии. Свежим примером является выполненный геохимиками из университета г. Кагошима, что на юге о-ва Кюсю, трехлетний мониторинг флуктуаций содержаний атмосферной ртути — с июля 1999 по март 2002 г. [Tomiyasu et. al., 2006].

«Актуальность» такого исследования для обитателей г. Кагошима очевидна, ибо город расположен всего в 11 км к западу от действующего вулкана Сакураджима, отделенный от него только узким проливом. Хотя априори не вызывает сомнений, что фумаролы вулкана выбрасывают ртуть в атмосферу, это нуждается в количественном обосновании. Конечно, лучше всего было бы поставить домик в кратере, посадить туда студента-камикадзе, выставить приборы и мониторить три года... Поскольку желающих для такого мониторинга почему-то не нашлось, японцы проводили безопасный пробоотбор на территории университета, прокачивая воздух через коллектор с пористым золоченым сорбентом (с последующей десорбцией и атомно-абсорбционным определением Hg) на двух уровнях — 3 м и 12 м над землей, получая соответственно концентрации, обозначенные как [Hg(3 м)] и [Hg(12 м)], в нг Hg/м³.

Однако при таком пробоотборе возможные добавки вулканогенной ртути становятся уже вполне соизмеримыми с величинами атмосферного фона ртути. Это бы их не смутило, поскольку предел атомно-абсорбционного определения концентраций ртути в 500 раз ниже фона и составляет 0.01 нг/м³. Но дело чрезвычайно осложняется тем, что и сам атмосферный фон подвержен сильным флуктуациям в зависимости от ряда факторов! Таким образом, задача определения вулканогенной добавки ртути неожиданно превратилась в задачу выявления всех факторов флуктуации атмосферного фона Hg.

Проведенное на запредельном методическом уровне исследование показало, что таких факторов как минимум четыре (причем первые три можно свести к одному).

1. **Фактор температуры**, оказавшийся главным. По данным трехлетнего мониторинга (по 6 месяцев ежегодно), давшего в итоге 587 замеров величины [Hg(12 м)] в нг/м³, обнаружилась четкая зависимость концентрации атмосферной ртути от максимальной дневной температуры T (с коэф. корреляции 0.80) в форме линейного уравнения регрессии:

$$\ln [\text{Hg}(12 \text{ м})], \text{ нг/м}^3 = -5.8 T^{-1}/10^{-3}\text{K}^{-1} + 21.0.$$

Уравнение отражает тот очевидный факт, что в теплые сезоны года концентрация атмосферной ртути (присутствующей в форме паров Hg⁰) существенно выше, чем в холодные. Например, из приведенных таблиц и графиков видно, что в июле 2000 г. величина [Hg(12 м)] составляла в среднем около 30 нг/м³, а в ноябре — не больше 12—13 нг/м³. При этом математический изоморфизм данного уравнения регрессии с уравнением Клапейрона-Клаузиуса (связывающим давление газа с его температурой) показывает, что концентрация паров атмосферной ртути определяется ее испарением с поверхности Земли.

Однако японские ученые не удовлетворились таким общим выводом и проверили его путем сравнения величин [Hg(3 м)] и [Hg(12 м)] — днем и ночью — см. таблицу.

Сравнение концентраций атмосферной ртути (нг Hg/м³), полученных путем трехдневных мониторингов (через каждые 6 часов) на протяжении шести месяцев 2001 г.

Составлено по данным Т. Томиясу и др., 2006 г. [Tomiyasu et al., 2006]

Время суток	Высота пробоотбора 3 м = [Hg(3 м)]	Высота пробоотбора 12 м = [Hg(12 м)]
День	5.96 ± 3.47 (1.65—17.9)	4.74 ± 3.61 (1.24—29.4)
Ночь	4.20 ± 2.33 (1.50—12.8)	4.50 ± 2.58 (1.38—14.8)

Оказалось, что:

- (а) днем на высоте 3 м концентрация ртути заметно выше, чем на высоте 12 м, тогда как ночью соотношение скорее обратное;
- (б) на высоте 3 м концентрация ртути днем заметно выше, чем ночью;
- (в) ночью разницы концентраций ртути на разных высотах нет.

Всё это означает одно и то же: ртуть испаряется с поверхности земли — днем (когда теплее) сильнее, чем ночью.

2. Фактор солнечной радиации. Хотя априори ясно, что он эквивалентен температурному фактору, трудолюбивые и аккуратные японцы все-таки провели дневные замеры уровня солнечной радиации (величины S.R., в МДж/м²) через каждые шесть часов в течение тех же 6 месяцев 2001 г. Для количественной оценки вычисляли коэф. корреляции между величиной $\Delta\text{Hg} = [\text{Hg} (3 \text{ m})] - [\text{Hg} (12 \text{ m})]$ и величиной S.R. Как и ожидалось, была выявлена сильная позитивная корреляция $\Delta\text{Hg} - \text{S. R.}$ Максимальные значения ΔHg приходились на время около 12 часов дня. Например, 6—8 июня 2001 г. коэф. корреляции $\Delta\text{Hg} - \text{S.R.}$ составил 0.71. По скольку почти таким же (0.69) является и коэф. корреляции $\Delta\text{Hg} - T$, то ясно, что фактор солнечной радиации полностью сводится к фактору температуры.

3. Фактор дождя. Ранее считали, что ртуть может отчасти вымываться из атмосферы путем окисления газообразной Hg^0 до растворимой Hg^{2+} (так называемая *wet deposition* в отличие от *dry deposition* в составе пыли). Нанесение дождливых периодов на графики зависимости ΔHg , T , S.R. от времени мониторинга показало, что в эти часы величины ΔHg действительно несколько снижались, но это проще объяснить уменьшением солнечной радиации (и соответственным снижением температуры).

4. Фактор направления ветра. И вот здесь-то и было поймано неувловимое прежде влияние фактора вулканизма! Оказалось, что при северном, южном и западном ветрах — базовая корреляция $[\text{Hg}] - T$ не нарушалась, следовательно, ветер был не при чем. *Но зато при восточном ветре в периоды активности вулкана Сакураджима — температурная корреляция пропадала, тогда как в периоды его покоя даже восточный ветер не портил этой корреляции!*

Итак, только таким — совершенно нетривиальным косвенным способом — удалось доказать реальное влияние вулканогенной добавки ртути на геохимический фон атмосферы! Впечатляющий пример современной геохимии, имеющей дело со сложнейшими природными *многофакторными системами*. Дальнейшая задача очевидна — придать этому качественному выводу количественное наполнение, т. е. определить, какую процентную долю может составлять вулканогенная ртуть в фоновом содержании атмосферной ртути. Нет сомнения, что японские геохимики в скором будущем решат и эту задачу.

Р. С. Специально для туристов.

Из этой работы, между прочим, следует, что если существует опасность надышаться ртутью, то: (а) спать в палатке лучше всего днем, а не ночью; (б) спать на дереве безопаснее, чем на земле.

Литература

Tomiyasu T., Eguchi M., Sakamoto H., Anazawa K., Imura R. Seasonal change and vertical movement of atmospheric mercury at Kagoshima city in relation with Sakurajima Volcano, Japan // *Geochem. J.*, 2006, vol. 40, p. 253—263.

ВОЗМОЖНОСТЬ АНОМАЛЬНОГО КАТАГЕНЕЗА КРЕМНИСТЫХ И КАРБОНАТНЫХ ТОЛЩ

(в свете концепции В. С. Голубева)

Сравнительно недавно В. С. Голубев [1] провел интересные расчеты, показавшие, что *при образовании биогенных кремнистых и карбонатных осадков поглощается солнечная энергия.*

Дело в том, что растворимость аморфного кремнезема в морской воде (C_n) составляет почти 100 мг/л, а реальная концентрация SiO_2 в морской воде (C_o) достигает всего лишь около 6 мг/л. Для того, чтобы построить свою раковину, диатомеи, радиолярии или кремневые губки должны извлекать кремнезем из сильно недосыщенного раствора — для этого им и нужна добавочная энергия.

На первый взгляд карбонатообразующим организмам живется легче, так как концентрация $CaCO_3$ в морской воде близка к насыщению, не так уж сильно уклоняясь от него в меньшую (чаще) или большую (гораздо реже) стороны. Однако, как известно, неорганическая садка $CaCO_3$ из морской воды характеризуется большой энергией активации — она требует почти 50-кратного пересыщения! Следовательно, и по карбонату морская вода для организмов с карбонатным скелетом *фактически также оказывается недосыщенной* — поэтому им тоже нужна добавочная энергия для извлечения $CaCO_3$ из раствора морской воды.

При формировании раковинного кремнезема из морской воды приращение свободной энергии ΔF на каждый моль биогенного SiO_2 составляет $RT \ln(C_n/C_o)$. Согласно расчету В. С. Голубева, захороненная с кремнистым осадком свободная энергия составит величину j_1 порядка 10^{-7} Дж/см²·сек. Оказывается, это очень много: на три порядка больше эндогенного «потока свободной энергии минералообразования» ($j_2 = 10^{-10}$ Дж/см²·сек). Расчета захоронения свободной энергии при формировании карбонатных осадков В. С. Голубев не приводит, но указывает, что вклад карбонатостроящих организмов в энергетику земной коры сопоставим с вкладом кремнеземностроящих.

Эти любопытные данные (которые сам В. С. Голубев трактует очень широко, в терминах энергетики биосферы) позволяют поставить частный, но важный вопрос: что произойдет с кремнистыми и карбонатными осадками в катагенезе — при погружении их в зоны с повышенными температурами недр?

Очевидно, что в таких условиях эти «аккумуляторы солнечной энергии» должны разряжаться — освобождать запасенную энергию. *А это значит, что по сравнению с терригенными (или вулканогенными) отложениями биогенные кремнистые и карбонатные отложения должны подвергаться дополнительному разогреву, т. е. раньше проходить зоны стадияльного (термального) катагенеза.*

Есть ли подтверждения этого предположения? Нам кажется, что есть. Геологи-нефтяники давно отмечали, что в кремнистых толщах (например, в неогеновых и палеогеновых диатомитах) созревание ОВ (и соответственно нефтегенерация) наступает раньше, чем в терригенных, т. е. они выглядят катагенетически более преобразованными, по сравнению с одновозрастными терригенными.

Точно так же среди литологов (например, [2—4]) существует единодушие в отношении того, что карбонатные толщи литифицируются значительно быстрее, нежели терригенные. Хотя это обычно приписывают диагенезу, мы предполагаем, что здесь немалая роль принадлежит и аномальному прогреву этих толщ в катагенезе.

Разумеется, высказанная идея об аномальном катагенетическом разогреве кремнистых и карбонатных толщ нуждается в более солидном обосновании — подкреплении ее достаточно достоверным фактическим материалом.

Литература

1. Голубев В. С. Биота в геохимической эволюции и энергетике земной коры // Геология и геофизика, 2000. Т. 41. № 9. С. 1306—1312.
2. Лебедев Б. А. Геохимия эпигенетических процессов в осадочных бассейнах. Л.: Недра, 1992. 239 с.
3. Махнач А. А. Стадиальный анализ литогенеза. Минск: БГУ, 2000. 255 с.
4. Юдович Я. Э., Кетрис М. П. Минеральные индикаторы литогенеза. Сыктывкар: Геопринт, 2008. 564 с.

ДАВОССКАЯ ГЕОХИМИЧЕСКАЯ МОДА-2009

С 21 по 26 июня в Давосе состоялась 19-я ежегодная Гольдшмидтовская Международная геохимическая конференция. Для меня (который сидит дома и никуда не ездит) очередные Гольдшмидтовские сборища чрезвычайно полезны тем, что **они дают как бы моментальный снимок мировой геохимической моды**. Ученые — тоже люди, и подвержены моде ничуть не меньше, чем остальной мир. Научная мода отражается в преобладающей тематике докладов, что легко объяснимо: финансируются в первую очередь модные направления, тогда как немодные не заставят раскрыть кошельки скарденных спонсоров, всегда держащих нос по ветру.

Поскольку в современной геохимии нет ничего более модного, чем **геохимическая экология**, — постольку и преобладающая часть всех докладов была посвящена именно этой тематике, причем (и это уже прослеживается не первый год) — с огромным вниманием к **современным геохимическим процессам, протекающим с участием бактерий**.

Второе модное направление (и что замечательно — также ловко увязанное давосцами с современной экологией!) — это **изотопная геохимия как инструмент расшифровки механизма крупнейших геологических катастроф в истории Земли**, сопровождавшихся биотическими кризисами: материковых оледенений (или, как принято выражаться на Западе, создание обстановок «icehouse») и катастрофических потеплений (соответственно, создание парниковых обстановок «greenhouse»). Из этого направления мне особенно близка тема катастрофических мезозойских и кайнозойских потеплений, сопровождавшихся ОАЕ — глобальными океанскими аноксическими событиями. Близка потому, что ОАЕ распознаются по массовому появлению в стратисфере черных сланцев, а мы с М. П. Кетрис много лет занимались геохимией черных сланцев [9—12]. Поэтому для меня было крайне интересно узнать о том, как далеко ушла современная геохимия в изучении черных сланцев. Скажу сразу: на базе широчайшего применения изотопных методов — ушла очень далеко!

Что такое ОАЕ?

Так уже довольно давно в западной литературе обозначают мезозойские черносланцевые интервалы разреза, связывая накопление морских углеродистых осадков с глобальной океанской аноксией: аббревиатура ОАЕ означает *Ocean Anoxic Event*. К сожалению, исторически сложилось так, что нумеровать ОАЕ в стратиграфической колонке начали только с мела, где выделили ОАЕ-1 (аптский) и самый знаменитый и широчайше развитый ОАЕ-2 (сеноман/туронский). Ввиду этого на долю более древнего нижнеюрского (тоарского) ОАЕ номеров уже не досталось, и он остался просто тоарским. Другие ОАЕ тоже пока не нумеруются, а именуются. Таковы два знаменитых «горизонта Кельвассера» в верхнем ордовике, а также весьма похожий на тоарский — палеоцен-эоценовый ОАЕ. Для него употребляют климатическое название — РЕТМ, что означает *Paleocene—Eocene Thermal Maximum*. Впрочем, аптский ОАЕ-1 тоже имеет собственное имя — его иногда называют «Событие Селли».

Считают, что ОАЕ фиксируют климатически обусловленные биосферные катастрофы, механизм которых можно представить в виде следующей причинно-следственной цепочки.



Давос

1. По каким-то причинам (к которым мы обратимся в конце этой заметки) резко повышается содержание CO_2 в атмосфере — величина парциального давления $p\text{CO}_2$. В настоящее время концентрация CO_2 в атмосфере составляет 380 ppm, или 0.038 %. По разным оценкам, в периоды ОАЕ она очень быстро возрастала в 5—6 раз — например, до 2000 ppm в период меловых ОАЕ-2 [16].

2. Накопление в атмосфере парникового газа приводит к разогреву атмосферы и гидросферы. Температура поверхностных вод океана быстро повышается на 7—13 °С. Уже одно это приводит к вымиранию некоторых таксонов stenothermальной фауны. Но это только цветочки, лишь первая фаза ужасающего биотического кризиса...

3. Разогрев атмосферы вызывает таяние полярных шапок, существование которых обеспечивает широтную климатическую зональность биосферы и циркуляцию глубинных океанских вод. На Земле воцаряется теплый аazonальный «мезозойский» климат; циркуляция океана ослабевает или вовсе прекращается; вследствие опреснения поверхностных вод — создается плотностная стратификация океана (пикноклин). Опреснение убивает стеногаalinную фауну, а пикноклин создает *стагнацию* — глубинные воды перестают снабжаться кислородом, что убивает и большую часть бентоса.

4. Итак, **вследствие стратификации океана в нем развивается глобальная аноксия** — широчайшее распространение субоксических или вовсе бескислородных вод. В современном океане такие воды тоже существуют: это находящийся на определенной глубине, так называемый *слой кислородного минимума*, — однако над и под ним пребывают воды аэрированные, тогда как в периоды ОАЕ такой слой мог простираться до самого дна и затоплять огромные площади шельфов. При этом глобальная аноксия иногда могла быть не только бескислородной, но и сероводородной. Тогда создавались обстановки не просто аноксические, но вдобавок «эвксинные» (т. е. подобные черноморским), что можно распознать по ряду геохимических признаков. В случае эвксинизации морского бассейна в нем погибает все живое, кроме специфических бактерий.

5. **В итоге наступает геологическое следствие — накапливаются углеродистые осадки.** Аноксия предохраняет от аэробного окисления органическое вещество, опускающееся на дно из фотического слоя, — и коэффициент его фоссилизации (не превышающий в современном океане 0.05 % от исходного содержания $\text{C}_{\text{орг}}$ в живом веществе [7]) резко подскакивает. Так вместо осадков с около-кларковыми содержаниями $\text{C}_{\text{орг}}$ на уровне 0.1—0.5 % — формируются углеродистые осадки (будущие черные сланцы) с гораздо более высокими содержаниями $\text{C}_{\text{орг}}$, иногда превышающими 10 %. Таким образом, черносланцевые эпизоды, связанные с ОАЕ, — в полном смысле оказываются «*черными страницами летописи биосферы*» [9]. Что же происходит дальше? Накопление черных сланцев означает уход больших масс углерода из гипергенного цикла «атмосфера—биосфера—атмосфера». Усиленное захоронение $\text{C}_{\text{орг}}$ размыкает этот хорошо сбалансированный цикл, в котором примерно за 1.5 млн лет [7] оборачивается почти стабильная масса углерода. В результате этого снижается $p\text{CO}_2$ атмосферы (и, как это впервые ясно указал Вернадский, — увеличивается $p\text{O}_2$), парниковый эффект пропадает, наступает похолодание, и система «атмосфера—океан» вновь возвращается в норму, в которой *небольшие* колебания $p\text{CO}_2$ вполне эффективно буферизируются карбонатной системой океана; аномальная черносланцевая седиментация сменяется нормальной. После катастрофического вымирания, в результате которого биота Земли сильно редет в таксономическом отношении — возобновляется и неторопливый нормальный темп биологической эволюции выживших видов.

Позитивные изотопные экскурсии. Фактор P или фактор F ?

Поскольку живое вещество в процессе фотосинтеза селективно обогащается легким изотопом углерода ^{12}C , черносланцевая седиментация обедняет гипергенный резервуар углерода этим изотопом, что ведет к росту в нем отношения $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$. Поэтому значение величины изотопного уплотнения $\delta^{13}\text{C}$ становится положительным, если речь идет о карбонатном углероде ($\text{C}_{\text{карб}}$), с нормальным значением $\delta^{13}\text{C}_{\text{карб}} = 0 \pm 2 \text{‰}$. **И действительно, утяжеление изотопного состава карбонатного углерода (т. е. позитивный экскурс величины $\delta^{13}\text{C}_{\text{карб}}$) проявлено в стратисфере довольно часто — тогда и там, где захоронение $\text{C}_{\text{орг}}$ превышало околокларковый уровень.** Что касается органического углерода $\text{C}_{\text{орг}}$, то на величине $\delta^{13}\text{C}_{\text{орг}}$ черносланцевая седиментация заметным образом отразиться не должна — если, конечно, не изменится сам *тип фотосинтеза* (который зависит от обилия CO_2 в атмосфере или гидросфере).

Одно из первых обобщений по распределению величины $\delta^{13}\text{C}_{\text{карб}}$ в стратиграфической колонке фанерозоя было сделано Дж. Вебером еще в 1967 г. Он отметил слабый тренд — общее возрастание значений $\delta^{13}\text{C}_{\text{карб}}$ с ходом геологического времени на 2—3 ‰, и на этом фоне — сильные пики в морских отложениях силура, миссисипия (нижнего карбона), мела и квартера. Происхождение вековых вариаций величины $\delta^{13}\text{C}_{\text{карб}}$ предположительно связывалось им с колебаниями интенсивности фотосинтеза [32], что можно поставить в связь с глобальными климатическими колебаниями, в частности, с температурой и парциальным давлением углекислого газа в атмосфере — $p\text{CO}_2$. Такая идея подтверждается данными по изотопии карбонатного углерода в перми и мезозое [1]; на границе мел/палеоген [23] и т. д. Например, сильные позитивные аномалии величины $\delta^{13}\text{C}_{\text{карб}}$ в раковинах брахиопод (+6.5 ‰) зафиксированы на рубеже $\text{P}_2^2/\text{P}_2^3$ (кептен/ушапинь) в Техасе и в середине оленекского яруса T_1 (+6.9 ‰) на Сев. Кавказе [1, с. 4—5]. Также давно было установлено, что в шельфовых карбонатных породах (или в карбонатных фоссилиях, например, в белемнитах) отвечающих тоарскому ОАЕ (~183 млн лет назад) существует позитивная экскурсия $\delta^{13}\text{C}_{\text{карб}}$ до +6 ‰ [20].

Несмотря на разницу масштабов биотических кризисов на рубеже Т/J (когда произошло одно из крупнейших массовых вымираний) и в раннем апте (эпизод ОАЕ1а), когда столь массового вымирания не было, детальная стратиграфия (с точностью датирования до 10^4 лет) этих интервалов в мезозойских разрезах бас. Будвы в Черногории позволяет увидеть в них черты сходства. **Они проявляются в том, что всплески величины $\delta^{13}\text{C}_{\text{карб}}$ везде сопровождаются резким сокращением или даже прекращением карбонатной седиментации.** Считают, что это явление объясняется одной и той же причиной — мощным поступлением в биосферу вулканогенного CO_2 , что вело к подкислению морской воды и прекращению садки карбонатов. Очевидно, что если это явление было длительным, оно могло привести и к массовому вымиранию морской фауны, а в ином случае — хотя бы к сокращению ее таксономического разнообразия [13].

Однако усиленное захоронение $\text{C}_{\text{орг}}$, приводящее к утяжелению карбонатного углерода, отнюдь не обязательно связано с катастрофическими эпизодами ОАЕ. Напротив, оно может быть следствием *процветания* экосистемы океана — увеличением биопродукции поверхностных вод. Именно так трактуют всплески $\delta^{13}\text{C}_{\text{карб}}$ в карбонатных разрезах большинство палеонтологов. Таким образом, здесь актуализируется давняя проблема геохимии черных сланцев [9] — соотношение факторов P (биопродукции) и F (фоссилизации). Например, в современном Черном море фактор P находится в норме, а формирование углеродистых осадков контролируется только фактором F — сероводородной обстановкой. Напротив, в зонах апвеллингов углеродистые осадки формируются вследствие увеличенной на порядок биопродукции, тогда как аноксия, если периодически и возникает, — то именно как следствие расхода растворенного кислорода на окисление огромной массы органики, опускающейся на дно из фотической зоны. Значит тут формирование углеродистых осадков контролируется именно фактором P .

Кроме того, черносланцевые толщи переслаивания (карбонат/аргиллит, карбонат/алевролит, карбонат/силицит) являются ареной исключительно мощных диагенетических процессов, с формированием огромного количества не только морфологически оформленных конкреций, но и пластобразных *конкрецтоидов*, неотличимых от седиментогенных карбонатных пород. Такая картина была, например, выявлена нами в палеозойских черносланцевых толщах Пай-Хоя и Лемвинской зоны Севера Урала [9; 12]. Как в конкрециях, так и в конкрецтоидах, вследствие добавок в диагенезе изотопно-легкого углерода от разложения $\text{C}_{\text{орг}}$ — происходит сильное *диагенетическое облегчение* $\text{C}_{\text{карб}}$, т. е. фиксируются отрицательные значения величины $\delta^{13}\text{C}_{\text{карб}}$. Они отмечаются еще чаще, чем положительные и значительно превышают их по амплитуде.

Итак, сравнительно небольшие позитивные, и нередко довольно заметные отрицательные экскурсии величины $\delta^{13}\text{C}_{\text{карб}}$ являются амбивалентными геохимическими индикаторами: они могут быть связаны с катастрофическими ОАЕ — но могут и не быть.

Подлинные катастрофы — негативные изотопные экскурсии $\text{C}_{\text{орг}}$

Совсем иначе обстоит дело с гораздо более редкими *сильными* негативными экскурсиями $\delta^{13}\text{C}_{\text{орг}}$. Разберем эти феномены на примере тоарского и палеогенового ОАЕ, детально изученных коллективом английских и немецких ученых [20, 22].



Геохимики в походе

Событие тоарского ОАЕ представлялось геологам более или менее понятным лишь до тех пор, пока не был обнаружен новый феномен — *сильное облегчение изотопного состава органического углерода!* Напомним, что в отличие от $\delta^{13}\text{C}_{\text{карб}}$, величина $\delta^{13}\text{C}_{\text{орг}}$, определяемая механизмом фотосинтеза, вполне стабильна и лишь незначительно колеблется в зависимости от типа фотосинтеза (C_3 при обилии CO_2 или C_4 при его дефиците) и химического состава ОВ (разли-

чаясь в пределах 0.5–1.0 ‰ между морфологическими и биохимическими компонентами ОВ). В современной биосфере величина $\delta^{13}\text{C}_{\text{орг}}$ в среднем составляет около –25 ‰, а в мезозойской была близка к –27 ‰. Однако в тоарском разрезе Howsker Bottoms в Йоркшире, в черносланцевом интервале мощностью около 12 м, охватывающем верхи аммонитовой зоны *Dactyloiceras tennicostatum* и низы зоны *Harpoceras falciferum* (соответствует пачке «гагатых сланцев» — Jet Rock) обнаружена мощная негативная экскурсия величины $\delta^{13}\text{C}_{\text{орг}}$: от фоновых значений около –27 до –32 ‰. Поскольку биопродуцентами ОВ тоарских черных сланцев были в основном планктонные гидробионты, то очевидно, что их фотосинтез проходил при участии изотопно-легкого CO_2 , растворенного в морской воде. Однако опробование многочисленных включений битуминозной древесины (знаменитых тоарских *гагатов**) показало, что **кривая $\delta^{13}\text{C}_{\text{орг}}$ гагатов в точности симбатна кривой $\delta^{13}\text{C}_{\text{орг}}$ вмещающих черных сланцев!** Но ведь включения гагатов — это углефицированные аллохтонные обломки юрской древесины, произраставшей на суше [5]. Поэтому изотопное облегчение $\text{C}_{\text{орг}}$ гагатов могло произойти только при условии соответствующего облегчения атмосферного CO_2 ! Впрочем, высокая битуминозность гагатов (явный признак диагенетического привноса битумов из вмещающих черных сланцев) порождает некоторые сомнения в таком выводе. Сомнения полностью отпали, когда облегчение $\text{C}_{\text{орг}}$ было обнаружено и в углефицированной древесине из тоарских озерно-аллювиальных песчаников на о-ве Борнхольм в Дании, где также был зафиксирован сдвиг значений $\delta^{13}\text{C}_{\text{орг}}$ от фоновых –(22–24) до –(28–29) ‰.

Таким образом, стало ясно, что весь тоарский биосферный резервуар CO_2 (как океан и континенты, так и атмосфера) содержал изотопно-легкий углерод, которым первоначально мог быть только углерод метана, вероятно выделившегося при таянии метан-гидратов [20].

Несложные балансовые расчеты (при исходных значениях изотопного сдвига на –2 или на –3.5 ‰) показали, что в начале тоара в биосферу было «впрыснуто» количество метана, эквивалентное 14–24 % от современных мировых ресурсов газогидратов. Это соответствует $1.5 \cdot 10^{18}$ или $2.7 \cdot 10^{18}$ г углерода (10^{18} г — это гигатонна, 10^{12} т). Учитывая, что огромное количество $\text{C}_{\text{орг}}$ в период тоарского ОАЕ (длительностью около 200 тыс. лет) захоронялось в черных сланцах (т. е. непрерывно уходило из обменного биосферного резервуара углерода), приходится признать, что на самом деле количество импульсно поступившего в тоарскую биосферу метана было в действительности значительно большим! Заметим, что мощная метановая эмиссия значительно облегчает и объяснение самого ОАЕ: аноксия могла развиваться не только путем «традиционного» механизма стратификации океана и стагнации, но и просто потому, что кислород морской воды расходовался на окисление метана!

На примере детально изученного тоарского ОАЕ можно заключить, что **разогрев океана носил автоколебательный характер**. С помощью геохимической термометрии по рострам белемни-

* Гагат — сильно битуминозный витреновый уголь (хорошо полируется и издревле используется для изготовления статуэток, бус и др. украшений).



Альпийский пейзаж

тов (с использованием величин Mg/Ca и $\delta^{18}O_{\text{карб}}$) уже довольно давно было показано, что тоарский ОАЕ был вызван внезапным резким повышением температуры поверхностных слоев океана на 7–13 °С. Кроме того, окисление метана в атмосфере порождало и другой парниковый газ — изотопно-облегченный CO_2 [21]. Следовательно, в раннеюрской системе «атмосфера—океан» из-за обратной связи происходило автоусиление разогрева

океана — начальное импульсное поступление в атмосферу метана создавало парниковый эффект, поднимавший температуру океана, что в свою очередь интенсифицировало выделение метана из субмаринных газогидратов и т. д. И лишь по прошествии ~200 тыс. лет захоронение огромной массы атмосферного углерода в черных сланцах постепенно очистило раннеюрскую атмосферу от избыточного метаногенного CO_2 и привело систему «океан—атмосфера» в равновесную норму. Например, с помощью изотопии углерода биомаркеров (S-содержащего фитана — деривата хлорофилла и C_{35} -гопана — деривата биомассы цианей) были сделаны оценки pCO_2 до и после ОАЕ-2: ~1300 ppm и ~1000 ppm. Таким образом, в данном районе бывшей Атлантики (скв. глубоководного бурения в бас. Кеп Верде) накопление сеноман/туронских черных сланцев снизило содержание атмосферного CO_2 на ~25 %. Также по серосодержащим биомаркерам определили, что в бас. Ньюфаундленда депонирование CO_2 в ОВ осадков сопровождалось охлаждением поверхностных вод океана с 34 до 26 °С [15].

Корни зла

Что же порождало сам исходный феномен накопления метана в форме метан-гидратов? Откуда взялось такое количество метана?

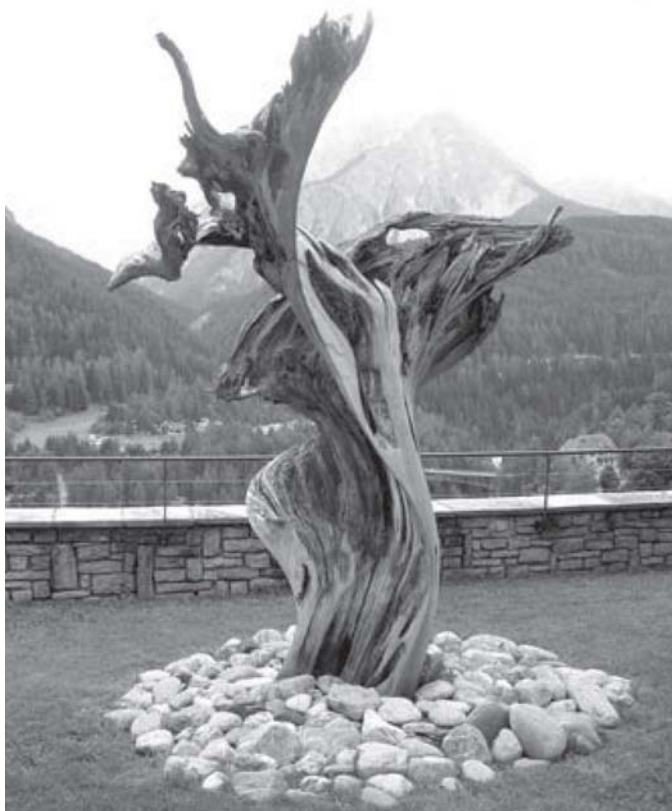
Исследователи единодушны в том, что отправной точкой для тоарского ОАЕ послужило эндогенное событие — мощный базальтовый вулканизм, создавший, например, базальтовые покровы Кару-Феррарской магматической провинции. Аналогичное объяснение используют и для истолкования первопричины палеогенового ОАЕ — т. е. РЕТМ, палеоцен/эоценового термального максимума, который связывают с субсинхронным формированием Северо-Атлантической магматической провинции.

Как показывает детальное геохимическое изучение разрезов в ЮЗ Англии, первые изотопные экскурсии начались здесь еще на границе триас/юра, а тоарский ОАЕ явился лишь наиболее ярким проявлением изотопных сдвигов. Поскольку изотопные экскурсии на границе Т/Ј примерно совпадают во времени с континентальным базальтовым вулканизмом Центрально-Атлантической магматической провинции, то допускают, что они «могли быть инициированы (*may have been triggered*) интрузиями мантийных расплавов в углеродистые осадочные толщи...» [22, р. 443]. Например, внедрение огромных магматических масс в пермокарбонную угленосную толщу Гондваны (или в другие углеродистые толщи) должно было вызвать мощную эмиссию метана. **Итак, наиболее вероятно, что метан имеет термогенную природу** — в результате термолиза захороненного в осадочных толщах органического вещества.

Но кроме термогенного (катагенетического) метана, следует принять во внимание и выделение *метаморфогенного* CO_2 , которое оказывается намного более объемным, чем непосредственная эмиссия CO_2 из вулканов. Например, произошедшие на рубеже средней и верхней перми излияния Эмейшаньских базальтов в ЮЗ Китае занимали площадь более 500 тыс. км², что в этом регионе

сопровождалось вымиранием около 35 % всех родов среднепермской биоты, сильным падением уровня моря и отчетливой «книжкой» значений $\delta^{13}\text{C}$. Базальты интродировали мощную толщу от рифея до силура, что привело к разложению больших объемов доломитов, мергелей и черных сланцев в Сычуаньском бассейне. Расчеты показали, что при внедрении Эмейшаньских базальтов объем магматической эмиссии CO_2 более чем в 35 раз уступал объему CO_2 , освобожденного при контактовом метаморфизме [19]: магматическая эмиссия $\text{CO}_2 \sim 2 \cdot 10^9$ т; реакция разложения доломита с образованием периклаза $\sim 22 \cdot 10^9$ т; реакция разложения ОВ $\sim 52 \cdot 10^9$ т.

Таким образом, мы должны признать значимость идеологии акад. А. А. Маракушева, который в статье «Эндогенные геохимические горизонты» [2], даже само **заложение осадочных бассейнов** поставил в прямое соответствие с процессами магматизма: *«Магматизм неизменно развивается на глубине в геоструктурной обстановке, способствующей образованию депрессионных структур и накоплению в них осадочных и вулканогенно-осадочных отложений. Депрессионные структуры континентальной коры образуются благодаря*



В альпийской долине

флюидному выщелачиванию гранитного слоя, замещающегося толщами осадочных пород, что и определяет деструкцию континентальной коры, уменьшение ее мощности вплоть до превращения ее в маломощную континентальную кору или в кору океанического типа...» [2, с. 2].

В итоге можно констатировать, что в Великом Геологическом Споре плутонистов-вулканистов и нептоунистов [4] появилась новая глава. Похоже, что после длительной эпохи безоговорочного господства литологического нептоунизма, плутонисты берут реванш, вторгаясь на традиционную территорию нептоунизма — осадочное породообразование [8].

«Иодный возраст» термогенного метана

Вероятно, главными областями накопления метангидратов в современном океане являются активные окраины континентов. Недавно на подводном Гидратном хребте (Каскадный аккреционный комплекс в зоне субдукции плиты Хуан-де-Фука под Северо-Американскую плиту, со скоростью около 4.5 см/год) было получено **прямое свидетельство термогенной природы метангидратов — по тесной корреляции в поровых водах метана с заведомо органическим иодом**. Как здесь [24], так и в двух других активных зонах (к западу от Перу, в преддуговом прогибе к западу от Сев. Острова Новой Зеландии [17, 18]) — были обнаружены исключительно высокие содержания иода в поровых водах, от 500 до 2300 мкМоль. Единственным источником столь высоких концентраций иода может быть только органическое вещество осадков, ибо в морской воде концентрация иода составляет всего лишь 0.4 мкМоль.

Датирование осадков с помощью космогенного изотопа ^{129}I с периодом полураспада 15.7 млн лет (по убыванию с глубиной отношения $^{129}\text{I}/\text{I}$, которое в современных осадках составляет $(1500 \pm 150) \cdot 10^{-15}$) показывает, что **«иодный возраст» поровых вод активных зон всегда больше истинного возраста осадков**. Это доказывает поступление в поверхностные осадки растворенного иода из более глубоких горизонтов толщи субдуцированных осадков. В частности, на Гидратном хребте основным источником иода в поровых водах является толща эоценовых осадков мощностью до 10 км, содержащая в среднем 0.9 % $\text{C}_{\text{орг}}$, лежащая в основании аккреционного комплекса на глубинах до

15 км от поверхности дна. Этого ресурса ОВ более чем достаточно для генерации огромного количества метана и иода [24].

Осмиевый хронометр ОАЕ-2

Исключительное удобство использования изотопии осмия заключается в том, что этот элемент имеет короткое время пребывания в океане (residence time) — около 10 тыс. лет (стронций — около 3 млн лет). Поэтому по изменениям величины $^{187}\text{Os}/^{186}\text{Os}$ в породах (а она, как и обычно в изотопной геохимии, считается равновесной с морской водой соответствующего возраста) можно судить о кратковременных колебаниях состава морской воды, отражающих соотношение экзогенных и эндогенных (вулканогенных) потоков осмия. Весьма благоприятна для реконструкций и значительная разница изотопного состава природного осмия:

	$^{187}\text{Os}/^{186}\text{Os}$
Мантийный (а также космогенный) осмий	0.127;
Осмий в составе речного стока	1.40;
Осмий в современной морской воде	1.06.

Идея о том, что сеноман/туронское аноксическое событие ОАЕ-2, вызванное резким потеплением вследствие увеличения атмосферного $p\text{CO}_2$, обусловлено предшествующим мощнейшим базальтовым вулканизмом, в настоящее время разделяется практически всеми исследователями. К сожалению, в геохимически-изученных черносланцевых разрезах, принадлежащих либо к региону Тетиса, либо к Атлантике, под черносланцевым интервалом нет ясных вещественных свидетельств субсинхронного вулканизма, что дает пищу для сомнений в правильности такой трактовки. Но недавно получено решающее косвенное доказательство в пользу вулканизма, полученное с помощью определения величины $^{187}\text{Os}/^{186}\text{Os}$ в двух разрезах, удаленных друг от друга на ~5500 км — в скв. ODP-1260В, пройденной на подводном хр. Демерара у побережья Суринама (в среднем мелу отвечающего югу прото-Атлантики), и в разрезе Турло в Центр. Италии (который тогда располагался на западе Тетиса).

В атлантическом субмаринном разрезе доминируют мергели, содержащие в интервале ОАЕ-2 пачку мощностью около 1.2 м, обогащенную $\text{C}_{\text{орг}}$ до 23 %, в которой происходит резкий сдвиг величины $\delta^{13}\text{C}_{\text{орг}}$ от -29 до -23 ‰. В апеннинском разрезе развита формация кремнистых известняков Скалья Бланка, содержащая в интервале 20 м около 30 тонких прослоев черных сланцев и венчаемая знаменитым кремнистым черносланцевым горизонтом Ливелло Бонарелли, мощностью около 1 м, отвечающим ОАЕ-2 [9, с. 136]. Здесь содержание $\text{C}_{\text{орг}}$ достигает 16 %, а $\delta^{13}\text{C}_{\text{орг}}$ скачком сдвигается от -27 до -23.5 ‰.

В обоих разрезах с ОАЕ-2 была получена вполне аналогичная картина изменения содержания и изотопного состава осмия.

Содержания осмия в породах за 1—2 млн лет до границы сеноман/турон, т. е. до наступления собственно ОАЕ-2, отмеченного изотопным сдвигом $\text{C}_{\text{орг}}$, находятся на уровне <1 мг/т, но непосредственно под черносланцевым интервалом ОАЕ-2 подскакивают до 14 мг/т и пребывают на уровне около 6—10 мг/т в черносланцевом интервале. Изотопный состав осмия* перед ОАЕ-2 начинает явственно облегчаться, отражая поступление в океан мантийного осмия. В атлантическом разрезе от фоновых значений (0.69—1.00) отношение $^{187}\text{Os}/^{186}\text{Os}$ падает до 0.17 в нескольких сантиметрах ниже горизонта черных сланцев. В самом черносланцевом горизонте оно колеблется и в общем несколько возрастает, оставаясь, однако, на низком уровне; и лишь в нескольких сантиметрах выше кровли черных сланцев величина $^{187}\text{Os}/^{186}\text{Os}$ достигает 0.6. В апеннинском разрезе $^{187}\text{Os}/^{186}\text{Os}$ дает небольшие книксы (до 0.66) в тонких черносланцевых прослоях ниже черносланцевого горизонта Ливелло Бонарелли, но в целом в этом интервале, длительностью около 3 млн. лет, очевидно, соотношение мантийного и терригенного источников осмия сильно не изменилось. Однако у самой

* Приводимые ниже цифры относятся к так называемым «начальным значениям» отношения $^{187}\text{Os}/^{186}\text{Os}$, которое по аналогии с обозначениями, принятыми в изотопной геохимии неодима — величины $\epsilon\text{Nd}(t)$ — следовало бы обозначать как $^{187}\text{Os}/^{186}\text{Os}(t)$. Эти значения вычисляются следующим образом: $^{187}\text{Os}/^{186}\text{Os}(t) = (^{187}\text{Os}/^{186}\text{Os})_{\text{изм}} - (^{187}\text{Re}/^{186}\text{Os})_{\text{изм}} e^{\lambda t} - 1$, где λ — константа распада ^{187}Re , равная $1.666 \cdot 10^{-11} \text{ год}^{-1}$, а $t = 93.5 \cdot 10^6$ лет (возраст границы сеноман/турон).

подошвы черных сланцев отношение $^{187}\text{Os}/^{186}\text{Os}$ скачком падает до той же самой, поразительно низкой отметки 0.16, что и в атлантическом разрезе. После чего медленно растет до 0.46, оставаясь в целом пониженным. «Сходная структура и магнитуда данных по осмию (содержаний и изотопных отношений) в обоих разрезах — сильное свидетельство в пользу первичности этих сигналов и того, что в обоих местах проявился один и тот же процесс (процессы)» [32, р. 324]. Поскольку в



Символы Альп — козел, медведь, волк. Сейчас их осталось по одному на все горы

этих слоях нет никаких признаков космогенного импактного события (ни кварца с «шоковыми» структурами, ни характерных магнитных сферул, ни иридиевой аномалии), *таким процессом может быть только мантийный вулканизм*. По простой двухкомпонентной модели (Os терригенный + Os вулканогенный), на уровне самых глубоких минимумов величины $^{187}\text{Os}/^{186}\text{Os}$ — доля вулканогенного осмия оценивается в 97 %!

При этом кривая $^{187}\text{Os}/^{186}\text{Os}$ согласуется с кривой Zn/Al (накопление нетерригенного цинка также считается показателем вулканизма). Значение Zn/Al перед наступлением ОАЕ-2 постепенно нарастает и на уровне глубокого минимума $^{187}\text{Os}/^{186}\text{Os}$ достигает аномального значения, в 130 раз превышающего кларковое отношение Zn/Al в среднем «сланце» [31]. Наконец, и «неторопливая» эволюция отношения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, хоть и лишенная (в отличие от осмия) тонких деталей — всё же показывает явственный тренд: убывание доли радиогенного ^{87}Sr перед началом ОАЕ-2, что традиционно трактуется как усиление роли мантийного источника стронция.

Короткое время пребывания осмия в океане открывает уникальную возможность — восстановить детальный сценарий наступления ОАЕ-2. Неожиданно выявляется разрыв во времени (соответственно — расстояние по разрезу) между минимальными значениями величины $^{187}\text{Os}/^{186}\text{Os}$ и наступлением черносланцевого эпизода ОАЕ-2: в зависимости от принятой оценки скорости седиментации **минимумы $^{187}\text{Os}/^{186}\text{Os}$ опережают наступление ОАЕ-2 на время от 23 до 9 тыс. лет. Это запаздывание («лаг») — очевидно, соответствовало буферной способности среднемелового океана, когда он какое-то время удерживал систему в равновесии на фоне возрастающего атмосферного $p\text{CO}_2$** . После того, как буферная емкость океана переполняется, система идет вразнос — начинается массовое депонирование $\text{C}_{\text{орг}}$ в виде черных сланцев. Процесс углеродистой седиментации (длительностью от 220 до 550 тыс. лет) продолжается до тех пор, пока атмосфера не сбросит избыточное количество CO_2 . После этого неизбежно наступает похолодание, восстанавливается система океанской циркуляции, и как следствие — формируются глубоководные красноцветные отложения — прямое свидетельство аэрированности глубинных вод.

Детальная летопись ОАЕ-2, впервые полученная с помощью изотопии осмия, позволила ответить на еще один острый вопрос (см. выше) — каким именно фактором контролировалось образование черных сланцев периода ОАЕ-2 — *Фи* или *P*? Оказывается, начало аноксии безусловно не было связано с биопродуктивностью, т. е. вызывалось абиотическим фактором — поступлением в биосферу массы вулканогенного CO_2 , созданием на Земле парниковой обстановки, с последующим ослаблением океанской циркуляции и образованием стратификации океана с пикноклином (с более теплыми поверхностными водами и более холодными глубинными). Именно стратификация породила аноксию глубинных вод и обеспечила усиленную фоссилизацию ОВ в осадках. И лишь позднее, когда в период ОАЕ-2 стратификация стала рассасываться, накопленные в глубинных водах элементы-биогены стали проникать в поверхностные воды — что вызывало всплески биопро-

дуктивности. Таким образом, *начало* образования черных сланцев на рубеже сеноман/турон было вызвано климатически-обусловленной аноксией (фактором F в чистом виде), но в дальнейшем процессе накопления углеродистых осадков проявилось влияние и биотического фактора P .

«Земное эхо солнечных бурь»

Так называлась знаменитая книга основателя гелиобиологии А. Л. Чижевского, впервые показавшего тесную связь земных биосферных событий с ритмами солнечной активности. На материалах тоарского ОАЕ впервые удалось показать влияние «астрономического фактора» и на формирование черных сланцев.

Один из лучших тоарских разрезов находится в Йоркшире. С помощью чрезвычайно детального геохимического опробования (449 проб на 12 м разреза!) здесь была изучена тонкая временная структура тоарского ОАЕ, которое характеризуется общей негативной экскурсией величины $\delta^{13}\text{C}_{\text{орг}}$ с амплитудой 5—7 ‰ [21]. Глинистые черные сланцы, отвечающие ОАЕ, занимают в разрезе около 5 м: 4 м в верхах аммонитовой зоны *Dactylioceras tenuicostatum* и около 1 м в низах зоны *Harpoceras falciferum*. Пилообразная кривая значений $\delta^{13}\text{C}_{\text{орг}}$ оказывается в точности антибатной кривой карбонатности сланцев (которая составляет здесь 0—5 ‰): минимумам на кривой $\delta^{13}\text{C}_{\text{орг}}$, ‰ отвечают максимумы на кривой CaCO_3 .

В начале ОАЕ фоновые значения $\delta^{13}\text{C}_{\text{орг}}$ составляют около –26 ‰, достигают глубокого минимума на самой границе указанных аммонитовых зон (–33 ‰), затем постепенно растут и возвращаются к фоновому уровню примерно в 7 м выше этой границы. Хотя на кривой карбонатности столь четкого максимума на границе зон нет, но выше границы она сильно возрастает и на том же уровне (7 м выше границы) достигает уже ~70 ‰. При этом облик обеих кривых явно указывает на существование некой цикличности, которая видна и на глаз, но более достоверно выявляется путем математической обработки. **Такая обработка выявила по меньшей мере три четких цикла амплитудой около 81 см по разрезу, что отвечает длительности, равной 21.46 тыс. лет.** Полученная величина удивительно близка к периоду прецессии земной оси (который в настоящее время, как известно, составляет около 26 тыс. лет), что позволяет трактовать выявленные циклы как прецессионные. При этом детальность кривой $\delta^{13}\text{C}_{\text{орг}}$ позволяет определить длительность отдельных импульсов «впрыскивания» метана — каждый из трех импульсов длился меньше 2 тыс. лет. Как уже сказано, в качестве причины инициального потепления, породившего тоарский ОАЕ, называют грандиозный Кару-Феррарский вулканизм, который происходил в позднем плинсбахе, — т. е. непосредственно перед началом тоарского ОАЕ. Но в дальнейшем на эндогенное потепление наложилась астрономическая климатическая цикличность, создавая наблюдаемую тонкую структуру кривых $\delta^{13}\text{C}_{\text{орг}}$ и CaCO_3 . *«Мы предполагаем, — пишут авторы статьи в Nature, — что возбуждение (initiation) долговременного глобального потепления в позднем плинсбахе было связано с началом Кару-Феррарской вулканической активности; когда оно сочеталось с прецессионными максимумами солнечной радиации, то было в состоянии периодически превышать климатический порог и тем самым запускать процесс (trigger) термальной диссоциации шельфовых залежей метангидратов»* [21, p. 398].

Итак, тоарский феномен примечателен в том отношении, что два фактора, влияющие на климат Земли — космический и теллурический — оказываются не альтернативными, а действующими совместно. В данном случае астрономический фактор лишь модулирует действие теллурического, будучи относительно второстепенным. Но в других ситуациях импактные события (падение астероидов или столкновение Земли с кометами?) могут сделать астрономический (космогенный) фактор «старше» фактора теллурического. Например, интенсивный палеогеновый магматизм в Карской впадине скорее всего был инициирован падением астероида, а не какими-то «земными» причинами.

Определение масштабов аноksии по $\delta^{98/95}\text{Mo}$

Недавно выяснилось, что **циклические колебания величины $\delta^{13}\text{C}_{\text{орг}}$, отражающие импульсы поступления метана в раннеюрскую биосферу, в точности повторяются колебаниями изотопного уплотнения молибдена — величиной $\delta^{98/95}\text{Mo}$** [25]. В том же Йоркширском разрезе, в 5-метровом черносланцевом интервале, отвечающем ОАЕ продолжительностью около 200 тыс. лет, фиксируются циклы величины ^{98}Mo с размахом колебаний от +1.6 до –0.8 ‰. Что же отражают эти циклы? Они

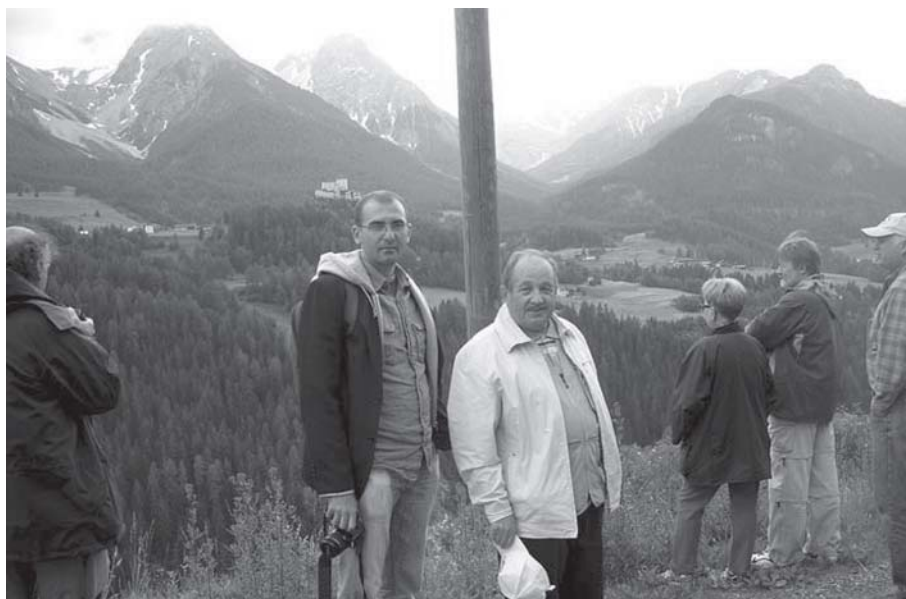
отражают колебания площадей раннететарского океана, занятых аноксическими фациями. Дело в том, что в изотопной геохимии Мо установлено изотопное фракционирование Мо в окислительных фациях — при его вхождении в океанские ЖМК. Если Мо современной морской воды (молибдат-ион MoO_4^{2-}) имеет значение $\delta^{98}\text{Mo}$, равное примерно +2.3 ‰, то молибден, поглощенный в ЖМК, значительно изотопно облегчен: $\delta^{98}\text{Mo} = -0.7 \text{ ‰}$. Но в эвксинных фациях, при количественной сульфидизации растворенного молибдена ($\text{MoO}_4^{2-} \rightarrow \text{MoS}_4^{2-}$), депонированный в углеродистом осадке Мо полностью наследует изотопный состав морской воды. **Поэтому всякое изменение величины $\delta^{98}\text{Mo}$ в черных сланцах трактуют как изменение состава морской воды соответствующего возраста, что определялось соотношением площадей аноксических и кислородных фаций.** В современном океане аноксические осадки занимают около 0.5 % площади дна, но на их долю приходится ~25 % всего депонированного в осадках молибдена! Применяя эту актуалистическую аналогию к раннететарскому океану, английские геологи [25] подсчитали, что в период раннететарского ОАЕ аноксические (и/или эвксинные) фации распространялись практически на всю площадь шельфов!

Аналогичный вывод сделан и для границы Р/Т. В породах двух далеко удаленных разрезов Р/Т границей: в хемогенных оолитовых известняках (СВ Италия) и в эвксинных черных сланцах (Британская Колумбия, Канада) зафиксировано практически одинаковое и очень низкое значение $\delta^{98}\text{Mo}$, близкое к +1 ‰. Во-первых, такое совпадение подтверждает, что эта цифра действительно отражает изотопный состав Мо морской воды мелководного позднепермского океана. Во-вторых, расчет показывает, что для столь сильного понижения величины $\delta^{98}\text{Mo}$ океан должен был быть практически полностью эвксинизирован! Это позволяет сделать радикальное предположение — не связано ли грандиозное предтриасовое вымирание морской фауны — именно с глобальной эвксинизацией позднепермского океана? [29].

Изотопная хемотратиграфия

Хемотратиграфия, т. е. корреляция разрезов с помощью изотопных показателей (чаще всего $\delta^{13}\text{C}_{\text{карб}}$ и $\delta^{13}\text{C}_{\text{орг}}$) уже давно используется в геологии докембрия — там, где осадочные толщи (нередко еще и метаморфизованные) не содержат палеонтологических остатков. Например, мощнейшая позитивная экскурсия $\delta^{13}\text{C}_{\text{карб}}$ (до +18 ‰!) — «карельский изотопный феномен» [6], причина которой до сих пор ожесточенно дебатировалась (что показал и Давос-2009), вполне успешно используется в стратиграфии карелид, потому что уже надежно датирована в интервале 2.20—2.06 млрд лет. Аналогично, череда сильных позитивных и негативных экскурсий $\delta^{13}\text{C}_{\text{карб}}$ в рифее и венде [3] давно и успешно эксплуатируется геологами, поскольку эти экскурсии являются глобальными стратиграфическими реперами, отражающими Великие Оледенения и связанные с ними перестройки биосферы. Однако Давос-2009 показал, что вследствие колоссального прогресса в методике некогда экзотические изотопные методы стали массовыми. **В итоге хемотратиграфия распространилась даже на мезозойские толщи с богатой фауной, но уже не для грубой датировки (как в докембрии), а в качестве прецизионного инструмента — для уточнения границ стратонов.**

Примером могут служить классические разрезы с границей триас/юра в Северных Известняковых Альпах (Австрия): в бассейне Айберг, который в то время располагался на пас-



Швейцарские Альпы

сивной окраине — на западе области Тетиса [26]. Детальнейшее опробование (примерно через 1 см) пограничного интервала показало негативную экскурсию $\delta^{13}\text{C}_{\text{орг}}$, состоящую из двух четких фаз. (1) *Инициальная фаза* — очень резкая (от -24 до -32‰) и очень кратковременная, отмеченная черносланцевым прослоем мощностью около 5 см, с содержанием $\text{C}_{\text{орг}}$ до 8—9, иногда до 14 %. Это еще T_3 , рэтский ярус. Именно с этой фазой совпадает во времени формирование Центрально-Атлантической магматической провинции — в связи с расколом Пангеи. (2) *Главная фаза*, менее резкая (от -24 до -28‰) и значительно более длительная (несколько метров разреза), охватывающая самые верхи T_3 и часть J_1 — геттангский ярус. Как показали австрийские геологи, обе эти фазы на границе T/J проявлены не только в регионе Тетиса, но и глобально [27]. Опуская все локальные особенности геохимии австрийских разрезов (в частности, фазы иногда разделяются не нормально-фоновыми значениями $\delta^{13}\text{C}_{\text{орг}}$, а *позитивными* экскурсиями), отметим самое главное — указанные фазы имеют совершенно четкие биостратиграфические границы: «*Инициальная и главная C-изотопные экскурсии в бассейне Айберг ограничены последним и первым появлениями в разрезе триасовых и юрских биостратиграфических маркеров (аммонитов — триасовых *Choristoras marshi* и юрских *P. Spelae n. spp.*, и юрской пыльцы *Cerebropollenites thiegartii*)*» [26, p. 185].

Недавно были опубликованы данные по двум разрезам *глубоководных отложений*, отвечающих тоарскому ОАЕ — в Апеннинах и в Альпах [28]. Итальянские и английские геологи с торжеством отметили, что детальная изотопная стратиграфия продемонстрировала в данном случае свое преимущество перед аммонитовой биостратиграфией — **она позволила точно скоррелировать даже те интервалы разреза, в которых не оказалось руководящих фоссилий!** В частности, выяснилось, что выявленная ранее асинхронность тоарского ОАЕ в бореальной и тетической областях — не более чем «биостратиграфический артефакт» — в действительности тоарский ОАЕ был строго синхронен на всей акватории раннеюрского океана!

Простой способ получения грантов

Мы коснулись лишь тех проблем из числа обсуждавшихся на Давосском форуме, которые показались нам наиболее интересными. Судя по размаху исследований мезозойских и палеогенового ОАЕ, очевидно, что они щедро финансируются, и у занятых ими стратиграфов, палеонтологов и геохимиков (работающих в тесной международной кооперации) нет проблем с получением грантов. Как же им это удастся? Очень просто — надо просто доходчиво объяснить спонсорам, что ничего актуальнее для нас, чем события, происходившие 183 или 55 млн лет назад — просто не существует. Дело в том, что эти глобальные катастрофы, как мы видели, происходили чрезвычайно быстро — вполне соизмеримо с длительностью голоценовых и современных биосферных событий. **Значит, изучая механизм мезозойских (или еще более древних) биосферных катастроф, мы получаем ключ к пониманию изменений современной нам окружающей среды.** Против такой логики никакой спонсор устоять не сможет — ведь и спонсоры обитают в той же самой биосфере, что и ученые...

Вот типовая фраза из реферата, казалось бы, весьма «далекой от жизни» статьи по изотопии Мо в тоарском ОАЕ: «*Несмотря на эпизодичность своего проявления в геологической истории, ОАЕ имеют важное значение для современности, ибо амплитуды и высокие скорости изменений окружающей среды были весьма схожими с теми, которые происходят в наши дни*» [25, p. 231]. Не могу отказать себе в удовольствии привести последнюю фразу одной из статей, остроумно иллюстрирующую сказанное: «*Есть любопытная ирония судьбы в том, что богатые органикой отложения, связанные с ОАЕ <...> и несущие полезные свидетельства глобальных изменений, в наши дни являются важным источником (добычи) углеводородов, воздействующих на окружающую среду*» [14, p. 1105].

Некоторые выводы

1. Как показывает тематика докладов на 19-й ежегодной Международной Гольдшмидтовской конференции в Давосе (июнь-2009), важное место в современной «геохимической моде» занимает изучение океанских аноксических событий (ОАЕ), т. е. глобальных экологических катастроф, породивших крупнейшие биотические кризисы и отмеченных в стратисфере горизонтами черных сланцев.

2. Беспрецедентно-массовое применение изотопных анализов огромных коллекций по детально опробованным разрезам позволило с высоким хронологическим разрешением, вплоть до отрезков геологической истории протяженностью порядка всего лишь 1 тыс. лет, воссоздать сценарии ОАЕ, состоящие из характерных фаз, отмеченных амплитудами и знаками изотопных экскурсий $S_{\text{карб}}$ и $S_{\text{орг}}$. Особенно впечатляющими представляются новейшие результаты осмиевой хронометрии — применения отношения $^{187}\text{Os}/^{186}\text{Os}$ для датирования короткопериодических колебаний процесса ОАЕ. Применение новейшей изотопии Мо позволяет хотя бы полуколичественно оценивать масштабы былой океанской аноксии — соотношение площадей дна океана, занятых аноксическими и кислородными фациями.

3. Одним из важнейших результатов в изучении некоторых ОАЕ (в частности, тоарского и палеоцен/эоценового) явилось доказательство того, что причиной сильнейших негативных аномалий $S_{\text{орг}}$ (и сопряженных с ними, примерно вдвое меньших по амплитуде негативных экскурсий $S_{\text{карб}}$) было импульсное впрыскивание в атмосферу огромных масс метана в результате диссоциации метангидратов, накопленных ранее в шельфовых отложениях.

4. Хотя собственно ОАЕ были обусловлены экзогенным (климатическим) фактором — резким потеплением вследствие создания на Земле парниковой обстановки («greenhouse»), — *первопричиной* таких потеплений был эндогенный фактор — мощнейший магматизм и вызванный им метаморфизм осадочных толщ, порождавший массы термогенного метана и метаморфогенного CO_2 . Таким образом, вновь подтверждается недавно высказанная нами мысль о том, что в старинном Великом Геологическом Споре непунистов и плутонистов-вулканистов вторые берут явный реванш.

5. Установлено, что явственная цикличность изотопных экскурсий в периоды ОАЕ может вызываться астрономическим фактором — периодами прецессии земной оси. В случае тоарского ОАЕ эндогенный (теллурический) фактор был главным (обеспечивал основной тренд изотопных экскурсий), а космогенный — второстепенным (лишь модулировал этот тренд циклами примерно равной продолжительности). Однако нельзя исключить, что в иных случаях космогенный фактор может быть более существенным, чем теллурический.

Сердечно благодарю И. В. Козыреву, любезно давшей мне для изучения трехкилограммовый том тезисов Гольдшмидтовской конференции в Давосе (Geochim. Cosmochim. Acta, 2009, vol. 73, № 13S). Желющие могут найти этот том (в формате .pdf) по адресу: <http://www.goldschmidt2009.org/abstracts/view>

Литература

1. Захаров Ю. Д., Борискина Н. Г., Попов А. М. Реконструкция условий морской среды позднего палеозоя и мезозоя по изотопным данным (на примере севера Евразии): Проекты № 359 и 434 Международной программы геологической корреляции. Владивосток: Дальнаука, 2001. 111 с.
2. Маракушев А. А. Эндогенные геохимические горизонты стратисферы // Вестник Ин-та геологии Коми НЦ УрО РАН. Сыктывкар, 2008. № 5. С. 2—4.
3. Покровский Б. Г., Чумаков Н. М. Неопротерозойские карбонаты с ультравысокими и ультранизкими значениями $\delta^{13}\text{C}$ в Байкало-Патомском прогибе и некоторых других районах Сибири и Урала // Типы седиментогенеза и литогенеза и их эволюция в истории Земли: Материалы V Всерос. литол. совещ. Екатеринбург: УрО РАН, 2008. Т. 1. С. 172—175.
4. Хэллем Э. Великие геологические споры // Пер. с англ. М.: Мир, 1985. 216 с.
5. Юдович Я. Э. Геохимия угольных включений в осадочных породах. Л.: Наука, 1972. 84 с.
6. Юдович Я. Э. Карельский изотопный феномен: неразгаданная тайна // Вестник Ин-та геологии. Сыктывкар, 2006. № 2. С. 9—12.
7. Юдович Я. Э. Эти черные-нечерные сланцы // Природа, 1994. № 1. С. 16—27.
8. Юдович Я. Э. Флюидное минералообразование — альтернатива литогенезу? Обзор // УГЖ, 2009, № 4 (70). С. 31—80.
9. Юдович Я. Э., Кетрис М. П. Геохимия черных сланцев. Л.: Наука, 1988. 272 с.
10. Юдович Я. Э., Кетрис М. П. Элементы-примеси в черных сланцах. Екатеринбург: УИФ Наука, 1994. 304 с.
11. Юдович Я. Э., Беляев А. А., Кетрис М. П. Геохимия и рудогенез черносланцевых формаций Пай-Хоя. СПб: Наука, 1998. 366 с.
12. Юдович Я. Э., Шишкин М. А., Лютиков Н. В., Кетрис М. П., Беляев А. А. Геохимия и рудогенез черных сланцев Лемвинской зоны Севера Урала. Сыктывкар: Пролог, 1998. 340 с.
13. Bernasconi S. M., Crne A. E., Mühay S., Keller C. E., Hochuli P., Erba E., Weissert H. CO_2 pulses and carbonate and biotic crises in the Mesozoic // Geochim. Cosmochim. Acta, 2009. Vol. 73. № 13S. P. A113.
14. Cohen A. S., Coe A. L., Kemp D. B. The Late Palaeocene—Early Eocene and Toarcian (Early Jurassic) carbon isotope excursions: a comparison of their time scales, associated environmental changes, causes and consequences // J. Geol. Soc. London, 2007. Vol. 164. P. 1093—1108.
15. Damsté J. S. S., Mueller A., von Bentum E., Reichert G. J., Schouten S. Oceanic anoxia, organic

carbon burial and climate change during OAE-2 // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2009. Vol. 73. № 13S. P. A1230.

16. *Erba E., Bottini C.* The response of Cretaceous calcareous nannoplankton to $p\text{CO}_2$ and ocean acidification // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2009. Vol. 73. № 13S. P. A334.

17. *Fehn U., Lu Z., Tomaru H.* Occurrence of iodine and methane in active margins: a potential link to past climatic changes // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2009. Vol. 73. № 13S. P. A359.

18. *Fehn U., Snyder G. T., Muramatsu Y.* Iodine as a tracer of organic material: ^{129}I results from gas hydrate systems and fore arc fluids // *J. Geochem. Explor.*, 2007, doi: 10.16/igexplo.2007.05.005.

19. *Ganino C., Arndt N.* Climate changes caused by degassing of sediments during the emplacement of large igneous provinces // *Geology*, 2009. Vol. 37. № 4. P. 323—326.

20. *Hesselbo S. P., Grocke D. R., Jenkyns H. C., Bjerrum C. J., Farrimond P., Bell H. S. M., Green O. R.* Massive dissociation of gas-hydrate during a Jurassic oceanic anoxic event // *Nature*, 2000. Vol. 406. № 6794. P. 392—395.

21. *Kemp D. B., Coe A. L., Cohen A. S., Schwark L.* Astronomical pacing of methane release in the Early Jurassic period // *Nature*, 2005. Vol. 437. P. 396—399.

22. *Korte C., Hesselbo S., Jenkyns H. C., Rickaby R. E. M., Spützl C.* Palaeoenvironmental significance of carbon and oxygen-isotope stratigraphy of marine Triassic—Jurassic boundary sections in SW Britain // *J. Geol. Soc. London*, 2009. Vol. 66. P. 431—445.

23. *Letolle R., Renard M.* Evolution des teneurs en ^{13}C -carbonates pelagiques aux limites Cretase-Tertiaire et Paleocene-Eocene // *C. r. Acad. Sci. Ser. D*, 1980. T. 290. N. 13. P. 827—830.

24. *Lu Z., Tomaru H., Fehn U.* Iodine ages of pore waters of Hydrate Ridge (ODP Leg 204), Cascadia Margin: Implications for sources of methane in gas hydrates // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2008. Vol. 267. P. 654—655.

25. *Pearce C. R., Cohen A. S., Coe A. L., Burton K. W.* Molybdenum isotope evidence for global ocean anoxia coupled with perturbations in the carbon cycle during the Early Jurassic // *Geology*, 2008. Vol. 36. № 3. P. 231—234.

26. *Ruhl M., Korschner W. M., Krystyn L.* Triassic-Jurassic organic carbon isotope stratigraphy of key sections in the western Tethys realm (Austria) // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2009. Vol. 291. № 1. P. 169—187.

27. *Ruhl M., Korschner W. M., Reichert G. J.* Global carbon cycle turnover at the Triassic-Jurassic boundary // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2009. Vol. 73. № 13S. P. A1131.

28. *Sabatino N., Neri R., Bellanca A., Jenkyns H. C., Baudin F., Parisi G., Masetti D.* Carbon-isotope records of the Early Jurassic (Toarcian) oceanic anoxic event from the Valdorbia (Umbria—Marche Apennines) and Monte Mangart (Julian Alps) sections: palaeoceanographic and stratigraphic implications // *Sedimentology*, 2009. Vol. 56. № 5. P. 1307—1328.

29. *Silva-Tamayo J. C., Nagler T. F., Newton R., Wignall P., Grice K., Bottcher M.* Global shallow-marine euxinia triggering the latest Permian mass extinction: Evidence from Mo-isotopes // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2009. Vol. 73. № 13S. P. A1224.

30. *Turgeon S. C., Creaser R. A.* Cretaceous oceanic anoxic event 2 triggered by a massive magmatic episode // *Nature*, 2008. Vol. 454. P. 323—326.

31. *Turgeon S. C., Hetzel A., Tiraboschi D., Creaser R. A., Brumsack H.-J., Erba E.* Contrasting osmium isotopes and Zn/Al ratios as magmatism proxies in Cenomanian—Turonian sediments // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2009. Vol. 73. № 13S. P. A1354.

32. *Weber J. N.* Possible changes in the isotopic composition of the oceanic and atmospheric carbon reservoir over geologic time // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1967. Vol. 31. № 12. P. 2343—2351.

БОЛГАРСКИЙ ГЕОЛОГИЧЕСКИЙ ФЕНОМЕН



Д. Г.-М. Н.
Я. Э. Юдович



К. Г.-М. Н.
О. С. Ветошкина



С. Н. С.
М. П. Кетрис

В 18 км западнее приморского болгарского города Варны, по обеим сторонам шоссе Варна—София, расположен замечательный туристический объект, который называется по-болгарски *«Побитите камъни»* («Вбитые камни» — буквальный перевод с турецкого «Dikili tash»), а также «Каменный лес» — название, которое в туристической книжке почему-то дают только на английском, немецком и французском языках, но не на русском. Это скопление удивительных каменных столбов — цилиндрических известковых колонн высотой до 5—8 м и диаметром 0.6—2.25 м, как правило пустотелых — трубообразных (рис. 1—3). Не удивительно, что древние люди поклонялись этим, откровенно фаллическим символам (рис. 4), а в наши дни знаменитая слепая прорицательница Ванга уверяла доверчивых слушателей, что она-де подзаряжалась энергией, излучаемой каменными столбами...

В сентябре 2008 г. на отдыхе в туристическом комплексе «Св. Константин и Св. Елена» нам посчастливилось принять участие в экскурсии на «Побитите камъни» и порадоваться тому, что в цифровом фотоаппарате нет пленки, которая может закончиться! Ибо хотелось снимать и снимать это чудо природы безостановочно, хотя мы и понимали, что профессиональные фотографы давно сделали это лучше нас...

В действительности объект, куда возят туристов, — это лишь один из шести аналогичных нижне-неоценовых объектов («групп») в окрестностях Варны — так называемая *Центральная группа*. Группы располагаются в узкой (1 км) пустынной полосе длиной 30 км — между селами Аврен на юге и Боново на севере. В каждой группе болгарские геологи [3, с. 7—31] выделяют более компактные



Рис. 1. Южная часть Центральной группы каменных столбов — туристический объект. Характерный вид группы каменных столбов, поразительно напоминающих стволы деревьев



Рис. 2, 3. Хорошо видно, что столбы трубообразны — полые внутри. (На переднем плане М. П. Кетрис, Я. Э. Юдович)

скопления столбов — «площади». Всего ими закартировано 18 таких площадей со сближенными колоннами. Например, посещаемая туристами Центральная группа разделяется лентой шоссе Варна—София на большую Южную площадь и маленькую Северную, а самая крупная Белославская группа, расположенная к ЮВ от Белославского озера, включает шесть площадей, на которых, к счастью для геологов, обнажаются различные горизонты разреза нижнего эоцена.

Болгарский геологический феномен изучается уже около 175 лет, и, как всегда в геологии, выдвинута не одна генетическая гипотеза: авторы последней книжки, отец и сын Иван и Чавдар Начевы [3], насчитали их около десятка! По свидетельству Зд. Илиева и др. [10], первые сведения о Вбитых камнях появились в заметке военного корреспондента С.Теплякова еще в 1833 г., а первые гипотезы об их генезисе также датируются 19-м столетием (две публикации Spratt, 1856 и две — Toula, 1890, 1892). С 1937 г. этот природный памятник объявлен в Болгарии охраняемой территорией; соответствующий государственный документ дополнялся в 1938, 1973, 1981 и 1995 гг. К сожалению, карьерная разработка песков к северу от г. Белослава привела к утрате многих каменных колонн.

Об этом феномене писали в 1963 г. и в нашей «Природе» [1], а всего насчитывают около 60 публикаций. Среди авторов, трактовавших данный феномен или ему подобные, без достаточных оснований называют и Чарлза Дарвина, описавшего в отчете о своем путешествии на «Бигле» (1831—1836) «каменную гору» в местности Bald Heald в ЮЗ Австралии, состоящую из цилиндрических столбов известкового песчаника. По уверению Кр. Захариевой-Ковачевой [2, с. 365], опубликованное в 1875 г. на французском языке дарвиновское описание «*напълно възпроизвежда на нашите «Побити камъни»*. На самом деле в русском тексте книги Дарвина написано следующее [5, с. 377]: «*Однажды я сопровождал капитана Фиц-Роя на Болд-Хелд; место это упоминается многими мореплавателями, где одни якобы видели кораллы, а другие — окаменелые деревья, стоящие в таком же положении, как в свое время росли. На наш взгляд, слои здесь образовались из нанесенного ветром тонкого песка, состоящего из крохотных окатанных частиц раковин и кораллов; песок постепенно покрывал ветки и корни деревьев, а также множество наземных моллюсков. Затем все это отвердевало*



Рис. 4. Не удивительно, что столбы откровенно фаллического облика были предметом поклонения древних людей

вследствие того, что туда просачивались известковые вещества, а цилиндрические полости, оставшиеся после разложения дерева, точно так же были заполнены твердым псевдосталактитовым камнем. В настоящее время дождь и ветер уносят более мягкие части, а потом слепки корней и ветвей деревьев выходят на поверхность и производят обманчивое впечатление мертвого леса».

Из дарвиновского описания очевидно, что Кристина Захариева-Кочиева поторопилась выдать желаемое за действительное — болгарские каменные столбы, находящиеся в нормально-морских (а не наземных) отложениях, никаких корней или ветвей не имеют, а сходство их со стволами деревьев — не большее, чем у любого столба с округлым сечением.

В наиболее обстоятельном современном исследовании Ивана и Чавдара Начевых подчеркнуты следующие **диагностические признаки** каменных столбов [3]:

1. Это единичные простые, реже сдвоенные и осложненные боковыми выростами вертикальные цилиндрические карбонатные столбы и/или группы таких столбов, размещенные в рыхлых бескарбонатных кварцевых песках и алевроитах. Судя по одинаковым палеонтологическим остаткам, столбы явно сингенетичны с вмещающими породами и ни в коем случае не могут трактоваться как постседиментационные «конкреции» [2, с. 365].

2. Текстура столбов имеет характерную поперечную зональность: прочную сильно карбонатизированную периферию, сложенную карбонатным песчаником или алевролитом (со всеми переходами к песчанистому или алевроитовому известняку), и рыхлую сердцевину, сложенную такими же бескарбонатными песками и алевроитами, как и вмещающие породы. В современном гипергенезе эта сердцевина выветривается, и в результате образуется внутренняя полость, а столбы превращаются в трубы (*каковыми они скорее всего и были первоначально — добавим от себя!*). Впрочем, некоторые группы особо толстых столбов имеют не круглое, а полигональное сечение.

3. Субстратом столбов является твердый известковый хардграунд на приподнятых участках бывшего песчаного морского дна (*добавим от себя: но отнюдь не ископаемая почва, чего следовало бы ожидать, будь столбы окаменелыми деревьями!*). Перекрывается вся «столбоносная» дикилиташская свита ипрского возраста (около 51—52 млн лет назад) пластами литорального, сублиторального или неритового нуммулитового известняка.

4. Процесс формирования карбонатных столбов на протяжении ипрского века раннего эоцена несколько раз повторялся. Так, в Белославском карьере удастся в разрезе мощностью 40—45 м наблюдать уникальную картину: пять горизонтов (уровней) со столбами высотой до 10 м и диаметром до 2, иногда — до 6 м. В других же местностях обнажаются только некоторые из этих уровней — чаще только два верхних. Уровни разделяются мелководными нуммулитовыми известняками.

5. Карбонатное вещество в столбах — биогенное. Под микроскопом оно образует два морфотипа: темный интерстициальный микробиально-водорослевый микрит (с реликтами клеток цианобактерий или водорослей) и более поздний светлый микроспарит с примесью терригенных зерен.

6. Важной особенностью (ранее не замеченной) столбов в «промежуточной фациальной зоне», т. е. средней между северной, относительно более глубоководной (существенно терригенной), и южной — более мелководной (более карбонатной) — является широкое развитие в нижних частях столбов **биоморфных образований** — карбонатных строматолитов, сферических и гроздьевидных онкоидов (размерами до 20 см) с концентрической зональностью и трубчатых ихнофоссилий — карбонатных выполнений по ходам червей-аннелид. Рассмотрев 11 (!) предложенных ранее гипотез о генезисе столбов, Начевы все их отвергли и предложили свою. Они сочли возможным сопоставить столбы с «микроатоллами» и назвали болгарский феномен так: «*Варненские бактериально-водорослевые колонны*».

Однако даже эта ультрасовременная концепция, в которой учтены новейшие палеонтологические данные (строматолиты, онкоиды, ихнофоссилии) не отвечает на главный вопрос: **почему же эти «микроатоллы» имеют такую поразительно правильную трубообразную форму?**

Наиболее соблазнительно было бы считать столбы окаменевшими деревьями, в пользу чего высказался наш известный палеонтолог Л. Ш. Давиташвили [1]. Казалось, что его соавтор, болгарская палеонтологиня Кр. Захариева-Ковачева в 1969 г. нашла решающую улику древесной природы столбов: в одном из столбов во внутренней полости (которая часто бывает пустой) ей удалось обнаружить остаток минерализованного ствола болотного кипариса, наиболее близкого к виду *Taxodium distichum* R. & Ch. Итак, природная загадка разгадана? Все столбы — суть окаменелые деревья прибрежных эоценовых болот (например, затопленные морской трансгрессией): просто в них

древесная ткань полностью сгнила, и от нее не осталось никаких следов. К сожалению, эта соблазнительная идея находится в серьезном противоречии с фактами:

1. Минерализованные «леса» отнюдь не являются редкостью [6]. Однако они «растут» на субстрате, который представляет собою углистую породу — ископаемую почву. Например, в разрезе нижнемеловых угленосных отложений Кангаласского мыса нами было задокументировано до десятка горизонтов ископаемых почв с «растущими» на них пеньками — либо углефицированными, либо минерализованными карбонатом [7]. Но болгарские каменные столбы, как уже сказано, «растут» на морском известняковом хардграунде. Предположить же (что допускал, в частности, Давиташвили), что это были громадные водоросли (а не деревья) — опять-таки нельзя: почему же они минерализовались в форме труб?

2. Все минерализованные (карбонатом, кремнеземом, сульфидами) деревья, даже если в них уже совсем не осталось органического вещества, сохраняют реликты структуры замещенной древесины (чаще всего только периферии ствола — его коры). Здесь же, как показано всеми исследователями и как видно и в наших образцах (рис. 5—7), столбы сложены отнюдь не псевдоморфной минерализацией, а самой настоящей осадочной породой — в данном случае, известковым кварцевым песчаником (или песчанистым известняком). Каким образом нормальная осадочная порода может полностью заместить ствол, не оставив никаких следов от его бывшей текстуры, — непонятно. Представить это-го никак нельзя.

Но если это не деревья, то что же? Одна любопытная идея на этот счет уже выдвигалась — столбы трактовались как трубы бывлой разгрузки метана. Однако Начевы об этой идее высказались в английском резюме своей книжки весьма пренебрежительно: «*The methane-derivative hypothesis is an idea without any scientific grounds*» [3, с. 106]. Между тем нельзя не видеть известного сходства Болгарского феномена с «Покинутым городом» (Lost City) на Срединно-Атлантическом хребте, где карбонатные трубы-башни высотой до 60 м сформированы низкотемпературными водородно-метановыми «вентами», генерированными абиогенным процессом серпентинизации подстилающих гипербазитов [11]. Отличить нормально-морской карбонат от метаногенного можно с помощью изотопного анализа карбонатного углерода: если карбонатное вещество столбов является обычным морским, то оно должно иметь нормальный изотопный состав углерода, т. е. величину $\delta^{13}\text{C}_{\text{карб}} = 0 \pm 2 \text{ ‰}$.

Чтобы проверить эту идею, во время посещения с турггруппой Южного поля Центральной группы каменных столбов в сентябре 2008 г. мы отобрали три кусочка карбонатного песчаника из трех разных столбов*. Шлифы показали вполне однотипную картину — карбонатные песчаники, в которых угловатые обломочные зерна кварца и полевого шпата скрепляются кальцитовым це-

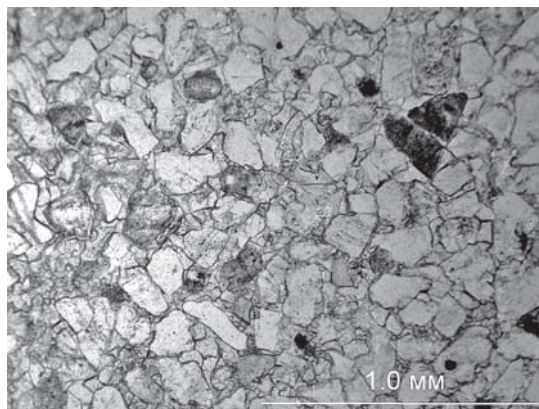


Рис. 5. Микроструктура столбов. Угловатые зерна кварца и полевого шпата скреплены кристаллическим (спаритовым) кальцитовым цементом базального типа. Обр. 1, с анализатором

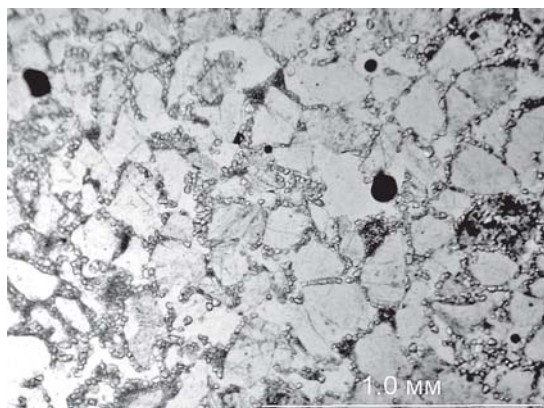


Рис. 6. Микроструктура столбов. Менее карбонатная порода: цементация контактового типа — мелкие зерна карбоната развиваются только на контактах зерен. Обр. 2, без анализатора

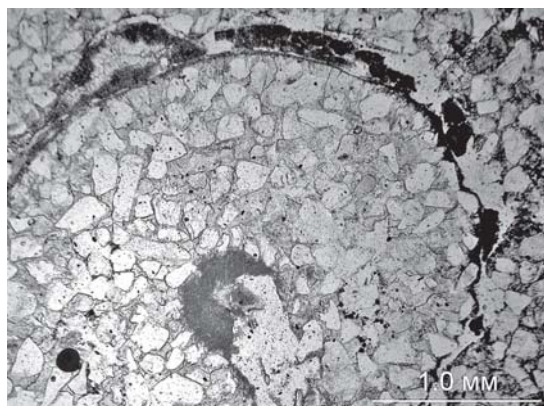


Рис. 7. Странные кольца карбоната в карбонатном песчанике — возможно, это «микротрубы» внутри большого трубообразного столба? Обр. 3, с анализатором

* Не могло быть и речи, чтобы ОТБИВАТЬ образцы от столбов в национальном геологическом памятнике Болгарии, включенном в реестр Охраняемых территорий ЮНЕСКО! Поэтому мы просто подобрали лежавшие на грунте кусочки.

ментом двух типов — базального (рис. 5, 7) и контактового (рис. 6). Помимо карбонатного цемента (преимущественно спаритового, микрита мы здесь не видим) здесь попадаются раковинки фораминифер, а также удивительные кольцевые карбонатные образования — возможно, «микротрубы» (?) (рис. 7).

Изотопный анализ карбонатного вещества осуществила О. С. Ветошкина на масс-спектрометре Delta V Advantage, используя метод Continuiuos Flow, с применением устройства пробоподготовки Gas Bench II. Образцы разлагались концентрированной ортофосфорной кислотой по стандартной методике. Для определения изотопного состава $C_{\text{карб}}$ и $O_{\text{карб}}$ использовали CO_2 , полученный при растворении кальцита при 80 °C в течение 1 часа. В качестве лабораторного рабочего стандарта использовали CO_2 со значениями $\delta^{13}C = -50.2 \text{ ‰}$ (PDB) и $\delta^{18}O = -4.0 \text{ ‰}$ (SMOW). Лабораторный стандарт калибровали по международному аттестованному стандарту KN-2. Настройка и работа прибора и регистрация данных осуществлялись в автоматическом режиме под контролем компьютерной системы с программным обеспечением ISODAT NT. Результаты приведены в таблице в единицах PDB для углерода и в единицах SMOW — для кислорода. Погрешность воспроизводимости параллельных определений составляет 0.1 ‰ по углероду и 0.2 ‰ по кислороду.

Фазовый химический состав (%) и изотопный состав* карбонатного углерода и кислорода в трех образцах из каменных столбов Центральной группы (Южный участок)

Образец	Н.о.	CO ₂	CaO	MnO	Fe ₂ O ₃	MgO	P ₂ O ₅	$\delta^{13}C$, ‰ (PDB)	$\delta^{18}O$, ‰ (SMOW)
1	64.00	15.19	18.97	0.02	0.09	0.59	0.006	-31.34±0.04	28.36±0.06
2	74.95	10.58	13.40	<0.02	<0.05	<0.5	0.009	-5.77±0.06	20.26±0.04
3	61.51	15.70	20.52	<0.01	<0.05	<0.5	0.042	-23.27±0.04	26.47±0.05

*Каждая цифра — среднее из двух определений.

Как видно в таблице, породы должны аттестоваться как псаммо-мергели, содержащие 35—40 % карбонатного вещества, представленного чистым кальцитом. Изотопный анализ двух образцов показал исключительно легкий углерод, который невозможен даже для диагенетического карбоната, обогащенного биогенным легким изотопом ^{12}C . Такой состав могут иметь только карбонаты, образовавшиеся при окислении метана по схеме: $CH_4 + O_2 = CO_2$; $CO_2 + H_2O = H_2CO_3$; $CO_3^{2-} + Ca^{2+} = CaCO_3$. В обр. 2 карбонатный углерод, очевидно, имеет смешанную природу — нормально-морскую и метаногенную.

Когда Ольга Савватьевна Ветошкина осенью 2008 г. делала изотопные анализы, мы не подозревали о том, что нас уже опередили! Редактор Трудов геологического общества Болгарии прислал нам свежее сообщение Евы де Бувер с бельгийскими и болгарскими коллегами, где были приведены изотопные анализы карбонатов каменных столбов [8], опубликованные ими еще в 2006 г. в престижном *Sed. Geology*, в которых значения $\delta^{13}C_{\text{карб}}$ достигали -44.5 ‰ [9] с сильными вариациями (до 8 ‰) в пределах одного столба.

Примеров современного (или очень недавнего) образования изотопно-легких метаногенных карбонатов известно уже немало. Так, как отмечают Э. М. Прасолов и др. [4], в зонах современной подводной разгрузки флюидов на морское дно импульсно поступает катагенетический («термогенный») метан с величинами $\delta^{13}C$ в диапазоне от -30 до -50 ‰ . В местах этих сипов формируются карбонаты, представляющие смесь нормального морского карбоната с $\delta^{13}C_{\text{карб}}$ около 0 и сильно изотопно облегченного карбоната, образованного при окислении метана. Вследствие этого средний изотопный состав углерода таких карбонатов резко аномален и близок к -40 ‰ , достигая такого фантастического значения, как -46.2 ‰ . В нижней части шельфа в СЗ части Черного моря на глубине 230 м обнаружены известковые образования высотой до 4 м, располагающиеся над выходами метана. Они образованы бактериями-археями, разрушающими метан. По существу, это как бы «бактериальные рифы» [12].

Могла ли быть территория морского дна раннеэоценового моря в окрестностях Варны зоной разгрузки метановых флюидов? На наш взгляд, это вполне вероятно. Во-первых, такая идея подтверждается расположением некоторых столбов — строго «по линейке», что возможно в случае поступления метана по разломам. Начевы описывают такую картину в Страшимировской группе, а также на Белославской—западной площади [3, с. 101—102]. Во-вторых, согласно их палеогеогра-

фической реконструкции, площадь со столбами находилась в зоне перехода от шельфа (на севере) к предгорному Куло-Обзорскому прогибу (на юге) — перед воздымающимся Балкано-Альпийским орогеном.

Не имея достоверной геологической информации, мы все же рискуем предположить, что на границе шельфа и прогиба вполне могла существовать система глубинных разломов, по которым происходила струйная разгрузка метана. В местах разгрузки метана формировались оазисы жизни: здесь селились колониальные цианеи, маты которых сформировали слоистые постройки-строматолиты; пошли в рост колонии архей-метанотрофов, которыми в свою очередь питались нанопланктон, донные фораминиферы и нуммулиты. При обильном бактериально-водорослевом питании у основания колонн (каналов разгрузки метана) охотно селились двустворки и губки; свежий карбонатный осадок энергично перерабатывался червями-аннелидами, извлекавшими из него остатки органики. **В целом «метановый» механизм формирования каменных столбов выглядит достаточно правдоподобным** (а Ева де Бувер с коллегами [8, 9] в нем вообще нисколько не сомневаются).

Остается одно темное пятнышко на этой красивой картине: найденный Кристиной Захариевой-Ковачевой реликт ствола таксодиевых. Непонятно: как его согласовать с метановой гипотезой? Аналогичный вопрос как-то задавали себе наши офицеры — герои великой повести Виктора Некрасова «В окопах Сталинграда»: «Как это мы смогли победить немцев? Ведь они были намного нас сильнее». И отвечали на этот вопрос чисто по-русски: «А <...> его знает...».

По правде говоря, и в нашем случае трудно придумать иной ответ...

* * *

Сердечно благодарим профессора Софийского университета Грету Марковну Ескенази за помощь с болгарской литературой. Канд. г.-м. наук Наталья Юрьевна Никулова помогла нам сфотографировать шифы. Редактор Трудов Болгарского геологического общества Радослав Наков любезно прислал нам две статьи, в том числе и самую свежую публикацию болгарско-бельгийского коллектива [8].

Литература

1. Давиташвили Л. Ш., Захариева-Ковачева Кр. Загадка «каменного леса» в Болгарии // Природа, 1963. № 9. С. 90—91.
2. Захариева-Ковачева Кр. Отново по въпроса за «Каменната гора» (Дикилиташ) в околности на Варна // Спис. Бълг. геол. друж-во, 1969. С. 30, № 3. С. 364—368.
3. Начев И. К., Начев Ч. И. «Побитите камъни» — бактериално-водораслови колонии. София: Артик-2001. 110 с.
4. Прасолов Э. М., Лохов К. И., Логвина Е. А. и др. Происхождение карбонатов в районах современной подводной разгрузки флюидов по данным изотопной геохимии (Черное и Охотское моря, Кадисский залив) // Региональная геология и металлогения, 2006. № 28. С. 158—173.
5. Чарлз Дарвин. Путешествие натуралиста вокруг света на корабле «Бигль». М.: Мысль, 1976. 453 с.
6. Юдович Я. Э. Геохимия угольных включений в осадочных породах. Л.: Наука, 1972. 84 с.
7. Юдович Я. Э. Грамм дороже тонны: Редкие элементы в углях. М.: Наука, 1989. 160 с.
8. De Boever E., Dimitrov L., Swennen R., Muchez P. Methane-derived fluid migration and processes of carbonate diagenesis — study of a paleo-seep system (Pobiti Kamani area, Varna, Bulgaria) // Geoscience 2008: Proc. Nat. Conf. Bulg. Geol. Soc. Sofia, 2008. P. 65—66.
9. De Boever E., Swennen R., Dimitrov L. Lower Eocene carbonate cemented chimneys (Varna, NE Bulgaria): Formation mechanisms and the (a)biological mediation of chimneys growth? // Sed. Geol., 2006. Vol. 185, № 3—4. P. 159—173.
10. Iliev Z., Nikolov G., Kourtev K. «Pobitite kamani» («Dikili-tash», the upright columns), a unique natural and geologic phenomenon // Geol. Balcanica, 1998. Vol. 28, № 3—4. P. 87—90.
11. Kelley D. S., Brazelton W. J., Baross J. A. Lost City: Serpentinization and life // Geochim. Cosmochim. Acta, 2008. Vol. 72, № 12S. P. A 460.
12. Schumann G., Thiel V., Reitner J. Microbial reef communities at cold seeps on the lower Criomean shelf (Black Sea) // Schriftenr. Dtsch. Ges. Geowiss., 2005. № 39. S. 351. ([Proc.] Intern/ Conf. and Ann. Meet. «GeoErlangen 2005: System Earth-Biosphere Coupling Regional Geology of Central Europe» (Erlangen: 24—29 Sept. 2005).

«ТАИНСТВЕННЫЕ СВЯЗИ»: ФОСФАТОНАКОПЛЕНИЕ И ЧЕРНЫЕ СЛАНЦЫ

Одним из ярких феноменов в геохимии и минералогии черных сланцев является частая ассоциация с ними фосфоритов. Ученые уже давно бьются над вопросом о том, существует ли между формированием черных сланцев и образованием фосфоритов генетическая связь. По крайней мере, *пространственная связь* тех и других (парастерезис) сомнений не вызывает: все крупнейшие месторождения пластовых фосфоритов ассоциируются с черными сланцами. Таковы бассейны Каратау в Казахстане, Хубсугул-Ухагол в Монголии, Синань в Китае, Низкие Гималаи в Индии, Джорджина в Австралии, Фосфория в США [25].

Ассоциация фосфоритов с черными сланцами

Как показал Э. А. Еганов [9], разновозрастные фосфоритоносные толщи каратауского типа («агрегации») имеют не только сходные наборы литотипов, но и обладают весьма сходным строением разреза («главной последовательностью»), отражающим некую общую закономерность седиментации:

(1) нижняя терригенная толща ⇒ (2) перерыв ⇒ (3) базальные карбонатно-терригенные слои ⇒ (4) мелководные доломиты ⇒ (5) кремнистые породы ⇒ (6) фосфориты ⇒ (7) кремнисто-глинистые сланцы ⇒ (8) глубоководные карбонаты.

В этой последовательности пачки (7) и (5), иногда также и (8) — являются углеродистыми (черными сланцами). Поскольку, согласно Э. А. Еганову, эта «главная последовательность» отражает не что иное, как трансгрессию моря на край континента, то положение фосфоритов в этой последовательности — закономерно, и их ассоциация с черными сланцами не должна быть случайной.

Эта идея подкрепляется и двумя косвенными геохимическими свидетельствами. Во-первых, большинство пластовых фосфоритов несут повышенные содержания органического вещества (ОВ), позволяющие аттестовать их как черные сланцы по признаку $C_{орг} > 1\%$ [24]. Во-вторых, взятые как целое, черные сланцы обладают повышенным кларком фосфора. По расчетам **Марины Петровны Кетрис** [25; 35] все основные литотипы черных сланцев обогащены фосфором (приведены медианные содержания):

Литотипы черных сланцев	P, г/т
Кремнистые, терригенные и туфогенные	1200 ± 100
Карбонатные	710 ± 70

ОВ как вероятный источник фосфора в черных сланцах

Фосфор является важнейшим биоэлементом: без него невозможны функционирование механизма наследственности (ДНК, РНК), метаболизма (АДФ, АТФ) и само существование клеток, поскольку он входит в фосфолипиды клеточных мембран. Нет фосфора — нет и углеродной жизни.

По данным, сведенным Г. Н. Батуриным [2], Х. Рёзлером и Х. Ланге [40, S. 390], основные биопродуценты ОВ содержат много фосфора ($P_{био}$, модальные и средние содержания на сухое вещество):

Биопродуценты ОВ	P, %
Наземные растения	0.1—0.3
Фитопланктон	0.6—0.8
Планктон	0.425

Водоросли	0.28
Черви	0.81
Рыбы	1.8
Зоопланктон + нектон (наша оценка)	1.0
Костный детрит	11.8
Фекальные пеллеты	0.5—5

Поэтому биологическая продукция поверхностных вод океана (т. е. вод в пределах фотической зоны) напрямую связана с концентрацией фосфора. Живущий планктон изымает растворенный фосфат $(\text{PO}_4^{3-})_{\text{водн}}$ из воды, так что в фазы «цветения» поверхностных вод содержание $(\text{PO}_4^{3-})_{\text{водн}}$ может снижаться почти до нуля [2]; когда планктон отмирает и опускается в более глубокие слои океана, планктоногенное ОВ разлагается и $\text{P}_{\text{орг}}$ снова переходит в форму $(\text{PO}_4^{3-})_{\text{водн}}$, которая накапливается в холодных водах на глубинах 200—400 м. Эти богатые растворенным фосфатом глубинные воды являются важным ресурсом фосфора в океане. В зонах апвеллинга на шельфе они периодически поднимаются кверху и вызывают вспышки биопродуктивности. Как известно, именно этим зонам обязано всё мировое рыболовство, потому что вследствие увеличения биопродуктивности фитопланктона на один-полтора порядка, соответственно возрастает продуктивность всей пищевой цепи (фитопланктон — зоопланктон — нектон, рыбы и т. д.).

Фоссилизация фосфора: геохимические барьеры

Биологический цикл фосфора



это главная часть цикла фосфора в океане. Но все же этот цикл (так же, как и цикл углерода) отчасти разомкнут: некоторая часть биогенного детрита (как органического, так и в особенности минерального — костного фосфата) с содержащимся в нем $\text{P}_{\text{био}}$ не успевает разложиться в столбе воды и достигает дна. Здесь ОВ до захоронения продолжает разлагаться аэробными микроорганизмами, а после захоронения (т. е. в диагенезе) — анаэробными, среди которых главную роль играют сульфат-редуцирующие бактерии. Поэтому в осадке появляется дополнительная ветвь фосфорного цикла:



Однако здесь выражение $(\text{PO}_4^{3-})_{\text{водн}}$ обозначает фосфат, растворенный не в наддонном столбе воды, а в поровых водах. *Эта разница оказывается принципиальной, потому что часть $(\text{PO}_4^{3-})_{\text{водн}}$ в поровых водах может не возвратиться в наддонную воду бассейна, зафиксировавшись на геохимических барьерах в нерастворимой форме и тем самым надолго (или даже навсегда) выйти из биологического цикла фосфора.*

Таким образом, эта ветвь цикла фосфора выглядит как



где значком $(\text{PO}_4^{3-})_{\text{деп}}$ мы обозначили фоссилизованный фосфор, «депонированный» в осадке. Депонирование фосфора может осуществляться двумя путями.

Первый путь — прямое унаследование части биогенного фосфора $\text{P}_{\text{био}}$ — в виде остаточного $\text{P}_{\text{био}}$ — либо в составе захороненного ОВ и копролитов (собственно форма $\text{P}_{\text{орг}}$), либо в составе костного детрита (хотя и минеральная, гидроксил-апатитовая, но также биогенная форма).

Недавно удалось прояснить конкретную форму остаточного $\text{P}_{\text{био}}$ в углеродистых илах залива Саанич, для которых характерна необыкновенно высокая скорость фосфатной седиментации [32]. Здесь были обнаружены так называемые *волютиновые гранулы* размером 0.5—3 мкм, сложенные полифосфатами. Поскольку точно такие же гранулы образуются и в клетках живых диатомей, исследователи пришли к выводу, что эти гранулы — биогенные, отчасти унаследованные в осадке при разложении диатомового планктона. Вследствие слабой растворимости, волютиновые гранулы могут сохраняться в осадках не менее 60 лет, таким образом выводя фосфор из биологического круговорота. При этом выяснилось, что часть полифосфатов в осадке минерализуется, переходя в апатит, на что прямо указывали находки переходных, слабо окристаллизованных частиц апатита [31].

В экспериментах московских палеонтологов было показано, что депонирование фосфора в форме $P_{\text{орг}}$ может осуществляться цианеями. В лаборатории акад. Г. А. Заварзина были поставлены опыты по фосфатизации бентосной нитчатой цианеи *Microcoleus chthonoplastes* из галофильных матов в гиперсоленых лагунах, таких как Сиваш в Крыму. Было установлено, что оптимальной для культивирования *M. chthonoplastes* является концентрация фосфора в среде 4 мг/л. При большей концентрации цианея перестает расти, но накапливает (запасает) фосфор внутри клеток в виде волютиновых зерен. Одновременно, при концентрации фосфора 18—36 мг/л клетки цианеи выделяют защитный слизистый чехол (гликокалис), состоящий из фибрилл целлюлозы, погруженных в аморфную массу. У *M. chthonoplastes* толщина гликокалиса может вдвое превышать толщину нитей. **Запасенный в клетках фосфор при аэробном или анаэробном разложении отмершей цианеи резко поднимает концентрацию фосфора в растворе (до 50 мг/л), что и ведет к осаждению фосфата, т. е. к фосфатной минерализации отмерших клеток¹.**

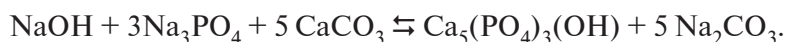
Электронно-микроскопические наблюдения показали, как конкретно происходит фосфатизация: «При дальнейшем повышении концентрации фосфора выше 36 мг/л на поверхности клеток в слизистом чехле возникают отдельные глобулы <...>. Затем эти глобулы объединяются сперва в бляшки, потом в муфты, а затем в сплошной минеральный чехол, покрывающий нити цианобактерий снаружи, но не проникающий внутрь <...>. Внутренняя поверхность нитей остается гладкой, значит, образующийся фосфат замещает только слизистый чехол, не трогая сами трихомы. В ряде случаев наблюдалось, что после формирования минеральных чехлов живые трихомы их покидали, оставляя за собой полую трубку <...>» [6, с. 62—63].

Второй путь — депонирование части $(PO_4^{3-})_{\text{водн}}$ растворенного либо в надонных, либо в поровых водах — фиксация растворенного фосфата на геохимических барьерах, возникающих в осадках.

Хотя оба пути фоссилизации фосфора ведут к формированию фосфоритов, они несопоставимы по масштабам. Прямое унаследование биогенного фосфора порождало залежи костного фосфата, гуано и раннеордовикских оболочковых фосфоритов (скопление фосфатных раковинок брахиопод-оболуд). Однако депонирование «обезличенного» фосфата на геохимических барьерах порождает неизмеримо большие по запасам залежи пластовых и желваковых фосфоритов.

В настоящее время известны по меньшей мере пять геохимических барьеров для растворенного фосфата.

1. Первый и главный геохимический барьер — кальциевый, поскольку фосфат кальция $Ca_3(PO_4)_2$ обладает низкой растворимостью. При высокой концентрации в поровых водах $(PO_4^{3-})_{\text{водн}}$ возможна прямая садка фосфата; однако неизмеримо чаще происходит процесс метасоматической фосфатизации твердой карбонатной фазы по схеме формирования апатита, реализованной в знаменитых экспериментах Л. Эймза [29] в системе «натриевый фосфат — карбонат» [7, с. 136]:



Реакция фосфатизации карбоната (например, раковинок бентосных фораминифер или любых других биогенных карбонатов) легко идет при подщелачивании среды и, что особенно важно, не требует высоких содержаний фосфата: она реализуется уже при $[PO_4^{3-}] > 0.1$ ppm, т. е. при концентрации фосфата > 0.1 мг/л. По мере диагенеза, образовавшийся карбонат-гидроксил-апатит сбрасывает избыток (ОН) и принимает в свою структуру ионы F^- ; так постепенно формируется самый распространенный фосфатный минерал — франколит (карбонат-фтор-апатит), $Ca[PO_4]_2[CO_3][OH, F]_2$.

2. Второй по значимости барьер — гидроксидно-железный. Давно установлено, что свежеосажденные гелевидные гидроксиды Fe, обладающие положительным зарядом поверхности, эффективно поглощают растворенный фосфат; по мере кристаллизации гидроксидов, этот адсорбированный фосфат постепенно формирует минеральную фазу типа характерного для некоторых болот гипергенного минерала вивианита $Fe_3[PO_4]_2 \cdot 8H_2O$. В некоторых случаях фосфаты с Fe(II) могут сохраниться в осадке; например, в плиоценовых карбонатных глинах Болгарии обнаружили зо-

¹ Напомним, что даже в наиболее богатых растворенным фосфором поровых водах углеродистых диатомовых осадков на шельфе Намибии, где Г. Н. Батулин описал формирование диагенетического фосфата, концентрация PO_4^{3-} составляет всего 8—9 г/т (т. е. мг/л) [25, с. 199]. Кстати, остается некоторая неясность в отношении цитированных данных Л. М. Герасименко и Г. Т. Ушатинской: это концентрации фосфора (P) или фосфата (P_2O_5 , PO_4^{3-})? Напомним, что $P_2O_5 = 2.27 P$.

нальные конкреции диаметром 1.0—1.5 см, сложенные Са—Fe фосфатом анапаитом. Очевидно, они могли сформироваться только в восстановительной обстановке диагенеза, при наличии в среде Fe^{2+} [41]. Сравнительно недавно в абиссальных осадках океана также обнаружили сложные (Са-Fe) формы фосфатов.

Но все же неизмеримо чаще барьером являются гидроксиды не Fe(II), а Fe(III). Так, еще в 1970-х гг. на фациальном профиле осадков Тихого океана советскими океанологами было установлено, что в осадках двухзонального строения (окисленная/восстановленная зоны) фосфор следует за железом и накапливается в окисленном слое, уходя из восстановленного (и в частности, концентрируется в железо-марганцевых конкрециях примерно в той же пропорции, что и железо). Если же осадок монозональный — полностью восстановленный, то вследствие отсутствия железоокисного геохимического барьера до 25 % фосфора возвращается в наддонную воду [5].

В специальной лабораторной установке изучались процессы на границе осадок/вода в колонках натуральных осадков с берега Эльбы. Было показано, что в восстановительных бескислородных условиях происходит растворение гидроксидов Fe и Mn, а также ассоциирующих с ними примесей PO_4^{3-} , As, Co, Cr, а при возврате окислительных условий на границе раздела, элементы вновь концентрируются в окисленной пленке вместе с Cu, Cd и Zn [39].

Эти (и многие другие, аналогичные) данные были наглядно обобщены на концептуальной схеме [28, р. 131] (рис. 1). На ней показано, что ***Fe-гидроксидный барьер в осадке существует только под кислородными водами***; в аноксических фациях (рис. 1, правая часть) этого барьера нет, и поэтому значительная часть фосфора беспрепятственно возвращается в наддонную воду.

3. Третий возможный барьер — гидроксидно-алюминиевый. В частности установлено, что при выветривании фосфатоносных черных сланцев часто образуются вторичные водные алюмофосфаты типа варисцита, эвансита, вавеллита [27]. В процессах превращения торфа в бурый уголь $(\text{PO}_4^{3-})_{\text{водн}}$, растворенный в кислых поровых водах торфяного пласта, отжимается к ближайшему щелочному барьеру — породам почвы и кровли (или к внутрипластовым породным прослоям — партингам), где также отмечали образование алюмофосфатов [26]. В отличие от Fe-гидроксидного,

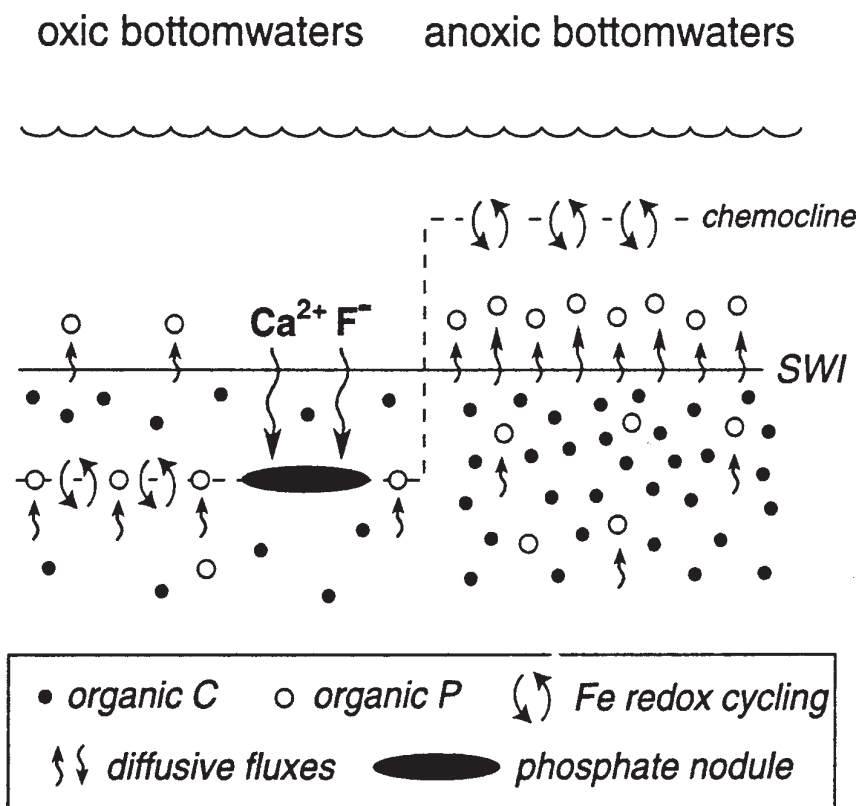
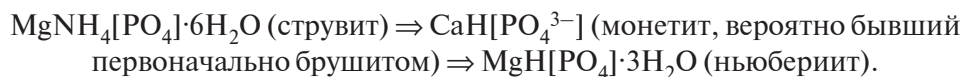


Рис. 1. Концептуальная схема редокс-цикла фосфора в осадках. Слева — под кислородными наддонными водами, справа — под аноксическими. Вследствие временного депонирования фосфора на железном барьере, под кислородными водами возможно формирование диагенетических фосфатных стяжений. Напротив, в аноксической фации большая часть первично-биогенного фосфора регенерируется и покидает осадок, возвращаясь в наддонную воду. SWI — поверхность раздела осадок/вода. Взято у Т. Алгео и Е. Ингалла, 2007 г. [28, р. 131]

этот барьер «равнодушен» к колебаниям Eh и при наступлении аноksии удержит захваченный ранее фосфор [21].

4. В сильно щелочных аммиачных средах возможна также фиксация фосфора в виде редкого аммоний-магниевого фосфата — струвита $\text{NH}_4\text{Mg}[\text{PO}_4] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. На этом основании мы высказывали предположение о вполне вероятном присутствии струвита в таких черных сланцах, в биопродуктах ОВ которых была велика доля богатых азотом белковых компонентов зоопланктона, зообентоса и нектона [25]. Это предположение, быть может, сохраняет силу и для *граптолитовых черных сланцев*, ибо в хитине граптолитов также много азота.

В озерных диатомитах калифорнийского озера Mono Lake описаны магниезиальные фосфаты, образующие онтогенетический ряд, предположительно начинавшийся со струвита и завершающийся ньюбериитом:

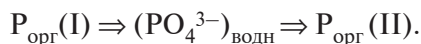


Вначале кристаллы струвита покрываются корочкой монетита, а затем оба минерала разлагаются и замещаются ньюбериитом, например по схеме:



Предполагают, что струвит и монетит формировались либо непосредственно в залежах гуано, либо прямо под ними. Затем залежи были затоплены водами озера, что и привело к разложению струвита с выделением аммиака [30].

5. Недавно обнаружено существование еще одного вторичного геохимического барьера для $(\text{PO}_4^{3-})_{\text{водн}}$, но не минерального, а органического! Оказывается, в клетках бактерий, разлагающих органическое вещество осадка, также могут формироваться нерастворимые в воде полифосфатные волютиновые гранулы [28] — того же типа, как и в клетках диатомей и цианей. Если первично-биогенный органически связанный фосфор в исходном живом веществе обозначить как $\text{P}_{\text{орг}}(\text{I})$, то в данном случае в диагенезе осуществляется еще один процесс депонирования части первичного $\text{P}_{\text{био}}$:



Оказывается, этот вторичный волютиновый барьер (как и железный) также редокс-чувствительный: диапазон Eh, при котором происходит бактериальное депонирование фосфора, перекрывается с диапазоном Eh, соответствующим переходу $\text{Fe}(\text{II}) \rightarrow \text{Fe}(\text{III})$ [28].

6. Наконец, «для полноты картины» упомянем о некоторых экзотических геохимических барьерах для фосфора, а именно уранильном (UO_2^{2+}) и полиметальном (Cu^{2+} , Pb^{2+} , и некоторые др.); эти катионы при взаимодействии с $(\text{PO}_4^{3-})_{\text{водн}}$ дают, подобно Ca^{2+} , малорастворимые фосфаты. Экзотичность этих барьеров объясняется низкими кларками сульффилов и тем более урана. Тем не менее в средах, аномально богатых ураном или сульффилами, часть растворенного фосфата может депонироваться и в этих редких формах (отенит $\text{Ca}(\text{UO}_2)_2[\text{PO}_4]_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, пироморфит $\text{Pb}_5[\text{PO}_4]_3\text{Cl}$, бирюза $\text{CuAl}_6[\text{PO}_4]_4(\text{OH})_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и др.).

Редокс-циклы фосфора

То обстоятельство, что Eh в осадке или наддонной воде сильно влияет на сохранность биогенного ОВ (и соответственно — на процентное содержание $\text{C}_{\text{орг}}$ в осадке), а также контролирует существование железного и полифосфатного геохимических барьеров для фосфора, приводит к парадоксальному геохимическому результату: *фосфор, не будучи по своим свойствам «редокс-чувствительным элементом» (т. е. при изменении Eh не изменяет свою валентность), тем не менее, оказывается таковым — вследствие зависимости концентрации $(\text{PO}_4^{3-})_{\text{водн}}$ от концентрации ОВ в осадке*. А именно, как давно установлено [17; 25] — в аноксических и тем более эксинных обстановках величина концентрации растворенного фосфата $(\text{PO}_4^{3-})_{\text{водн}}$ увеличивается (например, в сероводородных водах Черного моря содержание фосфатов втрое выше, чем в нормальной морской воде [4]), хотя содержание $\text{C}_{\text{орг}}$ в осадке нарастает!

Поэтому в океане наблюдается мощный поток фосфора из углеродистых осадков; по мнению Г. Н. Батурина [2], в осадках зон апвеллингов из ОВ может регенерироваться до 25 % исходного

количества фосфора, а по мнению Э. Зюсса даже до 80 %. Так, если в среднем по Океану поток фосфора из осадков составляет 27—81 мгР/м² в год [2], то «фосфатное дыхание» углеродистых илов в зонах апвеллингов на целый порядок мощнее. Например, вклад такого регенерированного фосфора в зоне Перуанского апвеллинга обеспечивает до 10 % всего запаса фосфора в подводном Перуанском течении.

Как следует из концептуальной схемы (рис. 1), отношение $C_{\text{орг}}/\text{P}$ в осадках могло бы служить мерой аноксии наддонных вод, поскольку теоретически оно должно быть тем выше, чем сильнее аноксия. Эта идея проверялась на материале современных фаций углеродистых осадков, где Eh можно замерить непосредственно [28]. Были изучены 11 современных фаций, где накапливаются углеродистые осадки с $C_{\text{орг}} > 1\%$ — актуалистические аналоги прекурсоров древних черных сланцев. Для этих фаций был построен график зависимости молярной величины $C_{\text{орг}}:\text{P}$ от величины редокса, измеряемого концентрациями в наддонной воде O_2 или H_2S (рис. 2). График показал наличие значимой отрицательной корреляции между $C_{\text{орг}}:\text{P}$ и Eh. Если в окислительных-субокислительных гидрофациях молярная величина $C_{\text{орг}}:\text{P}$ обычно $< 50:1$, то в аноксических — она колеблется в пределах $\sim 50\text{—}300$, при том, что исходное атомное «отношение Редфилда» в фитопланктоне составляет 106:1.

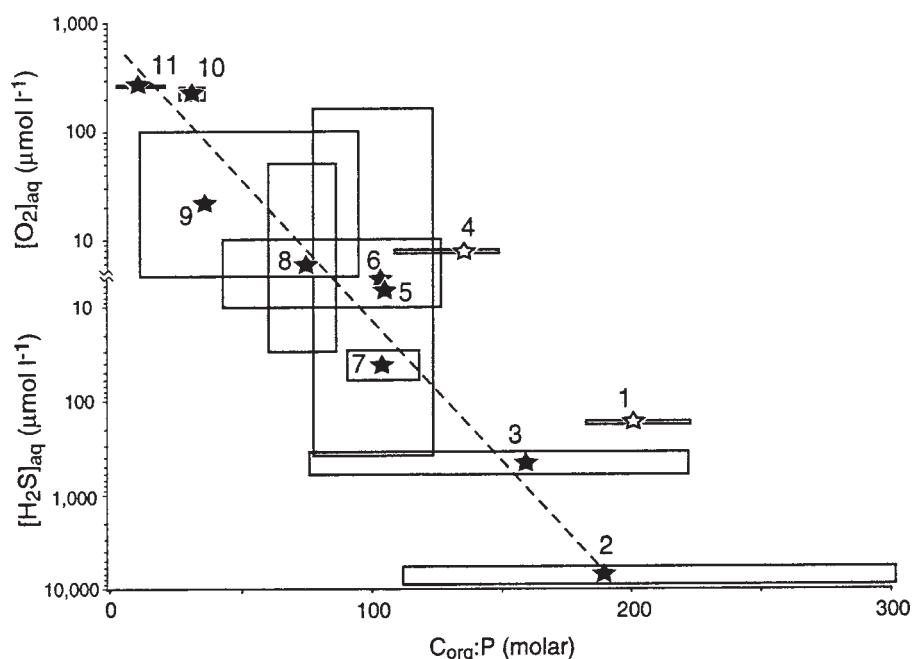


Рис. 2. Зависимость величины молярного отношения $C_{\text{орг}}:\text{P}$ в 11 современных осадках от окислительно-восстановительных условий в наддонных водах (измеряемых концентрациями O_2 или H_2S). Звезды — медианные значения параметров, прямоугольники — разброс в ± 1 стандартное отклонение.

Взято у Т. Алгео, Е. Ингалла, 2007 г. [28, р. 133]

Таким образом, чем более восстановительной является среда седиментации, тем интенсивнее происходит в ней захоронение $C_{\text{орг}}$, но одновременно тем больше $\text{P}_{\text{орг}}$ возвращается (минерализуется) в наддонную воду при разложении органического вещества, что и приводит к возрастанию отношения $C_{\text{орг}}:\text{P}$ в осадке.

Затем рассчитали медианные значения $C_{\text{орг}}:\text{P}$ в 58 фанерозойских черносланцевых толщах. В итоге была получена кривая медианных значений $C_{\text{орг}}/\text{P}$ с пиками в кембрии, девоне, юре и мелу и с книксами в силуре, миссисипии/пенсильвании, перми (самая глубокая, < 10), юре/мелу и мелу/палеогене. На фоне этих резких колебаний, обозначился и общий тренд от кембрия к современности — падение величины $C_{\text{орг}}/\text{P}$ от $\sim 260:1$ к $\sim 65:1$ (рис. 3).

Очевидно, что накопление фосфора в поровых, а затем и в наддонных водах аноксических (в том числе и сероводородных — эвксинных) фаций не остается без последствий для биологического цикла фосфора: раньше или позже $(\text{PO}_4^{3-})_{\text{водн}}$ в результате апвеллингов попадает в фотическую зону, где вызывает всплеск биопродуктивности с последующим увеличением фоссилизации $C_{\text{орг}}$ и усилением потока фосфора из осадка. **В результате такой обратной связи получается своеобразный «перпетуум мобиле» — автоколебательный процесс**, детально изученный на примере четырех черно-

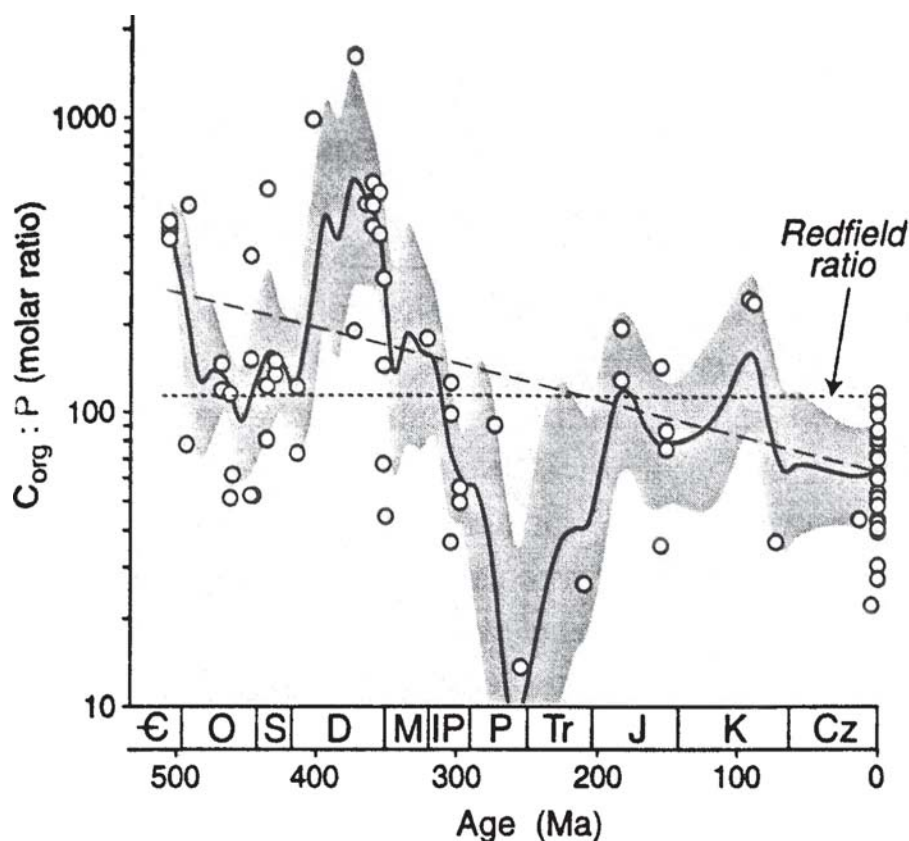


Рис. 3. Кривая медианных значений молярных отношений $C_{\text{орг}}:P$ в 58 черносланцевых толщах фанерозоя. Затенено — интервал стандартного отклонения. Для сравнения показано также «Отношение Редфилда» в фитопланктоне, равное 106:1. Взято у Т. Алгео, Е. Ингалла, 2007 г. [28, р. 139]

сланцевых разрезов Палеоатлантики, отвечающих сеноман/туронскому глобальному океанскому аноксическому событию ОАЕ-2 [38].

Идея такого процесса проверялась путем построения боксовой числовой модели [42], в которой принималось, что периодам ОАЕ предшествовали импульсы усиленной подачи фосфора с континентов. Допускалось также, что воды глубоководного океана были полностью бескислородными, тогда как на обширных шельфах воды были отчасти аэрированными. Из модели следовало, что захоронение $C_{\text{орг}}$ в тех и других фациях было более или менее сходным (повышенным), тогда как захоронение $P_{\text{орг}}$ резко различалось: в глубоководных осадках $P_{\text{орг}}$ захоронялся намного слабее, чем в шельфовых; рециклизуясь из осадков в поверхностные воды, он усиливал их эвтрофикацию и тем самым поддерживал аноксию [42]. Итак, данная модель означает, что в периоды ОАЕ аноксия не только обуславливала накопление фосфора в морской воде, но и наоборот — **усиленное поступление фосфора с континента могло послужить «триггером» аноксии — ее спусковым механизмом** [42]. Полная реалистичность такого вывода подкрепляется общеизвестными фактами эвтрофикации водоемов под воздействием бытовых и промышленных стоков, обогащенных фосфором, что ведет к стагнации водоема и гибели водной фауны. Добавим, что факты удобрения морских вод *фосфором, связанным с терригенным $Fe(III)$* , действительно существуют и были, в частности, в июле 2008 г. доложены на 18-й Гольдшмидтовской геохимической конференции в Ванкувере [21].

Два главных сценария фосфатонакопления

Недавно мы предложили выделять семь генотипов фосфогенеза [23]: 1) древний (рифейский и венд-кембрийский) строматолитовый (метасоматический); 2) черносланцевый диагенетический; 3) депрессионный доманиковый (биоморфный); 4) надрифовый (метасоматический); 5) вулканогенный (в том числе черносланцевый); 6) раннеэпигенетический (шлиховой); 7) позднеэпигенетический (коры выветривания). Эти генотипы выделены не по одному, а по комплексу признаков: «*по механизму формирования твердого фосфата кальция, по фациям, где такое осажждение происходит, а также по времени формирования высоких концентраций фосфора*» [23, с. 2].

Но если пока исключить континентальные позднеэпигенетические фосфориты кор выветривания, детально изучавшиеся Ю. Н. Заниным и В. И. Силаевым [11; 15], то шесть оставшихся морских генотипов можно объединить в две группы только по одному признаку — преобладающему источнику фосфора.

Первая группа — это фосфориты, имеющие тесную генетическую связь с первично-биогенным фосфором $P_{\text{био}}$. Как мы видели, они образуются либо вследствие прямого унаследования органического и минерального фосфора $P_{\text{био}}$, либо вследствие фиксации части растворенного $(\text{PO}_4^{3-})_{\text{водн}}$ из поровых вод — в осадке. В этой группе окажутся генотипы 2, 3, 6 (и частично 5). Сюда относится промышленный тип «желваковых фосфоритов».

Вторая группа — это фосфориты, не имеющие ясной связи с $P_{\text{био}}$, метасоматически формирующиеся из «обезличенного» ресурса $(\text{PO}_4^{3-})_{\text{водн}}$, растворенного не в поровых водах осадка, а в столбе наддонной воды. Источник фосфора в них может быть любым: терригенным, вулканогенным и биогенным и чаще всего является смешанным — «обезличенным». К этой группе принадлежат генотипы 1, 4 и частично 5. Сюда относится промышленный тип «пластовых фосфоритов». В частности, эпизоды мезозойских ОАЕ представляли собою «*весьма растянутый по времени этап накопления в глубоководных впадинах растворенного фосфора*» [12, с. 115].

Частным вариантом этого генотипа может оказаться и такой, где биогенный источник будет более значимым, чем остальные. Такую ситуацию можно представить на периферии полей углеродистых илов (как в зоне Перуанского апвеллинга), если их «фосфорное дыхание» не успеет «обезличиться» в океанской воде, а будет быстро депонировано на ближайшем кальциевом барьере. Именно так мы понимаем смысл высказывания Г. Н. Батурина, который писал в 1978 г.: «*Современные фосфатные фации непосредственно примыкают к карбонатным и местами даже накладываются на них <... >*» [2, с. 178]. Например, в кокколитовых илах Черного моря содержание Р явно выше кларковое (0.081 % по И. И. Волкову [4]) — очевидно вследствие того, что здесь «фосфорное дыхание» углеродистых осадков не полностью уходит в наддонную воду, но отчасти депонируется на остатках карбонатного нанопланктона [25, с. 184]. А фосфориты не получаются здесь только потому, что Са-барьер слишком объемный, и фосфор «размазывается» по большой массе карбоната [25, с. 197].

Обратим внимание на важную общую особенность генезиса фосфоритов обеих генетических групп. Она заключается в том, что для формирования тех и других необходима предварительная стадия — стадия начального концентрирования фосфора в виде $(\text{PO}_4^{3-})_{\text{водн}}$. Но в первой группе концентрирование происходит в осадке, а во второй — над осадком. **Таким образом, процесс образования фосфоритов как минимум двухэтапный, требующий предварительного накопления фосфора в воде;** из кларковых концентраций фосфора в водах океана непосредственное образование фосфоритов невозможно. Поскольку это было очевидно еще А. В. Казакову, выдвинувшему в 1937 г. свою замечательную апвеллинговую гипотезу фосфатонакопления [14], данное положение может показаться тривиальным — само собой разумеющимся. Но это не так: например, известен процесс мощного диагенетического концентрирования редких элементов в углях именно из их убогого, кларкового рассеяния [20]. И условие «как минимум двухэтапный» также обязательно, ибо, как мы видели, в осадках формирование фосфоритов может быть даже **трехэтапным, через промежуточный этап эфемерных барьеров:** $(\text{PO}_4^{3-})_{\text{водн}} \Rightarrow$ эфемерные Fe- и полифосфатный (волютиновый) барьеры $\Rightarrow$ Са-барьер, т. е. окончательное депонирование фосфата в форме франколита.

Выделение этих двух генетических групп фосфоритов важно и в «историческом» аспекте: оно показывает, что **все предлагавшиеся еще с конца 19 века и по настоящее время теории происхождения фосфоритов — правильны**, поскольку вполне вписываются в эти два обобщенных генотипа, представляя их частные случаи. Например, «биогенная гипотеза» Меррея и Ренара (1881 г.) [1] полностью вписывается в первый обобщенный генотип, а концепция «биолитного диагенеза» [1] — отчасти во второй, а отчасти в первый.

Можно предположить, что эти два обобщенных генотипа фосфоритов должны отличаться по изотопному составу углерода, входящего в состав Са-фосфата. Действительно, франколиты первого генотипа захватывают в свою структуру изотопно-облегченный углерод, возникающий в процессе бактериального диагенетического разложения органического вещества. Как выяснили Дж. Макаптур и сотр. [37], значение $(\delta^{13}\text{C})_{\text{фосф}}$ в таких фосфоритах составляет от -7 до -8 , т. е. характерно для раннедиагенетической сульфат-редукции, а также (реже) $+15$ ‰, что характерно для позднедиагенетических ферментативных процессов. Фосфориты второго генотипа должны в ос-

новном наследовать изотопный состав карбонатного углерода. Так оно и оказалось — значения ($\delta^{13}\text{C}$)_{фосф} в них составляют около -1‰ , т. е. отвечают нормальному морскому известняку [37].

Дополнительной геохимической меткой этих двух генотипов могут быть содержания других элементов-примесей. Как подметил А. В. Ильин [13], в древних венд-кембрийских фосфоритах на целый порядок меньше Cd, чем в мезокайнозойских — в среднем всего около 2 г/т, а также гораздо меньше U и PЗЭ. Объяснение этого феномена мы видим в том, что древние фосфориты являются продуктом фосфатизации карбонатных строматолитов [23], в которых, конечно, никакого кадмия не было (известно, что Cd — обязательный компонент планктона), а кроме того, вероятно, они находились меньшее время в контакте с морской водой (откуда апатит лишь очень медленно поглощает U и PЗЭ).

Рассмотрим несколько подробнее соответствующие два главных сценария фосфатонакопления.

Мезокайнозойский сценарий: циклы Батурина

Данный сценарий является вариантом первого обобщенного генотипа, и весьма наглядно изображен на схеме австрийского литолога Карла Фёллми [33], внедрившего в западную седиментологию понятие о «циклах Батурина» (рис. 4). В так называемой Гельветской формации Австрии, располагавшейся на северной окраине Тетиса и охватывающей стратиграфический интервал от апта до нижнего сеномана, в толще глауконитовых песков, мергелей и пелагических микритовых известняков периодически повторяются маломощные фосфатные прослои (обычно $< 50\text{ см}$). Установлено, что скорость седиментации таких прослоев была очень мала: $2\text{--}20\text{ см/млн лет}$, т. е. эти прослои являются «конденсированными». К. Фёллми рисует следующий сценарий образования таких прослоев (рис. 4), называя циклические последовательности слоев в разрезе «циклами Батурина» [33, р. 247—248].

1. Вдоль кромки внешнего шельфа проходили стабильные западные течения, воды которых, расположенные вблизи зоны кислородного минимума, были богаты нутриентами (в том числе фосфором). В условиях низких (почти нулевых) скоростей седиментации на дне поселялась богатая донная фауна, а также, по-видимому, существовали микробиальные маты, скреплявшие субстрат. Биотурбация осадков была минимальной.

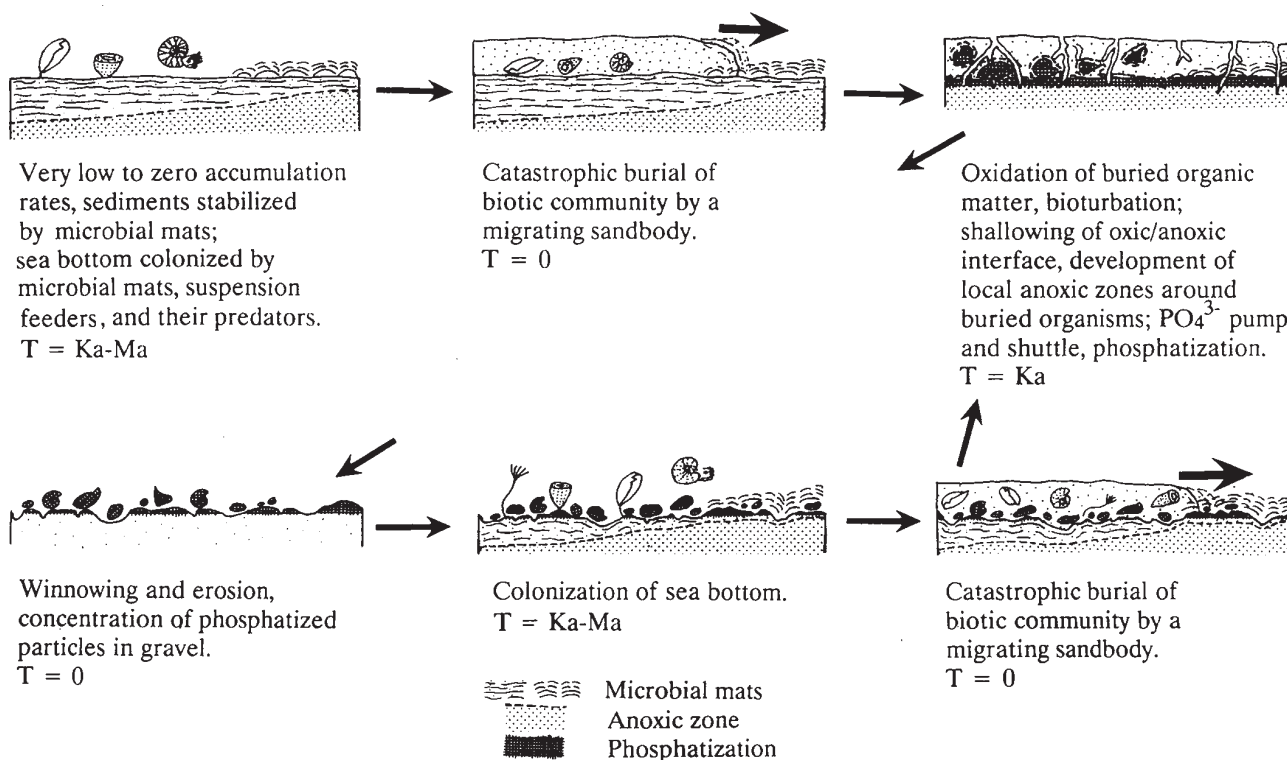


Рис. 4. «Циклы Батурина» по К. Фёллми [33, р. 248]. Сценарий циклов конденсации—фосфогенеза на омываемом течениями средне меловом Гельветском шельфе. Направление в циклах показано стрелками. Т — оценки временного интервала, в течение которого происходили событие или фаза цикла. Ка — тысячи лет, Ма — миллионы лет

2. Вследствие резкого увеличения скорости и направления течений происходило катастрофически быстрое (практически мгновенное) захоронение бентосной биоты проградирующими песчаными осадками.

3. Масса захороненного ОВ привлекала сверлильщиков и илоядов, система осадка вновь открывалась для наддонной воды. Биотурбация вела к ирригации песчаных тел, что открывало систему для диффузии фосфат-иона из наддонных вод. Вокруг захороненной фауны в результате действия микроорганизмов создавалась микролокальная восстановительная среда. Происходила локальная фосфатизация фаунистических остатков и осадка поблизости от них — обычно вокруг зерен микробиальных фосфатов, служивших затравками. Добавим, что изучение 16 образцов фосфатов и фосфатсодержащих углеродистых осадков на шельфе Намибии с помощью чувствительного метода ICP-MS подтвердило открытое раньше в единичных образцах фосфатов накопление Eu, что надежно индицирует резко восстановительную обстановку начального этапа фосфоритонакопления [3].

4. Затем под действием течений осадок перемывался (шлиховался) и происходило накопление фосфатного гравия.

5. Обстановка вновь стабилизировалась, и дно заселялось обильным бентосом.

6. Новое катастрофическое захоронение начинало новый «цикл Батурина», и т. д.

Правдоподобность этого сценария подкрепляется давно установленной эмпирической закономерностью: **фосфатонакоплению благоприятствуют обстановки седиментации с частыми колебаниями величины E_h** : в периоды низкого E_h происходит усиленная фоссилизация ОВ, и соответственно усиливается поток Р из осадка, а в периоды повышения E_h этот фосфор частично задерживается в осадке (по сорбционному или бактериальному механизмам), что создает предпосылку для последующего формирования аутигенных фосфатов.

Обращает на себя внимание глубокая аналогия этого механизма фосфатонакопления с механизмом накопления карбонатного марганца [10; 22; 24]: в обоих случаях накопление Mn и Р в воде обусловлено аноксией, но депонирование их в осадке требует прекращения аноksии!

Венд-кембрийский сценарий

Такой сценарий отвечает второму обобщенному генотипу — образованию пластовых фосфоритов. Большинство крупнейших фосфоритоносных бассейнов имеет верхневендский или нижнекембрийский возраст — они образовались вскоре после последнего докембрийского (поздневендского) оледенения, названного Н. М. Чумаковым *байконурским* [19]. Видимо, в период этого оледенения в океане сформировались большие водные массы, обогащенные фосфором. Выплескиваясь вследствие апвеллингов (или эвстатических трансгрессий) на карбонатный шельф, сложенный литоральными строматолитами, они производили его фосфатизацию. Напомним, что первично-строматолитовая природа этих фосфоритов, по-видимому впервые была в деталях описана Э. А. Егановым в 1988 г. [8]. Об этом же писали и другие исследователи. Например, электронно-микроскопическое изучение синийских (т. е. вендских) зернистых фосфоритов платформы Янцзы (юг КНР) позволило обнаружить в них столбчатые структуры строматолитов и другие явно биоморфные структуры. Это указывает на вторичную фосфатизацию скорее всего первоначально карбонатных отложений, с последующим перемывом и концентрированием фосфатных зерен алевропесчаной размерности [16]. Среднерифейские доломитовые строматолиты в карбонатной свите Тирохан (шт. Мадхья-Прадеш в Центр. Индии) подверглись метасоматической фосфатизации. Фосфат представлен франколитом и содержит CO_2 (1.8 %) и ОВ с величиной $^{13}\text{C}_{\text{орг}}$ — 21.99 ‰. Стратиформную фосфатизацию (строматолитовые слойки и корки) считают бактериальным процессом. Очевидно, что находящиеся здесь же интракласты и пеллеты — результат последующей эрозии первичных фосфатных инкрустаций [36].

Как нами уже отмечалось [23] **актуалистическим аналогом древнего процесса метасоматической фосфатизации карбонатов может служить описанный в современном океане процесс фосфатизации коралловых рифов** — подводных гор, в особенности гор со срезанной верхушкой — гайотов [1]. Например, на северном склоне подводной горы Ампер (СЗ Атлантика) при драгировании (1991 г.) был обнаружен фосфатизированный карбонатный хардрок, содержащий до 10 % P_2O_5 . Хотя внятной авторской интерпретации здесь не дается [34], можно думать, что фосфатизация произошла в

результате омывания горы холодными фосфатсодержащими глубинными водами, возникшими в период оледенений. Скорее всего, таким же (или очень похожим) был процесс фосфатизации нижнепермских рифов в Южно-Уральском фосфоритоносном бассейне [18]. Здесь фосфор вполне мог быть и вулканогенным; выщелоченный из туфов, он не рассеивался, а предварительно накапливался в своеобразном водном коллекторе — застойных депрессионных фациях на шельфе, а при изменении уровня моря (или при апвеллинге) — производил фосфатизацию рифов на борту депрессий.

Заключение

Изложенные выше материалы позволяют сделать некоторые выводы в отношении ключевых проблем генезиса фосфоритов, в числе которых — причина ассоциации многих фосфоритов с черными сланцами; странная связь вовсе не «редокс-чувствительного» фосфора с эпизодами глобальной океанской аноксии (ОАЕ) в мезозое; особенности механизма депонирования растворенного фосфата в минеральной форме фосфата Са — франколита.

1. Пространственная связь (парастерезис) крупнейших месторождений пластовых фосфоритов с черными сланцами осуществляется по двум линиям — генетической и парагенетической.

Генетическая линия выражается в том, что некоторая (а иногда, вероятно — преобладающая) часть фосфора в фосфоритах имела своим прекурсором биогенный фосфор $P_{\text{био}}$ — в органической ($P_{\text{орг}}$) и минеральной ($P_{\text{мин}}$) формах. Происходит как прямое унаследование $P_{\text{био}}$ (оболочные фосфориты, костный и зубной фосфат, копролиты), так и косвенное наследование его через короткую промежуточную стадию перехода $P_{\text{био}}$ в раствор в форме $(\text{PO}_4^{3-})_{\text{водн}}$, с быстрой фиксацией этого $(\text{PO}_4^{3-})_{\text{водн}}$ на ближайшем Са-барьере. Прямым свидетельством реальности такого процесса является «фосфорное дыхание углеродистых илов» и тесное соседство фосфоритов с карбонатами, ибо путем метасоматического замещения последних они и сформировались.

Парагенетическая линия выражается в том, что одним из механизмов фосфатизации карбонатов является апвеллинг (подъем к поверхности богатых фосфором глубинных вод), одновременно порождающий и углеродистые осадки за счет аномальной интенсификации фактора P [24] — биопродуктивности поверхностных морских вод [1; 2; 14].

2. Парадоксальная связь вовсе не «редокс-чувствительного» фосфора с аноксическими фациями объясняется существенной разницей процесса фоссилизации $C_{\text{орг}}$ и $P_{\text{био}}$. Аноксия, резко усиливающая фактор F (степень фоссилизации $C_{\text{орг}}$) вследствие прекращения аэробной дегградации органического вещества, — ведет к накоплению $C_{\text{орг}}$ в осадке [24], но в то же время, наоборот, — интенсифицирует потерю осадком $P_{\text{био}}$ с переходом его в поровые воды в форме растворенного фосфата $(\text{PO}_4^{3-})_{\text{водн}}$. В результате в аноксических фациях величина индикаторного атомного отношения $C_{\text{орг}}/P$ возрастает по сравнению с кислородными и субоксическими фациями: формируется удивительная негативная корреляция между величиной Eh и атомным отношением $C_{\text{орг}}/P$. Это и является причиной «фосфатного дыхания» фаций углеродистых осадков — интенсивного возвращения ими фосфора в наддонную воду.

3. Хотя по комплексу геологических признаков выделяется не менее семи генотипов фосфатонакопления, по признаку источника фосфора можно выделить всего три генотипа фосфоритов: 1) сингенетичный мезокайнозойский, в котором депонированный фосфор имел непосредственную генетическую связь с $P_{\text{био}}$; 2) сингенетичный венд-кембрийский, в котором депонируется «обезличенный» $(\text{PO}_4^{3-})_{\text{водн}}$ — смесь терригенного, вулканогенного и биогенного, с возможным перевесом одного из этих источников; 3) эпигенетический генотип кор выветривания.

Хотя наложение эпигенеза на морские генотипы (перемыв-шлихование осадка с концентрированием фосфата в «циклах Батурина», в результате чего в современном океане сформировались громадные поля фосфатных песков и гравелитов [1]) дает более богатые фосфориты, оно лишь модулирует, но не изменяет сущности двух первых седиментационно-диагенетических генотипов (в отличие от полностью эпигенетического генотипа 3).

4. Главным механизмом формирования мезокайнозойского генотипа была частая (циклическая) смена редокс-обстановок, обусловленная соответствующей сменой динамических фаций: от тиховодных и даже застойных восстановительных до высокодинамических окислительных. В тиховодных восстановительных гидрофациях происходило накопление $(\text{PO}_4^{3-})_{\text{водн}}$ в поровых водах осадка; а в динамических окислительных фациях растворенный фосфат отчасти задерживался на проме-

жуточных коллекторах — минеральных (гидроксидах Fe или Al) и/или органических (бактериальных полифосфатных гранулах), с последующим образованием конкреционных фосфоритов.

5. Главным механизмом формирования венд-кембрийского генотипа была метасоматическая фосфатизация карбонатных строматолитов глубинными водами, накопившими большие запасы растворенного $(\text{PO}_4^{3-})_{\text{водн}}$ в предшествующие периоды длительной аноксии океана.

* * *

Эта статья уже пребывала в недрах портфеля «Вестника», когда нам удалось заказать и проработать замечательную книгу крупнейшего знатока древних фосфоритов А. В. Ильина:

Ильин А. В. Древние (эдиакарские) фосфориты. — М.: ГЕОС, 2008. 160 с. (Тр. ГИН РАН. Вып. 587).

Эта книга решает три важных проблемы:

1. Она вносит ясность в чрезвычайно запутанный вопрос о стратиграфической позиции древних фосфоритов, в частности, крупнейшего на планете бассейна платформы Янцзы в Китае; автор убедительно показывает, что возраст *большинства* древних фосфоритов — эдиакарский (т. е. в более привычных для нас терминах — поздневендский).

2. Она убедительно демонстрирует, что эдиакарскому фосфатонакоплению предшествовало глобальное Мариноанское оледенение, когда планета Земля превратилась в «снежок» (или, как пишет Ильин, в «ледышку») — в состояние *Snowball Earth*.

3. Стало ясным, что именно в период глобального оледенения, в водах покрытых льдом океанов накапливались огромные массы растворенного $(\text{PO}_4^{3-})_{\text{водн}}$, которые на рубеже венд/кембрий (а отчасти уже в кембрии), в период катастрофически быстрой дегляциации, сопровождавшейся глобальной трансгрессией, были выплеснуты на шельфы многочисленных микроконтинентов — обломков рифейской Родинии.

Литература

1. Батуринов Г. Н. Фосфатонакопление в океане. М.: Наука, 2004. 464 с.
2. Батуринов Г. Н. Фосфориты на дне океанов. М.: Наука, 1978. 232 с.
3. Батуринов Г. Н., Люка Ж., Прево-Люка Л. Европийская аномалия в океанских фосфоритах // Докл. РАН, 2001. Т. 379. № 5. С. 647—650.
4. Волков И. И. Химические элементы в толще глубоководных осадков Черного моря // Тр. Ин-та океанологии АН СССР, 1973. Т. 63. С. 148—171.
5. Волков И. И., Севастьянова Е. С., Ягодинская Т. А. Фосфор в осадках северо-западной части Тихого океана // Геохимия, 1974. № 9. С. 1297—1309.
6. Герасименко Л. М., Ушатинская Г. Т. Фосфатизация // Бактериальная палеонтология. М.: ПИН РАН, 2002. С. 59—65.
7. Дегенс Э. Т. Геохимия осадочных образований. М.: Мир, 1967. 300 с.
8. Еганов Э. А. Фосфоритообразование и строматолиты. Новосибирск: Наука, 1988. 89 с.
9. Еганов Э. А. Структура комплексов фосфоритоносных отложений. Новосибирск: Наука, 1983. 135 с.
10. Емельянов Е. М. Барьерные зоны в океане: Осадко- и рудообразование, геоэкология. Калининград: Янтарный сказ, 1998. 416 с.
11. Занин Ю. Н. Вещественный состав фосфатонесущих кор выветривания и связанных с ними месторождений фосфоритов. Новосибирск: Наука, 1975. 210 с.
12. Ильин А. В. О так называемых геосинклинальных или пластовых фосфоритах // Бюл. МОИП, 1984. Вып. 4. Т. 59. С. 112—127.
13. Ильин А. В. Геохимия кадмия в древних фосфоритах // Геохимия, 2002. № 12. С. 1323—1330.
14. Казаков А. В. Фосфоритные фации и генезис фосфоритов // Тр. НИУИФ, 1937. Вып. 142. С. 100—119.
15. Силаев В. И. Минералогия фосфатонесущих кор выветривания Полярного Урала. СПб: Наука, 1996. 136 с.
16. Тяньфу Тан, Школьник Э. Л., Яосун Сюэ, Цунлю Юй. К проблеме генезиса зернистых фосфоритов платформы Янцзы (КНР) // Тихоокеан. геология, 1994. № 4. С. 45—60.
17. Холодов В. Н. Геохимия осадочного процесса. М.: ГЕОС, 2006. 608 с.
18. Чувашов Б. И., Яковлева Л. П. Позднепалеозойский фосфоритоносный Южноуральский бассейн (история развития, основные типы фосфатопоявлений и их связь с фациями, петрография и геохимия фосфоритов). Екатеринбург: Ин-т геол. и геохим. УрО РАН, 2008. 160 с.
19. Чумаков Н. М. Поздневендский байконурский ледниковый горизонт // Стратиграфия. Геологическая корреляция. 2009. Т. 17. № 4. С. 28—31.
20. Юдович Я. Э. Геохимия угольных включений в осадочных породах. Л.: Наука, 1972. 84 с.
21. Юдович Я. Э. Еще раз об аноксии и фосфогенезе // Вестник Ин-та геологии Коми НЦ УрО РАН, 2009. № 2 (170). С. 22—23.
22. Юдович Я. Э. Региональная геохимия осадочных толщ. Л.: Наука, 1981. 276 с.
23. Юдович Я. Э. Семь генотипов фосфогенеза // Вестник Ин-та геологии Коми НЦ УрО РАН, 2006. № 6 (138). С. 2—6.
24. Юдович Я. Э., Кетрис М. П. Геохимия черных сланцев. Л.: Наука, 1988. 272 с.
25. Юдович Я. Э., Кетрис М. П. Элементы-примеси в черных сланцах. Екатеринбург: УИФ Наука, 1994. 304 с.
26. Юдович Я. Э., Кетрис М. П. Неорганическое вещество углей. Екатеринбург: УрО РАН, 2002. 422 с.
27. Юшкин Н. П. Опыт среднемасштабной топоминералогии. Пайхойско-Южноновоземельская минералогическая провинция. Л.: Наука, 1980. 376 с.

28. *Algeo T. J., Ingall E.* Sedimentary C_{org}:P ratios, paleocean ventilation, and Phanerozoic atmospheric pO₂ // *Palaeogeogr., Palaeoclimatol., Palaeoecol.*, 2007. Vol. 256, № 3–4. P. 130–155. 29. *Ames L. L., Jr.* The genesis of carbonate apatites // *Econ. Geol.*, 1959. Vol. 54. P. 829–841. 30. *Cohen L. H., Ribbe P. H.* Magnesium phosphate mineral replacement at Mono Lake, California // *Amer. Mineralogist*, 1966. Vol. 51, No. 11–12. P. 1755–1765. 31. *Diaz J., Ingall E., Benitez-Nelson C., Paterson D., de Jonge M. D., McNulty I., Brandes J. A.* Marine polyphosphate: a key player in geologic phosphorus sequestration // *Science*, 2008, vol. 320, 2 May. P. 652–655. 32. *Filippelli G. M.* Carbon and phosphorous cycling in anoxic sediments of the Saanich Inlet, British Columbia // *Marine Geol.*, vol. 174. P. 307–321. 33. *Fullmi K. B.* Condensation and phosphogenesis: example of the Helvetic Mid-Cretaceous (northern Tethyan margin) // *Phosphorite Research and Development*. (Eds. A. J. G. Notholt, I. Jarvis), 1990. P. 237–252. (*Geol. Soc. Spec. Publ.*, № 52). 34. *Kahn T., Halbach P., Maggiulli M.* Phosphatisation processes and metal enrichment in relation to glacial/interglacial stages in hardrock and sediments from the Ampere sea mount (NE Atlantic) // *Terra nova*, 1993. Vol. 5. Suppl. № 1. P. 4. (7th Meet. Eur. Union Geosci. Strasbourg, Apr. 4–8, 1993. EUG VII. Abstr.). 35. *Ketris M. P., Yudovich Ya. E.* Estimations of Clarkes for carbonaceous biolithes: world averages for trace element contents in black shales and coals // *Int. J. Coal. Geol.*, 2009. Vol. 78, № 1. P. 135–148. 36. *Kumar S.* Mineralogy, geochemistry and genesis of Middle Riphean phosphatic carbonates, Tirohan limestone (Lower Vindhyan supergroup), Chitrakut area, Central India // *J. Geol. Soc. India*, 1993. Vol. 41, № 2. P. 133–143. 37. *McArthur J. M., Coleman M. L., Bremner J. M.* Carbon and oxygen isotopic composition of structural carbonate in sedimentary francolite // *J. Geol. Soc. London*, 1980. Vol. 137. P. 669–673. 38. *Mort H. P., Adatte T., Fullmi K. B., Keller G., Steinmann P., Matera V., Berner Z., Stöben D.* Phosphorus and the roles of productivity and nutrient recycling during oceanic anoxic event 2 // *Geology*. 2007, Vol. 35, № 6. P. 483–486. 39. *Petersen W., Wallmann K., Li P., Schroeder F., Knauth H.-D.* Exchange of trace elements at the sediment–water interface during early diagenesis processes // GKSS [Rept.], 1995. № 28. P. 19–26. 40. *Rusler H. J., Lange H.* *Geochemische Tabellen*. 2 Auflage. Leipzig: VEB Deutsch. Verlag Grundstoff. Industrie, 1975. 700 S. 41. *Rouskova N., Alexiev B.* Anapaite from the Pliocene in Sofia district // *Докл. Болг. АН*, 1971. Т. 24, № 3. С. 337–340. 42. *Tsander J., Slomp C. P., Kraal P., Van Cappelen P.* Modeling Phosphorus cycling and Carbon burial during Cretaceous oceanic anoxic events // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2008. Vol. 72, № 12S. P. A958.

ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ИНДИКАТОРЫ ЛИТОГЕНЕЗА: ЛЕКЦИЯ НА ВИНОГРАДОВСКИХ ЧТЕНИЯХ В МГУ

В занимающей два этажа и такой памятной мне 611-й аудитории геологического факультета МГУ 2-го декабря состоялись традиционные, 23 Виноградовские чтения, посвященные 115-ой годовщине со дня рождения основателя кафедры геохимии — академика Александра Павловича Виноградова. Чтения представляют собой лекцию одного из «знаменитых» выпускников кафедры геохимии. Например, среди предшествующих лекторов были академики В. С. Урусов и Д. И. Рябчиков, член-кор. РАН С. М. Стишов (тот самый автор стишовита — открытия, которому скоро исполнится 50 лет) и ряд других видных ученых.

В этом году честь прочтения виноградовской лекции была оказана нашему институту в лице выпускника кафедры-1959; я выбрал для лекции тему «Геохимические индикаторы литогенеза», поскольку в этом году этот курс был уже успешно «апробирован» на Третьем мастер-классе в стенах нашего Института [2].

Кафедре мой выбор понравился, и ее энергичный заведующий, **профессор Михаил Васильевич Борисов**, разослал по Москве довольно много приглашений. На них откликнулись как работающие в Москве выпускники нашего геолфака (среди которых были замечены академики Вадим Урусов, Игорь Рябчиков и Лиля Когарко, профессора Алексей Ярошевский, Дмитрий Гричук, Олег Япаскерт, Вилен Фельдман, Александр Конюхов), так и ряд известных ученых из ГИНа, ГЕОХИ, Ин-та океанологии и Ин-та нефти и газа (Михаил Левитан, Алла Леин, Евгений Романкевич, Юрий Гурский, Георгий Новиков и др.). Высокий научный рейтинг собравшихся свидетельствовал о том, что тема лекции была выбрана удачно.

Между тем моя задача была отнюдь не простой: как за час рассказать содержание 25 лекций, не уморив слушателей обилием информации? Я выбрал форму *презентации курса*, т. е. его *аннотирования*, но отнюдь не реферирования. При этом, чтобы слушатели не заскучили, я постарался вкратить в лекцию некоторые лирические отступления, имеющие, впрочем, прямое отношение к теме лекции.

Кафедра геохимии и осадочные породы

Итак, в теме лекции говорится о *литогенезе*, т. е. о процессах образования осадочных пород, а конкретнее — о геохимических методах диагностики таких процессов. Но в те годы, когда я учился на кафедре Александра Павловича Виноградова, такая лекция была бы совершенно немыслимой.

— Почему?

— Потому что у нас на кафедре геохимии осадочные породы были не в почете, и будущие геохимики ими практически не занимались. Я не припоминаю тем курсовых или дипломных работ по геохимии осадочных пород. Мы занимались гранитами (тогда как раз последним словом геохимической моды было составление поминерального баланса химических элементов в граните — например, баланса свинца). Мы занимались, разумеется, пегматитами, ибо пегматитам была посвящена великая монография Александра Евгеньевича Ферсмана — первого и самого талантливого ученика Вернадского. Мы занимались гидротермальными жилами. На первом курсе я попал в «негры» к Иреку Ганеву (изучавшему редкометальное месторождение Кара-Оба в Казахстане) и долгими часами истирал в агатовой ступке полевой шпат из караобинской жилы. Мы занимались и метаморфическими породами. Например, дипломная работа нынешнего академика Игоря Рябчикова была посвящена редким щелочам в архейских метаморфитах из Чупы в Карелии. *Что же касается осадочных пород, то в нашем, так сказать, «массовом сознании» существовало некое презрение к этому объекту.*

— Да что это за породы такие?

— Какой-то «нанос», в котором нет никаких строгих закономерностей, тем более по контрасту с физико-химической петрологией изверженных пород — того, что теперь принято называть «физической геохимией».

Это презрение к осадочным породам очень укоренилось в сознании многих наших выпускников. Так, в декабре 1984 г. в Роновской лаборатории ГЕОХИ после моей докторской защиты ко мне с мензуркой с шампанским подошла Таня Сущевская и спросила: «Яшка! Ну уж мне-то не ври: скажи честно, как ты можешь заниматься этой ерундой?» Ибо сама-то Таня занималась (и занимается) благородным делом — микрохимическим анализом флюидных включений в минералах. Вот это — ГЕОХИМИЯ, а не какие-то там осадочные породы...

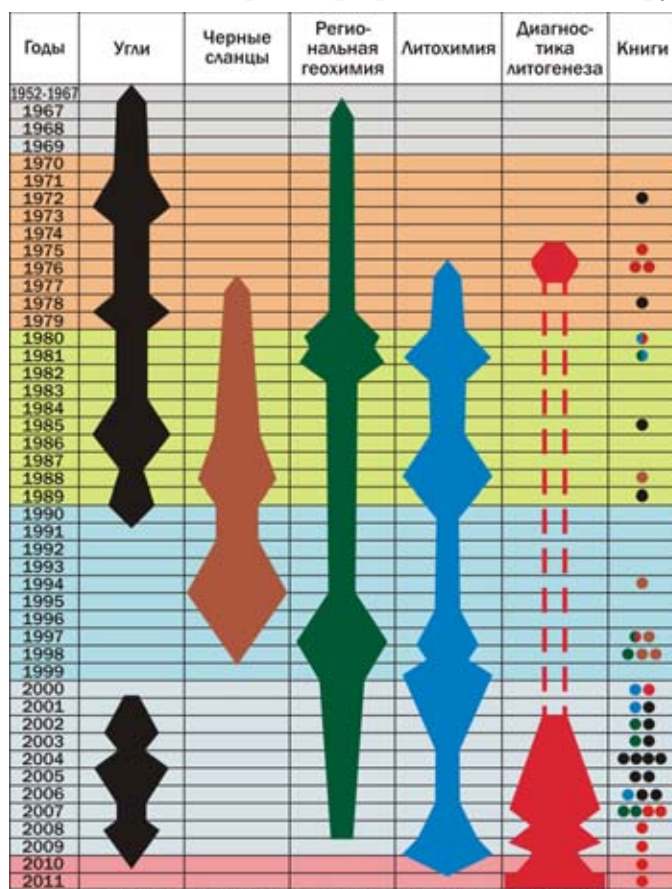
Вот поэтому годы спустя мне было очень приятно услышать от профессора Льва Васильевича Махлаева крайне лестную оценку разработанной нами ЛИТОХИМИИ (т. е. петрохимии осадочных пород): он сказал мне, что найденные нами *эмпирические закономерности* литохимии (это любимый термин Вернадского!) — даже более строгие, нежели в петрологии! Может быть, это было сказано чересчур сильно — но все равно приятно.

Пять научных направлений за 50 лет академической работы

На рис. 1 показаны наши занятия в масштабе времени — за 40 с лишним лет работы в Сыктывкарском институте геологии. Стрела времени здесь направлена сверху вниз.

Первой вехой на этой картинке является 1967 г. — когда я, отработав пять лет на производстве, приехал в Сыктывкар и поступил в должности м. н. с. в Институт геологии тогдашнего Коми филиала АН СССР. Не будь этого судьбоносного решения (я ведь уехал из Ленинграда, где мне предлагали после окончания аспирантуры неплохую работу во ВСЕГЕИ) — мне бы, я в этом уверен, не о чем было рассказывать. Ибо в филиалах АН СССР существовали самые лучшие (по тем временам) условия для научной работы. Жители Московского мегаполиса это могут оценить: первые 27 лет я жил вообще во дворе своего Института геологии, последующие 15 лет до работы мне было всего 7 минут ходу и, наконец, уже в третьем миллениуме, меня от работы отделяют 25 минут ходу. В таких сказочно-прекрасных условиях — еще бы не работать!

Как видно на рис. 1, разрабатывались пять крупных проблем, пять направлений.



Наши занятия на протяжении полувека, а точнее — занятия в Академии наук в Сыктывкаре в 1967 г. по настоящее время



Рис. 1. Пять научных направлений (слева) и «Минеральные индикаторы литогенеза», награжденные бронзовой медалью РМО (справа)

Геохимия угля очень долго была самостоятельным направлением, не связанным с выполняемыми нами в институте темами и только в начале 21 в. стала наконец включаться в институтскую тематику. Зато все остальные направления органично вырастали из нашего постоянного занятия, за которое мы и получали зарплату — а именно из РЕГИОНАЛЬНОЙ ГЕОХИМИИ СЕВЕРА УРАЛА.

Именно в лоне региональной геохимии, на материалах, добытых в трех десятках тяжелых экспедиций на Урал и Пай-Хой (в том, что было квалифицировано в 1984 г. в ГЕОХИ АН СССР как *новое научное направление*), и зародились три остальных как бы глобальных (отнюдь не региональных!) направления — и геохимия черных сланцев, и литохимия, и диагностика литогенеза. Как видно на этой схеме, они шли бок о бок с питавшей их региональной геохимией, то усиливаясь, то затухая и временно уходя в тень. **Тема данной лекции — это последняя колонка**; именно этим мы плотно заняты последние три-четыре года (но материалы копили, почти без преувеличения можно сказать, « всю жизнь »).

Сбросить минералогию с атомохода геохимии?!

Прежде чем аннотировать содержимое курса «Геохимические индикаторы литогенеза», мне пришлось рассказать о проблеме минеральных индикаторов. Дело в том, что такие индикаторы постоянно «путаются под ногами». Говорим ли мы об индикации петрофонда, климатических обстановок, разнообразных обстановок седиментации (осадочных фаций), или об индикации процессов диагенеза, катагенеза — **мы никак не можем обойтись без индикаторных минералов!** Действительно, по тяжелым аксессуарным минералам распознают характерный петрофонд в источниках сноса; карбонаты, кремни, смектиты, соли позволяют распознать аридный климат выветривания, а каолинит — гумидный; некоторые водные минералы образуются только в холодных водах, железомарганцевые конкреции и барит могут сформироваться только в окислительной среде седиментации и/или диагенеза, а сульфиды и сидерит — в восстановительной; гидрослюдазация смектитов отражает повышение температуры и давления в катагенезе и т. д. **Таким образом, почти везде наряду с содержаниями химических элементов, изотопов и их соотношений постоянно «путаются» их соединения с дальним порядком в кристаллической структуре, т. е. минералы.** Более того, ныне почти забытые «геохимические фации» Л. В. Пустовалова и Г. И. Теодоровича — они ведь тоже выделялись исключительно **по характерным парагенезисам аутигенных минералов!** А еще приходится иметь в виду не только минералы, но и, столь любимые академиком Николаем Павловичем Юшкиным, так называемые **минералоиды** — вещества аморфные или только с ближним порядком в структуре. Ибо минералоиды в высшей степени характерны именно для биосферы.

Особенно «возмутительно» ведут себя изотопные индикаторы! Возьмем, например, изотопы карбонатного углерода, а именно знаменитую величину $\delta^{13}\text{C}_{\text{карб}}, \text{‰}$. Геохимик, разумеется, считает её своим родным инструментом. Однако минералог возразит, что это никакая не геохимия, а минералогия — например, характеристика генотипов минерала кальцита. В одних кальцитах больше тяжелого изотопа ^{13}C , в других — меньше, т. е. для минералога изотопный состав является ничем иным, как характеристикой так называемой *конституции минералов*.

Итак, занимаясь геохимической диагностикой, но постоянно имея дело с минералами-индикаторами, **МЫ ПРОСТО НЕ ЗНАЛИ — ЧТО С НИМИ ДЕЛАТЬ?** И вот, чтобы раз и навсегда «освободиться» от минералогии, мы решили (как когда-то российские футуристы, призывавшие в начале 20-го века — «сбросить Пушкина с парохода современности») **сбросить минералогию с атомохода геохимии** и собрали все минералогические данные в книжку «Минеральные индикаторы литогенеза» (2008), чтобы после этого вздохнуть свободно — занимаясь только «чистой геохимией».

Но оказалось, что этот «жест отчаяния» оказался очень ко двору литологам (в особенности — нефтяникам), минералогам и геохимикам, о чем можно судить по востребованности этой книги. А Российское минералогическое общество в этом году даже наградило нас бронзовой медалью в номинации «Персональный вклад в создание или развитие научного направления». В данном случае научным направлением является *генетическая минералогия осадочных толщ*. В университетской аудитории было уместно напомнить, что одним из отцов-основателей и признанным лидером этого направления является, как известно, профессор Олег Васильевич Япаскерт.

Концептуальный стержень курса — факторная схема седиментогенеза

На рис. 2 показана составленная нами еще около 30 лет назад **факторная схема литогенеза**, притом не всего литогенеза (для этого потребовалось бы три измерения), а только его части — седиментогенеза.

Эта схема специально приспособлена к задачам геохимической диагностики; особое внимание следует обратить на ее иерархическое строение. Дело в том, что без ясного понимания этой иерархии никакая осмысленная процедура геохимической диагностики невозможна — мы будем работать вслепую и лишь случайно добиваться успеха.

Как видим (рис. 2, А), седиментогенез — это сложная природная система, где есть и относительно независимые факторы (петрофонд, климат) и очень сильно зависящие от них обстановки седиментации — **осадочные фации**. При этом некоторые фации тоже относительно независимы от других (топо- и динамофации), а другие, наоборот, очень сильно от них зависят (лито-, гидро- и биофации). Сильнее всего нагружены корреляционными связями биофации, ибо биота в процессе своей эволюции должна была приспосабливаться к абиотическим условиям среды.

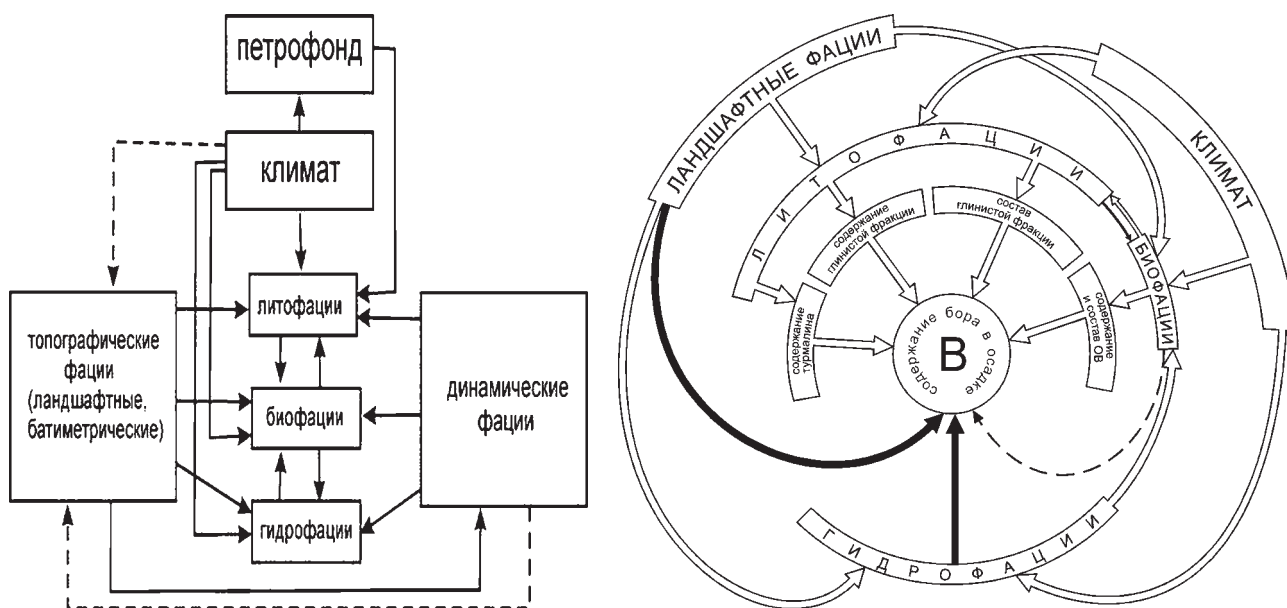


Рис. 2. Факторная схема седиментогенеза (А) и пример диагностики палеосолености по содержаниям бора в глинистых породах (Б)

Диагностика гидрофаций на примере бора

О реальных геохимических системах можно судить, например, по факторной схеме геохимии бора в осадочном процессе [3, 4] (рис. 2, Б). Литологи хорошо знают, что бор является популярным геохимическим индикатором — содержания бора в глинистых породах используются **в качестве индикатора солености палеобассейнов**. Эта идея восходит еще к Гольдшмидту и основана на том, что концентрация бора в морской воде на два порядка выше, чем в пресной.

Как видно на схеме, содержание бора в породе непосредственно (напрямую — выделено черным) коррелируется только с топографическими (батиметрическими) фациями и гидрофациями. Из первых действует **скорость седиментации**, а из вторых — та самая **соленость**. Не исключается также (пунктир на схеме) прямое влияние биофаций, т. е., в терминах Вернадского, *концентрационной функции* [1] породообразующих организмов. **Все остальные связи содержаний бора с фациальной обстановкой седиментации только косвенные — через вещественный состав осадков и вод.**

Например, влияние климата может проявиться через «буферные» промежуточные фации (гидро-, лито- и биофации). В частности, в условиях аридного климата в области сноса возможно формирование тонких пленок $Mg(OH)_2$ на поверхности магнезиальных силикатов и сорбция этими пленками бора, а затем водная сортировка этих продуктов и попадание их в песчано-глинистые отложения. Конкретный облик получающейся породы будет определяться литофацией. Таким об-



Рис. 3. Марина Петровна Кетрис в «Каменном лесу». Болгария, сентябрь 2008 г.

разом здесь имеется причинно-следственная цепочка *климатические обстановки* $\Rightarrow$ *литофации* $\Rightarrow$ *содержание бора*.

Но поскольку климат отчасти может контролировать биопroduкцию бассейна седиментации, способную поглощать бор при жизни или захватывать его после своего отмирания (так называемая *барьерная функция* органического вещества [6]), то появляется связь содержания бора с **биофациями**. Конкретно состав и количество бороносного ОВ, захороненного в осадке, определяются био- и литофациями, поэтому

здесь возникает цепочка *климатические обстановки* $\Rightarrow$ *литофации* + *биофации* $\Rightarrow$ *содержание бора*.

И, наконец, климат во многом определяет состав вод континента (но практически не влияет на состав морских вод), некоторые из них сильно обогащены бором (в эвапоритовых фациях). Конкретно концентрация бора и химический состав воды определяются **гидрофацией**. Здесь образуется цепочка *климатические обстановки* $\Rightarrow$ *континентальные гидрофации* $\Rightarrow$ *содержание сорбированного бора*.

Выявление действия интересующего нас фактора (гидрофации, т. е. солености палеобассейна) в условиях реально многофакторных природных систем возможно двумя путями — либо путем фиксации всех факторов, кроме изучаемого — т. е. «при прочих равных условиях», либо путем факторного анализа. Геологи чаще шли по первому пути.

Можно себе наглядно представить себе эту концептуальную схему в виде *механической модели*. В центре укреплен циферблат со стрелкой, а к нему ведут многочисленные веревочки, проволоочки и пружинки, моделирующие связи разной силы (жесткости). По сторонам из модели торчат ручки, за которые можно тянуть. Подходим к модели, хватаемся за ручку и тянем ... а стрелка в центре не колыхнется: *бор не реагирует!* Это потому, что усилие амортизируется промежуточными веревочками и пружинками — эффекта не возникает. И только если мы случайно потянем за эти две *черные ручки* (прямые связи!) — стрелка бора заметно качнется! Так вот, чтобы действовать не вслепую, а осмысленно — т. е. **ПОНИМАТЬ**, когда мы получим результат, а когда нет — и нужно такого рода теоретизирование, несмотря на его примитивность. И сколько раз бывало так, что литолог, потянув не за ту ручку, заявлял, что ему «*геохимия ничего не дала*», уподобляясь Мартышке с Очками.

Флюидный литогенез

Аннотировав содержание 24 лекций (естественным образом группирующихся в пять крупных тематических блоков — петрофонд, климат, фации, диагенез и катагенез), я задержал внимание слушателей на стоящую особняком лекцию 25: она посвящена новой теме, еще не рассматривавшейся в учебных пособиях и потому мало знакомой читателю, — так называемому *флюидному литогенезу*. Под этим понятием объединяются процессы седиментации, диагенеза и катагенеза, происходящие под влиянием разгрузки глубинных флюидов, как холодных, так и термальных. Продукты такого литогенеза отличаются большим своеоб-

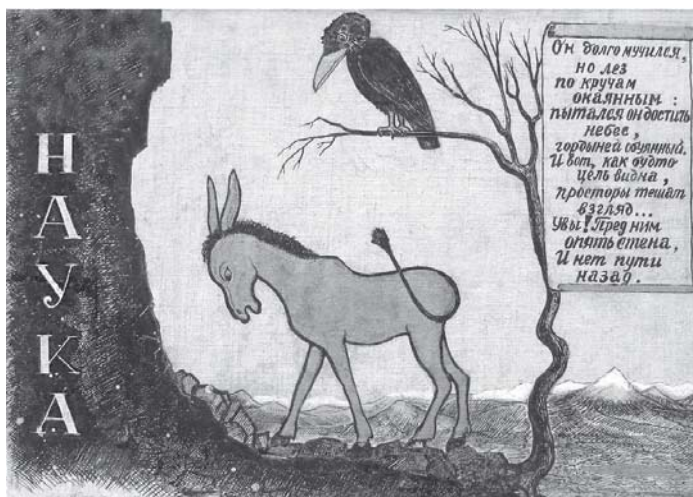


Рис. 4. Пред ним опять стена, и нет пути назад

разием, но лишь сравнительно недавно стали интенсивно изучаться. В качестве эффектного примера флюидного литогенеза приведен *болгарский геологический феномен* «Каменный лес» в эоценовых отложениях — в районе г. Варны.

Лишь недавно удалось доказать, что этот знаменитый туристический объект — никакой не лес, а одно из проявлений флюидного литогенеза, ибо эти вертикальные стволы представляют собой полые трубы, стенки которых сложены метаногенным калыцитом с очень легким изотопным составом углерода! [5].

«... Пред ним опять стена, и нет пути назад»

Хотя нам кажется, что за 50 лет академической работы сделано много, в действительности сделанное показывает лишь **СТЕПЕНЬ НАШЕГО НЕЗНАНИЯ** — ибо не знаем мы неизмеримо больше, чем знаем, что с удивлением осознал и ослик на рис. 4.

После лекции на кафедре геохимии состоялось дружеское чаепитие геохимиков и примкнувших к ним лиц, а некоторые из участников сфотографировались перед дверями кафедры, рядом с которой теперь висит мемориальная доска Александра Павловича Виноградова — рис. 5.



Рис. 5. У дверей кафедры геохимии, 2 декабря 2010 г.

Слева направо: Кетрис Марина Петровна, Солопова Екатерина Александровна (инженер кафедры); Бычков Андрей Юрьевич (доцент, зам. зав. кафедрой); Юдович Яков Эльевич; зав. кафедрой проф. Борисов Михаил Васильевич; Алёхин Юрий Викторович (к. г.-м. н., зав. лаб. экспериментальной геохимии); Гричук Дмитрий Владимирович (профессор кафедры); Шевченко Владимир Петрович (к. г.-м. н., Институт океанологии РАН, выпускник кафедры); Новиков Георгий Валентинович (д. г.-м. н., ИО РАН); Гурский Юрий Николаевич (д. г.-м. н., с. н. с. кафедры)

Литература

1. Вернадский В. И. Химическое строение биосферы Земли и ее окружения. 2-е изд. М.: Наука, 1987. 339 с. 2. Льюров С. В. Мастер-классы профессора Юдовича // Вестник Ин-та геологии Коми НЦ УрО РАН, 2010. № 4. С. 9—10. 3. Юдович Я. Э. Курс геохимии осадочных пород (избранные главы): Учебное пособие. Сыктывкар: СыктГУ, 2001. 284 с. 4. Юдович Я. Э. Региональная геохимия осадочных толщ. Л.: Наука, 1981. 276 с. 5. Юдович Я. Э., Ветошкина О. С., Кетрис М. П. Болгарский геологический феномен // Вестник Ин-та геологии Коми НЦ УрО РАН, 2009. № 2. С. 12—15. 6. Юдович Я. Э., Кетрис М. П. Геохимия черных сланцев. Л.: Наука, 1988. 272 с.

В ЛАБИРИНТАХ ЛИТОХИМИИ¹



Д. Г.-М. Н.
Я. Э. Юдович



С. Н. С.
М. П. Кетрис

Литохимия — один из геохимических методов изучения осадочных пород и их аналогов. Что такое осадочные породы — понятно. А что такое «их аналоги»? Этот термин употреблен в книге коллектива московских и петербургских геологов «Систематика и классификация осадочных пород и их аналогов» [4]. Аналогами осадочных пород там названы молодые неконсолидированные осадки, с одной стороны, и параметаморфиты — с другой.

Литохимия — это не что иное, как хорошо всем знакомая петрохимия, только не изверженных пород, а осадочных. Просто так исторически сложилось, что два греческих слова — литос и петра, по существу означающие одно и то же («камень»), применялись по-разному. *Камни-петра* (и соответственно петро-графия, петро-логия, петро-химия) — это изверженные горные породы, а *камни-литос* (и соответственно лито-логия, лито-химия) — это осадочные горные породы. Как видим, полной симметрии терминов нет, ибо лито-графия — это отнюдь не аналог петро-графии, а совсем иное — один из видов графического искусства.

Несколько слов об истории литохимии

Как известно, петрохимия занимается интерпретацией валового химического состава изверженных горных пород, т. е. имеет дело с 10—12 порообразующими химическими элементами, определяемыми в обычном силикатном анализе. Поскольку литохимия является родной сестрой петрохимии, то **совершенно понятно, что эта сестра — младшая**. Дело в том, что примерно до середины прошлого века дорогие и дефицитные силикатные анализы, выполняемые классическим методом «мокрой» химии, геологи предпочитали тратить на изверженные породы. Геохимики нашего поколения (т. е. «образца» 1950—1960-х гг.) относились к осадочным породам с явным пренебрежением. Так, обычными объектами курсовых и дипломных работ на кафедре геохимии МГУ были «благородные» пегматиты, гидротермалиты, в лучшем случае — изверженные или метаморфические горные породы, но отнюдь не осадочные. Такое отношение базировалось на неявном убеждении в том, что в геохимии осадочных пород *нет ясных закономерностей* — таких, которыми в 1950—1960-е гг. блистала геохимия эндогенных процессов. Фундаментальные работы А. Б. Ронова тогда еще только разворачивались, а строго логичные построения Л. В. Пустовалова (1940) были к тому времени основательно скомпрометированы его могучим оппонентом — академиком Н. М. Страховым. И после блестящих трудов Страхова вполне могло показаться, что и вообще геохимии осадочных пород как самостоятельной ветви геохимии нет — это просто служанка литологии, так сказать, *геохимические методы в литологии*. Лучшим аргументом против такого мнения как раз и является существование литохимии.

Перелом в отношении геологов к анализам осадочных пород наступил тогда, когда за дело взялись геологи-метаморфисты, которые решали важную прикладную задачу: как по химическому

¹ Доклад «Литохимия: метод изучения осадочных пород и их аналогов», прочитанный на пленарном заседании XIX Международной научной конференции (школы) по морской геологии. Москва: Ин-т океанологии им. П. П. Ширшова РАН.

составу метаморфической породы определить ее *протолит* — первичный (дометаморфический) субстрат? Среди этих исследователей, по существу заложивших основы литохимии, нужно выделить отечественных геологов — А. А. Предовского, А. Н. Неелова и О. М. Розена.

Для того чтобы судить о протолите метаморфитов, нужно было иметь надежные оценки среднего состава (своего рода кларки) всех основных типов и разновидностей осадочных горных пород. И тут выяснилось, что достоверных (с хорошими суммами!) *полных анализов* разнообразных осадочных пород на удивление мало. Метаморфистам приходилось довольствоваться старыми сводками Кларка—Вашингтона, а также анализами редких, нетипичных осадочных пород, каковыми являются осадочные руды. Но последние чаще всего были неполными, так как определение всех компонентов для практических целей обычно считалось ненужным и только удорожающим анализ.

Тем не менее, метаморфисты сделали важный шаг вперед: они создали *первые химические классификации осадочных пород*. Не столь важно, что эти первые опыты были еще робкими и половинчатыми, не покидающими материнского лона литологических классификаций. **Главное, было осознано (хоть и неявно), что литохимия нуждается в собственной классификации и такая классификация может быть только химической.** Если наши химические таксоны (хемотипы) будут полностью совпадать с литологическими таксонами (литотипами), то тем лучше для литологии. Но если совпадение будет неполным — что же-с, просим извинить! **Приоритет остается за хемотипом.** Такое несовпадение всегда несет важное эвристическое содержание: обычно оно означает, что выделенный геологом литотип является неоднородным, объединяющим несколько разновидностей, которые геолог не заметил, но теперь с помощью литохимии получил «информацию к размышлению». И лишь в очень редких случаях (в нашем многолетнем опыте таких случаев — единицы) несовпадение хемотипа с литотипом трактуется «в пользу» литологии (когда разные хемотипы или хемоклассы отчего-то не имеют своего независимого литологического наполнения). Но, повторяем, это случай крайне редкий.

Итак, жизнь потребовала *массовых силикатных анализов осадочных пород* — и такие анализы появились с внедрением в практику квантометрии (в Новосибирске) и других экспрессных физических методов анализа геологических проб на пороодообразующие элементы.

Мы подступались к литохимии исподволь: с начала 1970-х гг. начали тщательно отбирать и классифицировать полные химические анализы в основном осадочных и меньше параметаморфических горных пород². В итоге у нас сформировался огромный банк аналитических данных — около 35 тыс. анализов, а среди них несколько тысяч наших, выполненных в Институте геологии Коми филиала АН СССР (впоследствии Коми НЦ УрО РАН). Известно, что самый лучший способ что-то уяснить для себя — это начать преподавать! Следуя этому принципу, мы организовали и провели несколько семинаров и школ по литохимии, среди них:

- 1997 — Первая Всероссийская школа в Ин-те геологии Коми НЦ УрО РАН (г. Сыктывкар),
- 2001 — Школа акад. Ф. А. Летникова в Иркутске в Ин-те земной коры,
- 2003 — Семинар в Томском политехническом ун-те,
- 2005 — Семинар в Ин-те геологии Карельского НЦ УрО РАН, г. Петрозаводск,
- 2006 — Вторая Всероссийская школа в Ин-те геологии Коми НЦ УрО РАН (г. Сыктывкар),³
- 2011 — Семинар в Казанском университете, на геолфаке.

Химическая классификация

В основе литохимии лежит химическая классификация (табл. 1). Эта классификация была разработана нами в 1986 г. [15]. Четверть века — вполне достаточный срок для суждения о пригодности того или иного изобретения. Вывод такой: выделенные таксоны оказались вполне жизнеспособными; границы таксонов были в основном выбраны правильно. Впрочем, накопление статистики заставляет модифицировать кое-какие границы, назначенные по интуиции. Хотя это и неприципиально (в целом классификация стоит, как скала) — об этом будет сказано далее.

Химическая классификация строится на двух типах величин: *параметрах* и *модулях*. Параметры — это непосредственные данные химических анализов; это весь «хвост» силикатного анали-

² При этом М. П. Кетрис сделала замечательное наблюдение: в довоенные годы (когда были еще живы традиции старой российской науки) в таблицах анализов не было ошибок. Они начали появляться позже, а полного «расцвета» достигли в застойные 1970—1990-е гг.

³ Материалы этой школы изданы [2].

Схема химической классификации осадочных пород и их аналогов

Типы	Подтипы	Классы
Силиты ГМ < 0.30	Силиты, <i>псевдосилиты</i> — MgO > 3 %	Гипер-, супер-, нормо-, миосилиты
Сиаллиты и сиферлиты ГМ = 0.31–0.55	Сиаллиты и сиферлиты, <i>псевдосиаллиты и псевдосиферлиты</i> — MgO > 3 %	Гипо-, нормо-, суперсиаллиты и сиферлиты
Гидролизаты ГМ > 0.55	Гидролизаты, <i>псевдогидролизаты</i> — MgO > 3 %	Гипо-, нормо-, супер-, гипергидролизаты
Алкали Na ₂ O + K ₂ O > 8 %		Na, K
Карбонатолиты CO ₂ > 20 %	Ca+Mg+Fe+Mn Na	Ca, Mg, Ca-Mg, Mg(Fe), Ca-Fe-Mg-Mn и др.
Эвапориты SO ₃ > 20 % Cl, Br, J, F > 20 % NO ₃ > 37 % B ₂ O ₃ > 20 %	Сульфатолиты, галолиты Нитратолиты Боратолиты	Ca, Mg, K, Na, Ba, Sr Na, K, Mg, Ca Na, K Na, K, Mg, Ca
Фосфатолиты P ₂ O ₅ > 20 %		Ca, Al, Fe
Сульфидолиты S > 20 %		Fe, Cu, Zn и др.
Кахитолиты C _{орг} > 15 %		O, H, N
Аквалиты H ₂ O > 20 %		

за, т. е. — (Na₂O+K₂O), CO₂, P₂O₅, SO₃, S, C_{орг}, H₂O, и затем более экзотичные компоненты, в частности Cl, B₂O₃, NO₃. По этим «хвостовым» компонентам (по принципу ≥ 50 % нормативного соединения, например CaCO₃) сразу выделяются такие таксоны, как алкалиты, карбонатолиты, фосфатолиты, кахитолиты, и гораздо более редкие сульфатолиты, галолиты, боратолиты, нитратолиты, сульфидолиты. А по содержанию H₂O мы имеем формальное право выделить даже водные (вернее, льдистые) породы — аквалиты. После того, как мы «вырубили весь хвост»⁴, останется еще не меньше 80 % стратисферы, сложенной силикатными и алюмосиликатными породами — то есть кремневыми, алевро-песчаными и глинистыми. Для классификации этих пород используются уже не непосредственные данные анализа, а некие отношения этих данных — модули (табл. 2): гидролизатный (ГМ), фемический (ФМ), алюмокремниевый (АКМ), железный (ЖМ), титановый (ТМ), ще-

Таблица 2

Петрохимические модули

Название модуля	Обозначение	Формула
Гидролизатный	ГМ	(TiO ₂ +Al ₂ O ₃ +Fe ₂ O ₃ +FeO+MnO) / SiO ₂
Фемический	ФМ	(Fe ₂ O ₃ +FeO+MnO+MgO) / SiO ₂
Алюмокремниевый	АМ	Al ₂ O ₃ / SiO ₂
Титановый	ТМ	TiO ₂ / Al ₂ O ₃
Железный	ЖМ	(Fe ₂ O ₃ +FeO+MnO) / (TiO ₂ +Al ₂ O ₃)
Натриевый	НМ	Na ₂ O / Al ₂ O ₃
Калиевый	КМ	K ₂ O / Al ₂ O ₃
Щелочной	ЩМ	Na ₂ O / K ₂ O
Нормированной щелочности ⁵	НКМ	(Na ₂ O+K ₂ O) / Al ₂ O ₃

⁴ Это выражение из жаргона шахматного спорта. В командных соревнованиях на первые доски садятся сильные гроссмейстеры, а «хвост» занимают более слабые игроки. Поэтому популярная стратегия командных матчей, гарантирующая успех, такова: «вырубить хвост» (т. е. взять очки на последних досках), а с первыми по возможности устоять — сыграть вничью.

⁵ Нетрудно видеть, что это давно знакомый петрологам «коэффициент агапитности».

лочной (ЩМ), натриевый (НМ), калиевый (КМ), нормированной щелочности (сумма натриевого и калиевого) — НКМ.

Поначалу (в романтический период литохимии!) мы пытались использовать еще столь излюбленное петрологами соотношение валентных форм железа — закисный модуль ЗМ ($\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$), а также наваянный работой С. Тейлора и С. МакЛеннана [5] плагиоклазовый модуль ПМ $[(\text{Na}_2\text{O} + \text{CaO})/\text{K}_2\text{O}]$, но оба они оказались чересчур изменчивыми и постепенно исчезли из нашей практики⁶. Иногда (для специфичных целей) может понадобиться еще марганцевый модуль $\text{ММ} = \text{MnO}/(\text{MnO} + \text{FeO}_{\text{общ}})$ [8]. Впрочем, и при классификации силикатных и алюмосиликатных пород приходится использовать помимо модулей еще один «абсолютный» показатель — магнезиальность (MgO) — см. табл. 1.

Что касательно границ, то равнодушная статистика (накопление данных) заставила усомниться в валидности некоторых из первоначально назначенных границ таксонов.

Первая поправка. Вначале для самых распространенных в стратифере алевроглинистых пород — сиаллитов — мы использовали (как и для всех прочих таксонов) **четырехчленную градацию**: гипо-, нормо-, супер- и гиперсиаллиты. Граница супер- и гиперсиаллитов была априорно назначена по значению ГМ = 0.50. Это казалось совершенно логичным — еще не гидролизаты (начинающиеся с ГМ = 0.55), но уже очень к ним близкие. Но — увы! На построенных нами позже компьютерных частотных графиках никакого провала частот в области ГМ = 0.50, к нашему разочарованию, не выявилось! Значит, эта априорная граница в реальности никак не проявляется, т. е. её нет. Пришлось, скрепя сердце, истребить и весь класс «гиперсиаллитов», и **в итоге деление сиаллитов оказалось трехчленным**: гипо-, нормо- и суперсиаллиты⁷.

Вторая поправка. Также априорно мы полагали, что «щелочные» сиаллиты начинаются с величины суммы щелочей = 5 %. Но вновь частотный график оказался отрезвляющим: на самом деле, граница нормощелочных и щелочных сиаллитов лежит гораздо дальше — вероятно, где-то около 6 % ($\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$), т.е. гораздо ближе к границе алкалитов (8 %), чем мы могли предположить. Первую поправку мы успели внести в подготовленную книгу [14], а вторую — вносить не стали (просто не хватило духу). Обе эти поправки объясняются тем, что мы основательно занялись литохимией задолго до того, как у нас появился компьютер. **Поэтому раньше (в до-компьютерную эпоху) мы просто физически не могли построить частотные графики, показанные на рис. 1 — а компьютер их строит за несколько секунд!**

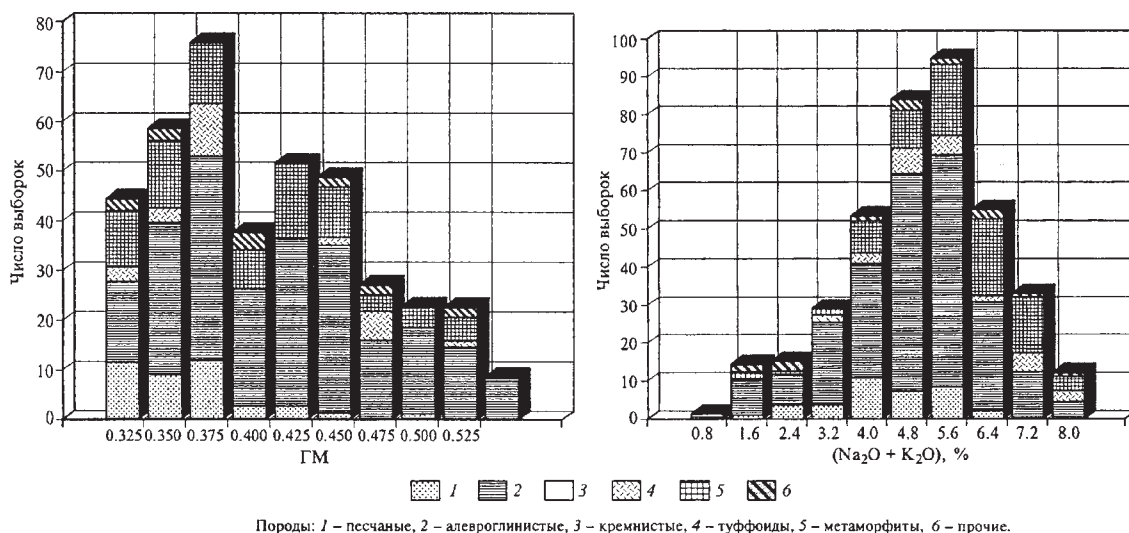


Рис. 1. Частотные графики распределения величин ГМ и $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ для сиаллитов [14, с. 192, 193]. Совокупность охватывает 401 выборку (около 4000 анализов)

⁶ Еще важнее то неудобство, что для использования ПМ нужно предварительно избавляться от гидрогенно-биогенного карбонатного или сульфатного кальция, вычисляя величину CaO^* , т. е. силикатный кальций.

⁷ Надо признаться, что отказаться от милых сердцу гиперсиаллитов («почти гидролизатов», например — почти бокситов!), с которыми мы так свыклись, было для нас нелегко. Однако наш друг, профессор Юрий Андреевич Ткачев убедил нас «смирить гордыню» и подчиниться требованиям Её Величества Статистики...

Кое-что о генетике

Химическая классификация с ее непривычными названиями таксонов вызывает нехорошие чувства у литолога (например, «сиаллитами» бокситчики называют высокоглиноземистые породы). Особенно раздражает литолога полное отсутствие в этой классификации всякой «генетики» — т. е. генетических характеристик осадочных пород, к которым все так привыкли. Но, во-первых, использование «генетики» давно реализовано и самими (продвинутыми!) литологами — в упомянутой выше книге, названной «Систематика и классификация осадочных пород и их аналогов» [4]; во-вторых, мы вовсе не против «генетики» вообще; мы признаем генетику, но лишь *на уровне всей стратисферы*, выделяя всего *четыре крупных генотипа* осадочных пород и их аналогов: петрогенные, аквагенные, пирогенные и литогенные (рис. 2).

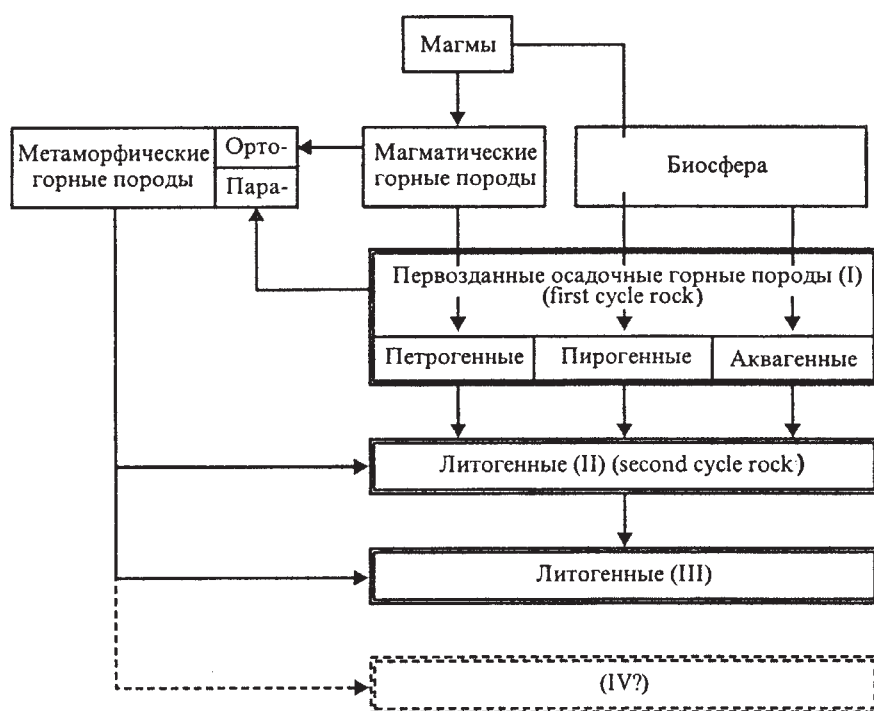


Рис. 2. Генетическая типизация осадочных пород и их аналогов [14, с. 20]

Хотя на более низком уровне в нашей химической классификации генетических понятий нет, тем не менее, как показано в монографии-2000 [14] и во всей последующей богатейшей практике литохимии, интерпретация данных литохимии, хотим мы того или нет, всегда оказывается генетической! **Но при этом принципиально важно то, что генотипы появляются только в конце геохимического исследования, а не в начале** (как нередко бывает в литологии, когда геологу навязываются генетические определения в качестве априорных, опытом не проверенных).

Что может литохимия?

Самый простой ответ на этот вопрос таков: литохимия может очень многое.

1. *С помощью основы литохимии — химической классификации — можно избежать фатальной неопределенности в наименованиях осадочных горных пород и их аналогов.* Как известно, в литологии одни и те же породы у разных исследователей могут получать разные названия. В литохимии это исключено. Так, только с помощью литохимии удалось на единой основе рассмотреть материалы по таким литологически пестрым породам, как углеродистые «черные сланцы» [10, 12].

2. *С помощью литохимии можно решать сложные вопросы определения петрофона — т. е. исходных горных пород в источниках сноса.* Примеры этого весьма многочисленны [13], но ограничимся здесь только двумя: одним — триумфальным, а другим — проблемным.

Наименее измененные петрогенные породы типа *first cycle rocks* представлены в основном дериватами гранитоидов — аркозами, которые распознаются по двум важным признакам: присутствию биотита и сохранению плагиоклазов. К ним относятся и замечательные натровые *аркозы ачи-*

мовской толщи в Зап. Сибири, содержащие в среднем 4.6–4.7 % Na_2O и 2.5–2.6 % K_2O . По данным петербургского литолога Б. А. Лебедева, ачимовская толща охватывает отложения берриаса, валанжина и готерива и распространена на территории почти всей Западной Сибири. Породы состоят из кварца (27 %), хлорита+ гидробиотита, которых необычно много для аркозов (14 %), аутигенного альбита (4 %), калишпата и реликтового плагиоклаза, сильно замещенных гидромусковитом и серицитом, может быть, и парагонитом (в сумме 50–52 %). В малых количествах присутствуют лейкоксен, кальцит (1 %), и еще три кальциевых акцессория — апатит, сфен и эпидот. Обломки горных пород составляют до 3 % породы. Среди них удастся определить средние и основные (?) эффузивы и проблематичные кремнистые породы (скорее всего окремненные эффузивы).

Б. А. Лебедев предполагал, что в источнике сноса (Алтае-Саянской складчатой области) преобладали основные эффузивы. Однако в ачимовских аркозах значения ТМ составляют в среднем 0.040–0.045 и НКМ — 0.47–0.48. Какой же субстрат мог породить такие песчаники? Прежде всего отпали основные эффузивы, в которых не может быть столько щелочей (тем более — столько калия); кроме того, они имеют гораздо более высокую титанистость. Больше подходят гранитоиды, но у них все же заметно ниже титанистость: средние значения ТМ, вычисленные нами по кларкам Турекьяна—Ведепоя, составляют 0.026–0.037. Может быть, область питания была существенно андезитовой? Обратившись к сводке А. Н. Заварицкого [1, с. 265], мы установили, что согласно Р. Дэли (1933 г.), «андезиты вообще» подошли бы по ТМ (0.044), но имеют слишком низкую щелочность (НКМ всего 0.32). В итоге мы заключили, что в период формирования ачимовской толщи в источнике сноса **преобладали породы типа плагиогранитов**, богатые полевыми шпатами и биотитом. Поначалу наш друг проф. Б. А. Лебедев воспринял этот диагноз с недоверием. Но вскоре он поздравил нас с полным триумфом литохимии: согласно новейшим геологическим данным в складчатом обрамлении Западно-Сибирской плиты в раннем мелу в самом деле доминировали плагиограниты!

А вот более сложный пример определения петрофонда: *рифейские коры выветривания (?) Уяно-Улканского прогиба* в Восточной Сибири. В средней части этого прогиба (нижнеуянской депрессии) терригенные и карбонатные отложения учурской серии R_2 изучались Э. М. Пинским, подразделившим толщу на гонамскую (внизу) и омахтинскую (вверху) свиты. Модульная диаграмма составлена по 27 анализам песчаников, алевролитов и доломитов, среди которых можно выделить восемь кластеров и пять индивидуальных составов (рис. 3), т. е. свернуть исходную информацию вдвое. Большинство точек составов ложатся в узкую полосу позитивной корреляции параметров, что может указывать на петрогенную природу осадочных пород.

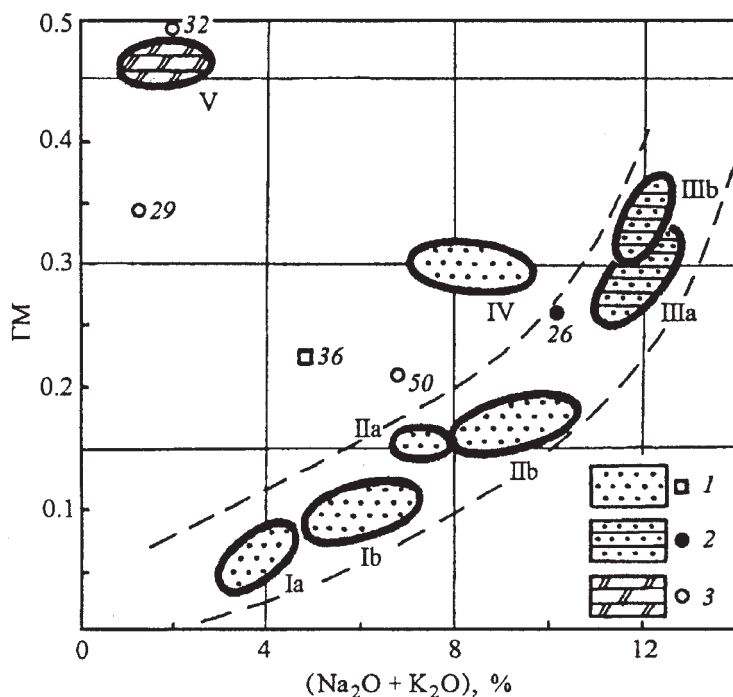


Рис. 3. Модульная диаграмма для среднерифейских отложений учурской серии Уяно-Улканского прогиба. 1—3 горные породы: 1 — песчаники, 2 — алевролиты, 3 — доломиты. Составлено по данным Э. М. Пинского, 1996 г. [14, с. 434]

Кластеры Ia и Ib отвечают гонамским песчаникам, которые аттестуются как суперсилиты и щелочные суперсилиты. Высокие значения нормированной щелочности НКМ при низкой натровости ($\text{ШМ} < 1$) показывают, что носителем щелочей является калишпат. Вполне очевидно, что это кварцевые песчаники с калишпатом, но практически без плагиоклазов. Такие породы могли бы сформироваться при аридном выветривании кислого (гранитного или гнейсового) субстрата. Разделение образцов на *кластеры Ia и Ib* условно поскольку они образуют единую совокупность. *Кластеры IIIa и IIIb* объединяют соответственно гонамские и омахтинские алевролиты с весьма высокой общей щелочностью ($\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ 11.7—12.05, а по отдельным образцам до 12.4 %). Поэтому эти породы аттестуются как алкалиты. Однако генетическая трактовка гонамских и омахтинских алкалитов допускает целых три варианта: кислые (или щелочные) пирокластиты, щелочные метасоматиты, образования коры выветривания.

В данном случае попадание *кл. IIIa и IIIb* в единую полосу корреляции с кварцевыми песчаниками *кл. I* указывает на их родство. В случае щелочных метасоматитов следовало бы ожидать каких-то отличий последних от субстрата, в частности выпадения точек из полосы корреляции. Как будто более приемлемой кажется идея о том, что эти породы суть щелочные или кислые туфы. Однако этому противоречат значения ТМ, достигающие в среднем 0.034—0.050. Для кислой пирокластитки такие значения слишком высоки; обычно в риолитах величина ТМ меньше 0.020, а нередко падает до таких убогих значений, как 0.005 и еще меньше. Таким образом, наиболее вероятной представляется трактовка алкалитов *кл. IIIa и IIIb* как образований аридной коры выветривания по гранитоидному субстрату — калиевых аркозов. При этом Э. М. Пинский идет еще дальше: он полагает, что материал рифейской аридной КВ претерпел *эоловую дифференциацию*, и, следовательно, породы в *кл. IIIa и IIIb* могут трактоваться как **рифейские лёссы**! Бесспорно, что такая трактовка весьма нетривиальна. Заметим, кстати, что процессы эоловой (и водной) дифференциации *пирокластитки* общеизвестны; она ведет к сильному изменению состава вулканического пепла перед его захоронением в осадках [14, с. 290—294]. Следовательно, оригинальная идея Э. М. Пинского вполне правдоподобна; сильные ветры могут поднимать в воздух и разносить на тысячи километров песок, а ураганы — даже гальку.

3. *С помощью литохимии геолог может получить ценную информацию о присутствии в изучаемых породах материала из кор выветривания.* Такой диагноз имеет большое значение для прогнозирования экзогенных полезных ископаемых (бокситов, железных руд, россыпных минералов).

В 1977 г. на Ср. Тимане ухтинские геологи вскрыли скважинами древнюю кору выветривания (КВ) на глинисто-карбонатных породах верхнерифейской быстринской свиты. Кора была метаморфизована и по внешнему виду почти не отличалась от известковистых кварц-хлорит-серицитовых сланцев субстрата. Поэтому она вполне могла пропускаться геологами, нацеленными на поиски «явных» неметаморфизованных бокситоносных кор девонского возраста.

Между тем, как показали анализы, обычного вида зеленовато-серые сланцы представляют собой настоящие щелочные *гидролизаты* (*кластеры I—III, V*) вплоть до *алкалитов* (*кластер IV*). Сохранились даже элементы зонального профиля КВ: хлорит-серицитовая зона внизу и хлорит-диаспор-серицитовая — вверху. Однако еще более замечательным оказался **феномен рециклизации** — вовлечение материала древней КВ в новый осадочный цикл. Этот процесс здесь представлен двумя линиями (см. стрелки на рис. 4).

Линия 1 (кл. I Ю Va Ю Vb) — это формирование новой, нижнефранской КВ с бемитом, каолинитом и поздним шамозитом. Второй эпизод корообразования привел к формированию пород более гидролизатных, чем древняя КВ. *Линия 2* (кл. I Ю IV) — это переотложение (в среднем девоне?) древней КВ с накоплением в ней щелочей при некотором снижении гидролизатности (как бы обратный процесс ресилификации с реощелачиванием). Так, например, образовались среднедевонские (?) отложения в верховье р. Цильмы. При этом бывшая в исходной коре позитивная корреляция ГМ—НКМ исчезает.

Можно предположить, что древние КВ, вовлеченные в рециклизацию, не были одинаковыми. В одних случаях они были существенно слюдистыми (нарастание количества глиноземистой слюды сопровождается и увеличением ГМ — отсюда позитивная корреляция ГМ со щелочами). В других случаях древняя КВ была, вероятно, более полевошпатовой (в кл. II—IV величина НКМ заметно выше, чем в кл. I) и образовалась по двум субстратам — менее и более титанистому (соответственно кл. III и II, IV), что было отчасти унаследовано в нижнефранской новообразованной коре (соответственно, кл. Va и Vb).

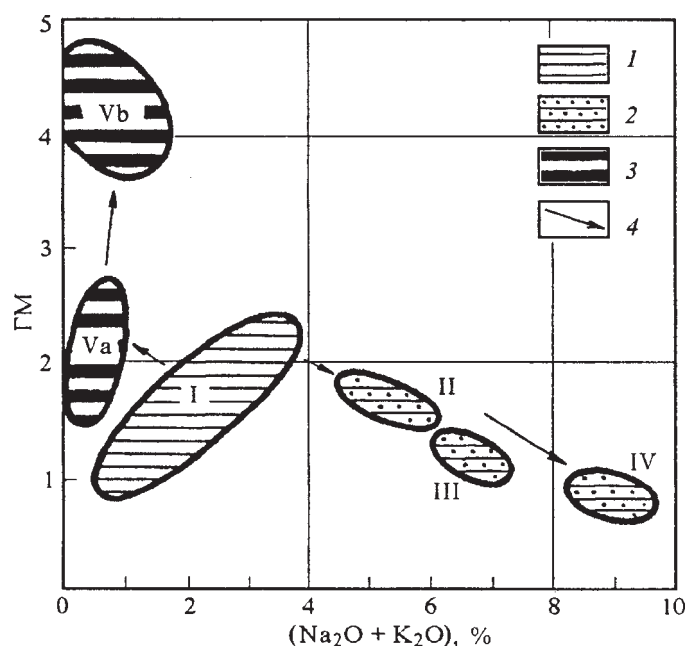


Рис. 4. Модульная диаграмма для пород из древней и девонской коры выветривания по субстрату карбонатно-глинистых рифейских пород на Ср. Тимане.

1 — древняя КВ, 2 — рециклизованная (среднедевонская?) КВ, 3 — наложенная (франская) КВ, 4 — предполагаемое направление процессов. Составлено по данным В. П. Абрамова и др., 1977 г. [14, с. 28]

4. С помощью литохимии геолог может получить информацию о присутствии в изучаемых породах «закамуфлированной» пирокластики (термин А. Г. Коссовской), которую не удалось распознать при обычном литологическом изучении. В итоге такого диагноза ничем не примечательная осадочная порода аттестуется как *туффоид* — порода с существенной примесью пирокластического (иногда также и эксгальвативного!) материала. Этот диагноз имеет важнейшее значение для металлогенического прогнозирования.

Показателен состав верхневендских туфов и аргиллитов редкинского горизонта верхнего венда на Русской платформе (рис. 5). По данным Д. В. Борхвардта и С. Б. Фелицына (1992 г.), мощность верхневендских туфов, регионально развитых на Русской платформе, достигает десятков метров. Среди них выделяются две контрастные петрохимические разновидности: (а) кремнистые (преобладающие), содержащие 71—82 % SiO_2 , 7—15 % Al_2O_3 и (б) высокоглиноземистые с 50—58 % SiO_2 ,

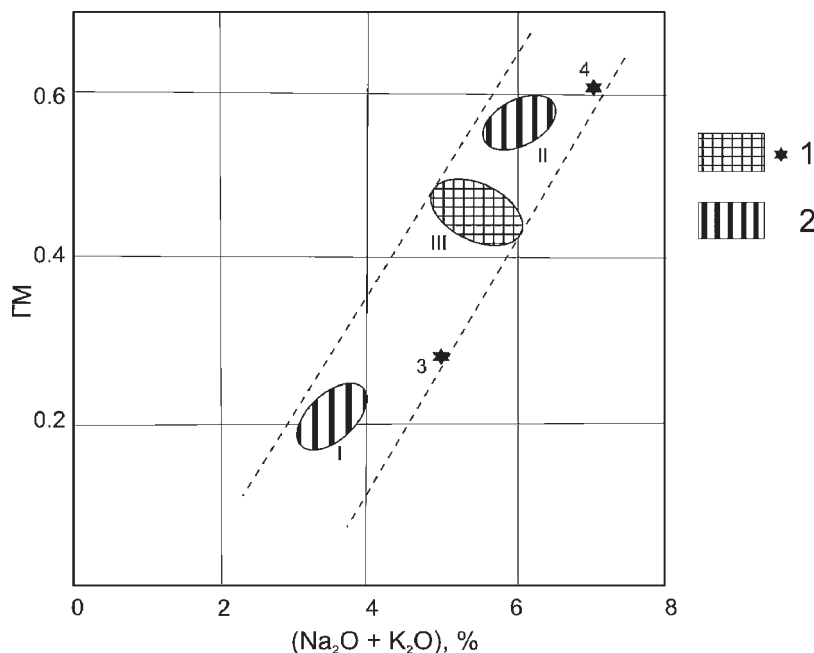


Рис. 5. Модульная диаграмма для туфов и аргиллитов редкинского горизонта Русской платформы. Условные обозначения здесь и на рис. 6, 7, 9: 1 — туффоиды, 2 — смешанные кластеры (туффоиды+осадочные породы). Составлено по данным Д. В. Борхвардта и С. Б. Фелицына, 1992 г. [11, с. 256]

21.0—29.5 % Al_2O_3 . Особо примечательна вторая разновидность, в которой содержания примесных элементов-гидролизатов Zr, Hf, Y и Th оказываются в 1.5—2 раза выше, чем во вмещающих их редкинских аргиллитах. Ввиду очевидного несходства составов редкинских туфов и современных (а также голоценовых) кислых вулканических пеплов, петербургские геологи пришли к выводу, что редкинская пирокластика претерпела процесс гальмиролиза, что и стало причиной дифференциации ее химического состава. Допускается, что процесс шел по двум линиям: формировались гидролизатные продукты типа монтмориллонитовых глин с параллельным окремнением вмещающих терригенных осадков за счет вынесенного кремнезема [14, с. 298].

Как видно на модульной диаграмме (рис. 5) средние составы аргиллитов и двух разновидностей туфов хорошо обособляются по величине гидролизатного модуля ГМ. Аналогичная дискриминация возможна здесь и по алюмокремниевому модулю АМ (сами авторы использовали величину Si/Al). Высокоглиноземистые туфы аттестуются как щелочные гипогидролизаты (ГМ 0.56—0.62), а кремнистые туфы — как миоциты (ГМ 0.20—0.28). Аргиллиты, что нормально, оказываются силлитами, в данном случае — щелочными. **Однако тот факт, что на модульной диаграмме аргиллиты образуют как бы единую совокупность с туфами может означать, что аргиллиты в действительности содержат пирокластическую примесь.** Интересно, что наибольшую щелочность имеют кремнистые туфы (НКМ 0.31—0.35), они же и более титанистые: ГМ = 0.045—0.061 против 0.046—0.053 в аргиллитах. При этом минимальную титанистость (ГМ = 0.021) показывает состав *обр. 4* с наивысшей общей щелочностью и глиноземистостью. Очевидно, что эта существенно гидрослюдистая порода сформировалась по наиболее кислому туфу. Вне кластеров располагается также *обр. 3*, он имеет промежуточный состав и, вероятно, может быть отнесен к туфоаргиллитам.

Иногда (в случае молодых отложений) с помощью литохимии удается даже отличить породы существенно вулканокластические (холодный вулканический материал) — от пород существенно пирокластических (горячая тефра), что можно видеть на примере верхнего мела Малых Курил (рис. 6).

Вследствие обилия магнезиальных пород для кластеризации здесь наиболее удобна модульная диаграмма $(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})$ —ФМ, где хорошо выделяются три-четыре кластера. Можно выделить, с одной стороны, относительно малощелочные породы *кластеров I, III* и, с другой — явную серию пород нарастающей щелочности и убывающей фемичности: *кластеры II → IV*. По-видимому, первые (псевдогидролизаты) представляют собой в основном вулканомиктовые породы, а вторые — туффоиды (силлиты, вплоть до алкалитов). Высокофемичный состав *обр. 9* отличается наибольшей магнезиальностью и, вероятно, отвечает породе с примесью оливин-базальтовой кластики. *Обр. 5* отличается повышенной марганцевистостью. Отмечаем характерный признак пирогенных пород: наличие позитивной корреляции фемичности и титанистости и негативной — фемичности и щелочности.

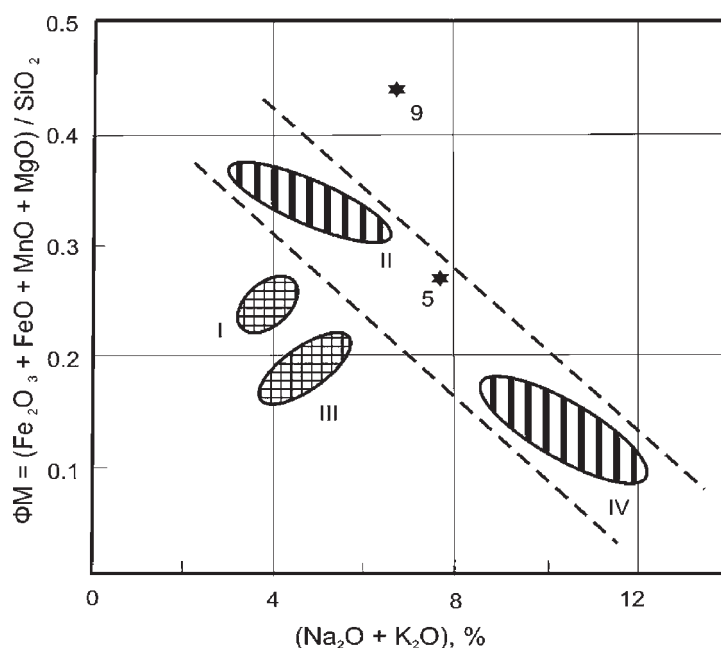


Рис. 6. Модульная диаграмма для верхнемеловых вулканогенно-терригенных пород малокурильской свиты Малых Курил. См. рис. 5. Составлено по данным В. К. Гаврилова и Н. А. Соловьевой, 1973 г. [11, с. 229].

Особенно актуальна задача распознавания примеси пирокластики в отсутствие ее петрографических признаков (что характерно для пород, прошедших глубокий катагенез и тем более метаморфизм). В частности, в наших урало-пайхойских региональных работах на черносланцевом палеозое и метаморфическом докембрии был накоплен большой опыт такой диагностики. Из сотен обработанных нами выборок выдернем наудачу только одну, включающую тринадцать анализов туфов и четыре анализа аргиллитов ордовикского флиша Момского горст-антиклинария (рис. 7). Здесь осадочные породы (аргиллиты, *кластер II*) очень четко отделяются от щелочно-базальтовых туфов (*кластеры I, III, IV*): в аргиллитах гораздо ниже общая щелочность и фемичность.

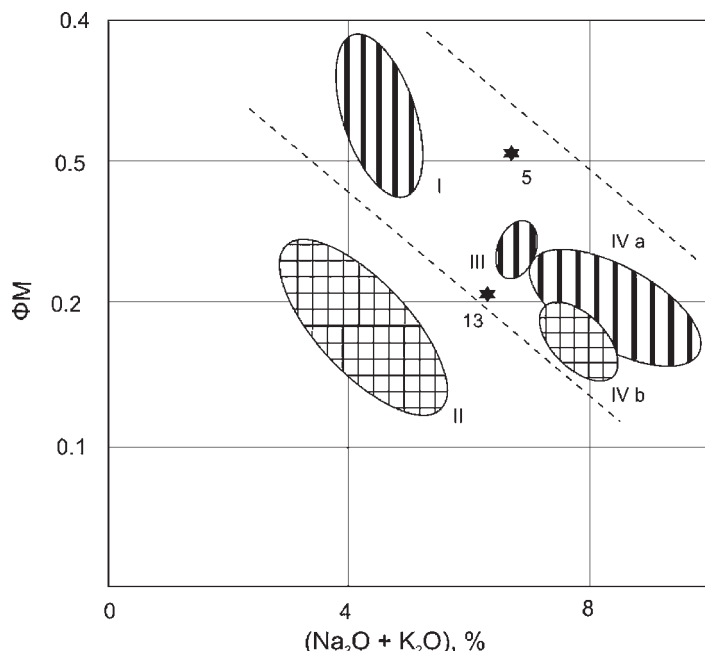


Рис. 7. Модульная диаграмма для щелочно-базитовых туфов, туфопелитов, туфогитов и аргиллитов ордовикской флишевой вулканогенно-осадочной формации Арга-Тасской зоны Момского горст-антиклинария. Условные обозначения см. на рис. 5. Составлено по данным М. Д. Булгаковой, 1986 г. [14, с. 318]

Что касается самих пирокластиков, то в них четко выделяются псаммитовые основные туфы пироксеновых трахибазальтов, которые аттестуются как псевдогидролизаты (*кл. I*), и более кислые туфы трахиандезитобазальтов (*кл. IVa*). Два других кластера туфов и туфопелитов (*III, IVb*) оказываются смешанными; это указывает на их гетерогенность (о присутствии дополнительных разновидностей говорит и особый состав крупноалевритового туфа — *обр. 5*). Заметим также, что «аргиллиты» *кл. II* магнезиальны, они аттестуются как псевдосиаллиты. **Скорее всего в них имеется пирокластическая примесь, и они должны трактоваться как туффоиды.** На это же указывает и состав «аргиллита» *обр. 13* (щелочной псевдосиаллит), очень близкий к полю трахиандезитобазальтовых туфов.

5. С помощью литохимии можно определить протолит метаморфитов. Эффективность такой диагностики по меньшей мере не хуже, чем с помощью широко известных методик А. Н. Неелова, А. А. Предовского и О. М. Розена⁸. Более того, вид модульных диаграмм иногда дает подсказку о проявлении процессов аллохимического метаморфизма (с привнесением-выносом компонентов) — этого «бича» всех методик диагностики протолита. Напомним, что именно из этой проблемы, которую разрабатывали О. М. Розен в Москве, А. Н. Неелов в Ленинграде и А. А. Предовский в Апатитах, пошла в рост литохимия в ее современном виде. И хотя указанными геологами сделано очень много, наш подход также оказался небесполезным.

Показателен пример верхнеархейского сланцевого пояса Яванахалли (Индия). Здесь развита толща высококалийных гнейсов-метааркозов, которые переслаиваются с эпидотовыми кварцитами и известково-силикатными гнейсами. Однако среди наиболее вероятных материнских пород никаких высококалийных пород в области сноса нет. Не подтверждается также идея о наложенном К-метасоматозе метааркозов, поскольку они трактуются как петрогенные породы — first cycle sediments.

⁸ Во всяком случае, как нам сообщил в декабре 2010 г. проф. В. И. Фельдман, на каф. петрографии МГУ давно и с успехом используют нашу литохимию для диагностики субстрата метаморфитов.

В итоге индийские геологи пришли к заключению, что высококалийевые аркозы являются продуктом древнего выветривания архейских тоналитов, причем в составе субстрата присутствовало также некоторое количество основных и даже ультраосновных пород.

Проверим и уточним эти выводы с помощью литохимии. На модульной диаграмме (рис. 8) удастся отделить метааркозы и их «переходные» разновидности от более основных и менее щелочных пород.

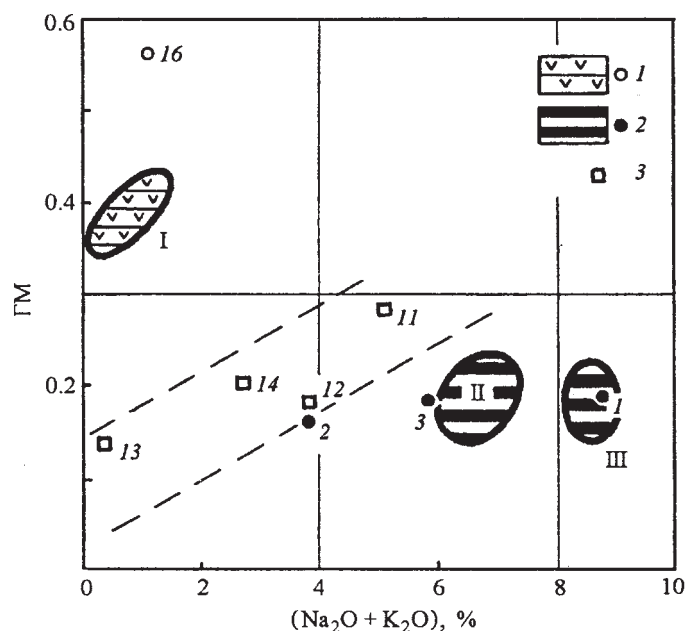


Рис. 8. Модульная диаграмма для верхнеархейских метаморфических пород пояса Яванахалли (Индия).

1 — известково-силикатные гнейсы, 2 — метааркозы, 3 — эпидотовые кварциты. Составлено по данным С. Накви и др., 1980 г. [14, с. 365]

Кластеры II–III представлены метааркозами, с резко изменчивыми значениями НКМ и ТМ. Мощная дисперсия ТМ от 0.001 (таких значений не бывает даже в кислых изверженных породах) до 0.057 (а это, наоборот, чересчур много для кислых пород) скорее всего указывает на смесь кислого и основного материалов. Примесь последнего могла быть не только терригенной, но и вулканогенной — в форме пирокластики. Образцы 11–14 представлены эпидотовыми кварцитами, т. е. породами менее щелочными, более титанистыми и железистыми. Обр. 13 отличается минимальной щелочностью, а обр. 11, напротив, близок по НКМ к метааркозам, а точнее, к их «переходным» разновидностям. Низкие содержания K_2O при ощутимых содержаниях Na_2O подсказывают, что это могли быть какие-то граувакки, например андезитовые вулканокласты с примесью кварца. Кластер I включает магнезиальные породы, супер- и гипержелезистые. К ним тяготеет и железистый псевдогидролизат — обр. 16. Очевидно, что это метабазиты.

Итак, можно думать, что в позднеархейский бассейн седиментации поступал высококалийевый терригенный материал из коры выветривания архейских тоналитов, формируя слои высококалийевых аркозов. Однако этому процессу скорее всего сопутствовал довольно мощный синхронный вулканизм (андезитовый и базальтовый), что определило значительную примесь основного материала в породах. В итоге получались смешанные породы типа «грауваккоаркозов» (или, может быть, «туфоаркозов»), а периодически формировались покровы (или силлы?) базальтоидов. Заметим, что вся эта картина (включая и состав пород) удивительно напоминает ту, что мы наблюдали в средне-рифейской (?) щекуринской свите на Приполярном Урале [16].

Этот пример — один из трудных случаев диагностики. Однако низкокальциевые катархейские метаморфиты гораздо легче поддаются интерпретации. Примером могут служить изучавшиеся Л. М. Реутовым гнейсы и сланцы амедичинского комплекса на Алданском щите, среди которых он выделил метаалевропсаммиты, метатуфоалевролит и метатуфы. Эти генотипы прекрасно распознаются на модульной диаграмме (рис. 9), причем «метаалевропсаммиты» (кластеры Ia, Ib) образуют единую серию с «метатуфоалевролитами» (кластер II), что позволяет предполагать и в них присутствие пирогенной примеси, а «метатуфы» (кластер III), резко выделяются по высокой общей щелочности. Аномальные составы обр. 4 (гранат-биотит-полевошпат-кварцевый сланец) и обр. 14 (гранат-силлиманит-кварцевый гнейс) позволяют заподозрить в них метасоматиты.

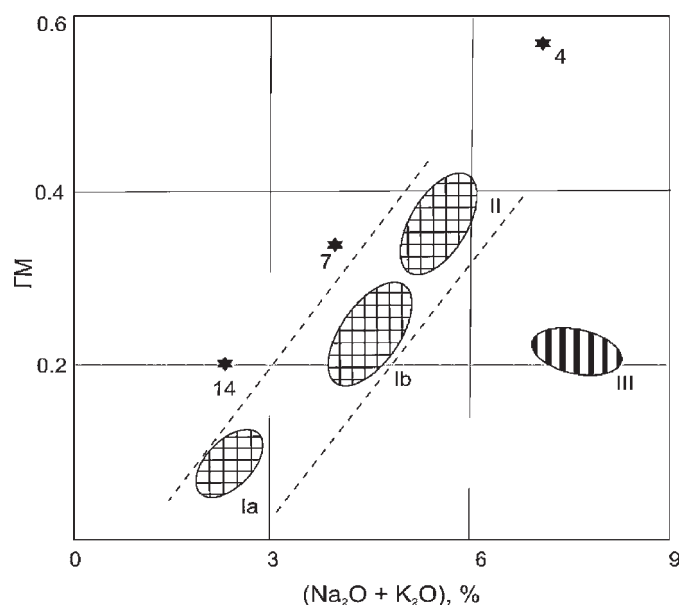


Рис. 9. Модульная диаграмма для слюдяных сланцев и гнейсов катархейского амедичинского комплекса на Алданском щите. Условные обозначения см. на рис. 5. Составлено по данным Л. М. Реутова, 1981 г. [14, с. 263]

6. Наконец с помощью литохимии геолог, как правило, получает нетривиальную «информацию к размышлению» — такую, которую ему не дает стандартное литологическое описание. Чаше всего оказывается, что на первый взгляд однотипные осадочные породы (например, глинистые) в действительности обладают некоторыми особенностями химического состава, которые вынуждают сначала выделить в них литохимические разновидности (хемотипы), а потом — искать и находить литологическое обоснование такого выделения (пропущенное при стандартном литологическом описании).

Приводимый ниже пример на эту тему имеет прямо-таки анекдотический характер. Речь идет о породах южно-африканской свиты («формации») Силвертон, которые залегают в верхах надсерии («системы») Трансвааль [3]. В работе П. Эрикссона и др. (1990 г.) был приведен 31 анализ «глинистых пород» этой мощной толщи (названной авторами «архейской», но относящейся, по-видимому, к верхам карелия) и три средних состава. Взвешенное среднее, вычисленное для всей толщи, сравнивалось ими с различными другими средними для древних глинистых пород (и на основе такого сравнения делались далеко идущие выводы!).

Между тем на модульной диаграмме пород свиты (рис. 10) можно выделить не менее семи кластеров, что уже само по себе показывает крайнюю сомнительность каких-либо средних оценок

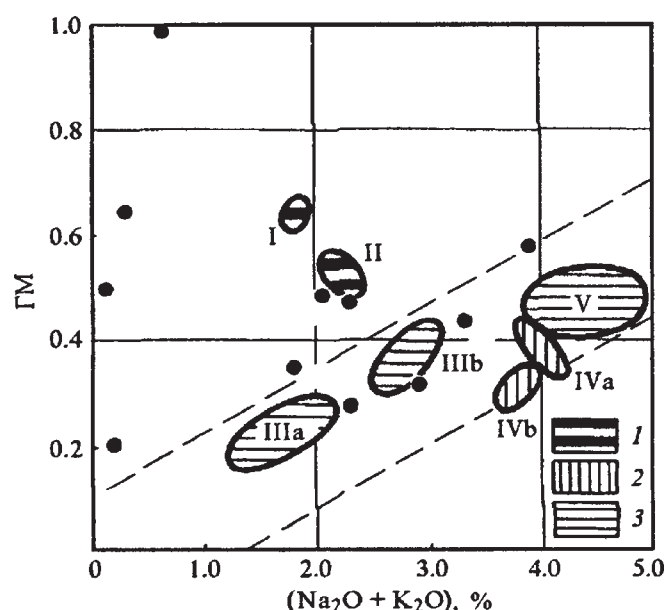


Рис. 10. Модульная диаграмма для «глинистых пород» свиты Силвертон надсерии Трансвааль, Ю. Африка.

1 — метагидролизаты, 2 — метаграувакки и/или метагупффоиды, 3 — метапесчаники, метаалевролиты и метапелиты. Составлено по данным П. Эрикссона и др., 1990 г. [14, с. 186]

для толщи в целом. А если добавить сюда индивидуальные составы (которые не удастся упрятать в кластеры), то **в итоге вместо одного литотипа приходится выделять... около 20 хемотипов!** В итоге литохимическое исследование показало, что под названием «глинистые породы формации Силвертон» на самом деле объединены весьма различные горные породы: (а) гидролизатные образования — метаморфизованные КВ по кислому и среднему (?) субстратам; (б) небольшое количество нормальных глинистых сланцев, но больше алевросланцев, метаалевролитов и, по-видимому, метапесчаников-граувакк с обильным глинистым матриксом (?); (в) базитовые туффоиды, или же граувакки с литокластами основного состава.

Чего не может литохимия

Было бы безответственным шарлатанством заявлять о всемогуществе литохимических методов: как и любые другие методы, они также имеют свои ограничения. Например, в проблеме распознавания примеси пирокластики существуют три каверзные ситуации, когда литохимия пробуксовывает в силу объективных причин.

1. *Пирокластика имеет андезитовый или дацитовый состав.* Такой материал, в отличие от базальтового, может не показывать повышенной титанистости и железистости, а в отличие от риолитового — не иметь и повышенной щелочности! Некоторой подсказкой может послужить лишь повышенное содержание некарбонатного (плагиоклазового) СаО.

Характерным примером являются нижнемеловые песчаники эксеняхской свиты, вскрытые глубокой скважиной Берге-1 (Якутия), на глубинах от 1459 до 2190 м. Как показала литохимическая обработка данных [14, с. 325—326], состав этих пород очень однообразен: все они аттестуются как щелочные миосилиты, несмотря на существенную дисперсию содержаний кремнезема: от 57.3 до 70.8 %. Дело в том, что колебания содержаний SiO₂ вызываются присутствием в таких породах существенной примеси карбоната. Якутская исследовательница Г. В. Ивенсен (1991 г.), располагая петрографическими данными, пришла к однозначному выводу о том, что в меловое время в бассейне седиментации поступала *пирокластика* именно кислого (близкого к дацитам) состава. Однако справедливости ради необходимо признать, что на основании только химических анализов решение альтернативы — петрогенные аркозы или пирогенные туффоиды — в данном случае невозможно. Причина неясности диагноза заключается как раз в том, что пирогенный материал был не столько риолитовым, сколько гораздо менее выразительным — дацитовым.

2. *Пирокластика захороняется в граувакковых флишевых толщах,* которые мало отличаются от неё по своему химическому составу (например, песчаники представлены вулканокластическими граувакками).

3. *Пирокластика подверглась сильному аллохимическому изменению в осадках, но исходные (или малоизмененные) туфы не сохранились.*

Есть и другие ситуации, когда литохимия в одиночку не справляется с задачей диагноза. Однако никто ведь не обязывает исследователя пользоваться только приемами литохимии; **весьма эффективно сочетание литохимии с геохимией элементов-примесей.** Например, при наличии спектров РЗЭ для рифейских алкалитов (рис. 3) наш диагноз стал бы гораздо достовернее.

Заключение

Итак, литохимия вполне состоялась как самостоятельная область геохимии осадочных пород и их аналогов. Занятия литохимией сочетают в себе очень приятное (литохимическую аттестацию составов и построение на компьютере модульных диаграмм) с очень полезным (получением нетривиальной информации об изучаемых породах). О том, что многие геологи это уже поняли, можно судить по литературе. Например, наши коллеги из Москвы, Петербурга, Сыктывкара, Петрозаводска, Уфы, Казани, Екатеринбурга, Новосибирска, Иркутска, Якутска, Магадана, Минска и Киева давно и с успехом применяют методы литохимии в своей работе.

Необходимым условием применения литохимических методов является *массовость силикатных анализов.* Если в 1960-е гг. в Геологическом ин-те АН СССР (Москва) даже старший научный сотрудник мог рассчитывать не более чем на 10 таких анализов в год, то теперь широкое внедрение квантометров и энергодисперсионных спектрометров сделало силикатные анализы достаточно де-

шевыми и общедоступными. В наши дни практически любой геолог может получать силикатные анализы «как при коммунизме» — по потребности. А это значит, что в ближайшие годы литохимия получит еще более широкое распространение. Можно надеяться, что она найдет свое место и в университетских курсах геохимии⁹.

Литература

1. *Заварицкий А. Н.* Изверженные горные породы. М.: Изд-во АН СССР, 1955. 479 с. 2. *Литохимия в действии: Материалы Второй Всероссийской школы по литохимии.* Сыктывкар: Геопринт, 2006. 162 с. 3. *Салоп Л. И.* Геологическое развитие Земли в докембрии. Л.: Недра, 1982. 343 с. 4. *Систематика и классификация осадочных пород и их аналогов* / В. Н. Шванов, В. Т. Фролов, Э. И. Сергеева и др. СПб.: Недра, 1998. 352 с. 5. *Тейлор С. Р., Мак-Леннан С. М.* Континентальная кора. Ее состав и эволюция. М.: Мир, 1988. 376 с. 6. *Фролов В. Т.* К вопросу о классификации осадочных пород // Вестник МГУ. Геология, 1987. № 1. С. 26—36. 7. *Фролов В. Т.* Литология. Кн. 1. М.: МГУ, 1992. 336 с. 8. *Юдович Я. Э.* Индикаторное значение отношения Mn/Fe в осадочных породах // Докл. РАН, 2000. Т. 375, № 2. С. 233—234. 9. *Юдович Я. Э.* Курс геохимии осадочных пород (избранные главы): Учебное пособие. Сыктывкар: СыктГУ, 2001. 284 с. 10. *Юдович Я. Э.* Эти черные-нечерные сланцы // Природа, 1994. № 1. С. 16—27. 11. *Юдович Я. Э., Кетрис М. П.* Геохимические и минералогические индикаторы вулканогенных продуктов в осадочных толщах. Екатеринбург: УрО РАН, 2010. 412 с. 12. *Юдович Я. Э., Кетрис М. П.* Геохимия черных сланцев. Л.: Наука, 1988. 272 с. 13. *Юдович Я. Э., Кетрис М. П.* Новое в геохимии литогенеза // Уральский геол. журн., 2011. № 3 (81). С. 47—85. 14. *Юдович Я. Э., Кетрис М. П.* Основы литохимии. СПб.: Наука, 2000. 479 с. 15. *Юдович Я. Э., Кетрис М. П.* Химическая классификация осадочных горных пород. Сыктывкар, 1986. 34 с. (Научные доклады / Коми фил. АН СССР. Вып. 148). 16. *Юдович Я. Э., Кетрис М. П., Мерц А. В., Ефанова Л. И., Шулепова А. Н.* Литохимия древних толщ на Приполярном Урале // Геохимия древних толщ севера Урала / Отв. ред. академик Н. П. Юшкин, ред.-сост. Я. Э. Юдович и М. П. Кетрис. Сыктывкар: Геопринт, 2002. С. 7—49.

⁹ На кафедре геологии Сыктывкарского университета студенты 4-го курса уже с 2000 г. знакомились с основами литохимии в рамках спецкурса «Геохимия осадочных пород. Избранные главы» [9].

СОДЕРЖАНИЕ

<i>Каблиц Г. Н.</i> Предисловие издателя	3
--	---

1999

<i>Юдович Я. Э., Кетрис М. П.</i> Разноцветные черные сланцы // Вестник Ин-та геологии Коми НЦ УрО РАН, 1999. Август, № 8 (56). С. 2—3	4
--	---

2002

<i>Юдович Я. Э.</i> Генетика МФК в переходном возрасте, или я не знал, что это так называется // Вестник Ин-та геологии Коми НЦ УрО РАН, 2002. — Март, № 3 (87). — С. 5—9	7
---	---

2004

<i>Юдович Я.</i> Наш щит на вратах Эльзевира // Вестник Ин-та геологии Коми НЦ УрО РАН, 2004. — Февраль, № 2 (110). — С. 26—29	10
--	----

2005

<i>Юдович Я. Э.</i> Генезис юрских горючих сланцев: концепция, развитая в Институте геологии Коми НЦ УрО РАН // Вестник Ин-та геологии Коми НЦ УрО РАН, 2005. — Июнь, № 6(126) С. 22	16
<i>Юдович Я. Э., Никулова Н. Ю.</i> Петрографические этюды // Вестник Ин-та геологии, 2005. Июль, № 7 (127). С. 5—10	17
<i>Юдович Я. Э.</i> Почему силурийские доломиты на Илыче пахнут сероводородом? // Вестник Ин-та геологии Коми НЦ УрО РАН, 2005. — Декабрь, № 12 (132). — С. 11—13	26

2006

<i>Юдович Я. Э.</i> Карельский изотопный феномен: неразгаданная тайна // Вестник Ин-та геологии Коми НЦ УрО РАН, 2006, февраль, № 2 (134). — С. 9—12	30
<i>Юдович Я. Э., Кетрис М. П., Никулова Н. Ю. Соин В. Н.</i> Сочинские шарики // Вестник Ин-та геологии Коми НЦ УрО РАН, 2006, март, № 3 (135). — С. 7—14	36
<i>Юдович Я. Э.</i> Пай-Хойский геохимический феномен: дыхание мантии? Вестник Ин-та геологии Коми НЦ УрО РАН, 2006, апрель, № 4 (136). — С. 8—13	46
<i>Юдович Я. Э.</i> Семь генотипов фосфогенеза // Вестник Ин-та геологии Коми НЦ УрО РАН, 2006, июнь, № 6 (138). — С. 2—6	54

2007

<i>Юдович Я. Э.</i> Нормировка изотопного состава Sr по морской воде: удобный методический прием? // Вестник Ин-та геологии Коми НЦ УрО РАН, 2007, январь, № 1 (145). С. 6—7	61
<i>Юдович Я. Э.</i> Мой ВСЕМИРГЕО // Вестник Ин-та геологии Коми НЦ УрО РАН, 2007, март, № 3 (147). С. 24—28	64
<i>Юдович Я. Э.</i> Хорошо забытое старое: размышления об инфильтрационном эпигенезе // Вестник Ин-та геологии Коми НЦ УрО РАН, 2007, май, № 5 (149). С. 25—33	72
<i>Юдович Я. Э.</i> Почему Fe-Mn-конкреции имеют ядра? // Вестник Ин-та геологии Коми НЦ УрО РАН, 2007, август, № 8 (152). С. 7—10	84
<i>Юдович Я. Э., Кетрис М. П.</i> «Ультраплюмазитовая» витрокластика, или О пользе наноминералогии // Вестник Ин-та геологии Коми НЦ УрО РАН, 2007, сентябрь, № 9 (153). С. 4—8	90

2008

<i>Юдович Я. Э.</i> Геохимические горизонты стратисферы [1] // Вестник Ин-та геологии Коми НЦ УрО РАН, 2008, февраль, № 2 (158). С. 27—35	98
<i>Юдович Я. Э.</i> Геохимические горизонты стратисферы [2] // Вестник Ин-та геологии Коми НЦ УрО РАН, 2008, март, № 3 (159). С. 18—22	98

Юдович Я. Э. Ночная ртуть наводит грусть // Вестник Ин-та геологии Коми НЦ УрО РАН, 2008, август, № 8 (164), с. 27–28	116
--	-----

2009

Юдович Я. Э. Возможность аномального катагенеза кремнистых и карбонатных толщ (в свете концепции В. С. Голубева) // Вестник Ин-та геологии Коми НЦ УрО РАН, 2009, май, № 5 (173), с. 17	118
Юдович Я. Э. Давосская геохимическая мода-2009 или зарубежное искусство добывания грантов // Вестник Ин-та геологии Коми НЦ УрО РАН, 2009, июль, № 7 (175). С. 25–34	119
Юдович Я. Э., Ветошкина О. С., Кетрис М. П. Болгарский геологический феномен // Вестник Ин-та геологии Коми НЦ УрО РАН, 2009, февраль, № 2 (170), с. 12–15	132

2010

Юдович Я. Э. «Таинственные связи»: фосфатонакопление и черные сланцы // Вестник Ин-та геологии Коми НЦ УрО РАН, 2010, февраль, № 2 (182), с. 18–26	138
Юдович Я. Э. Геохимические индикаторы литогенеза: лекция на Виноградовских чтениях в МГУ // Вестник Ин-та геологии Коми НЦ УрО РАН, 2010, декабрь, № 12 (193), с. 17–20	151

2012

Юдович Я. Э., Кетрис М. П. В лабиринтах литохимии // Вестник Ин-та геологии Коми НЦ УрО РАН, 2012. В печати	157
--	-----