

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

Я.Э. Юдович, М.П. Кетрис

Геохимия черных сланцев



АКАДЕМИЯ НАУК СССР

КОМИ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР
ИНСТИТУТ ГЕОЛОГИИ

Я. Э. ЮДОВИЧ, М. П. КЕТРИС

ГЕОХИМИЯ ЧЕРНЫХ СЛАНЦЕВ

Ответственный редактор:

д-р геол.-минер. наук, проф. А. И. ПЕРЕЛЬМАН



ЛЕНИНГРАД

«НАУКА»

ЛЕНИНГРАДСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ

1988

УДК 550.4+551+552+553.98

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

Впервые всесторонне рассмотрена геохимия «черных сланцев» — преимущественно морских углеродистых осадочных пород, нередко обогащенных редкими элементами и представляющими крупнейший потенциальный ресурс углеводородного сырья. Дан систематический обзор стратиграфического распространения черных сланцев от катархея до голоцена, рассмотрены проблемы их типизации и генезиса, охарактеризованы особенности их диа- и катагенеза. Подробно обсуждаются некоторые геологические проблемы, взаимосвязанные с черными сланцами; в их числе: влияние вулканизма на образование и металлогению черных сланцев, значение черных сланцев как летописи эволюции биосферы.

Библ. 588, Ил. 26. Табл. 53.

Рецензенты:

д-р геол.-минер. наук, проф. Л. В. МАХЛАЕВ,

канд. геол.-минер. наук В. А. ЧЕРМНЫХ,

канд. геол.-минер. наук А. В. ЛАПО

Ю 1904020000-745 210-88—IIП
042(02)-88

ISBN 5-02-024417-1

© Издательство «Наука», 1988 г.

ВВЕДЕНИЕ

Углеродистые водно-осадочные горные породы — так называемые черные сланцы — находятся в центре внимания геологов.

Для геохимика это удивительные образования с мощными геохимическими аномалиями Р, U, Mo, V, Re, Se, Zn, Cu, Hg и ряда других редких элементов. Для литолога — это накопления органического вещества в смеси с минеральным почти любого состава (глинистого, песчано-алевритового, карбонатного, кремнистого, туфового), залегающие в отложениях почти любых фаций (озерных, дельтовых, литоральных, лагунных, мелководно- и депрессионно-шельфовых, континентального склона и подножия и, быть может, даже батиальных). Притом они формировались и в гумидных, и в аридных климатических обстановках. Для стратиграфа и палеонтолога — это, как правило, отчетливые стратоны, обозначающие некоторые рубежи в истории стратисферы; по ним нередко удается скоррелировать разрезы удаленных регионов, с ними часто связаны резкие изменения численности и таксономического разнообразия ископаемых биот. Для геолога-рудника — это интереснейшие объекты, с которыми то прямо (генетически), то косвенно (парагенетически и парастерически) связаны крупнейшие месторождения фосфора, урана, золота, полиметаллов и редких элементов. Достаточно назвать такие гиганты, как Фосфория, Брокен-Хилл, Карлин, Маунт-Айза, Витватерсранд, Мак-Артур Ривер, Мансфельд, Раммельсберг, Оутокумпу. Имеются подобные месторождения и в нашей стране. Для геолога-нефтяника черные сланцы — это наиболее вероятные нефтематеринские толщи. Открытие нефти в баженовской свите Западной Сибири показало, что они могут одновременно быть и коллекторскими толщами.

Наконец, горючие сланцы — разновидность черных сланцев, дающая при пиролизе смолу («сланцевую нефть») — это крупнейший («нетрадиционный») потенциальный ресурс углеводородного сырья. Запасы сланцевой нефти в сотни раз превышают запасы природной нефти в залежах. Современная техника позволила на новом уровне возродить и старейший способ утилизации горючих сланцев — прямое сжигание. Рентабельным оказывается не только сжигание уникальных прибалтийских кукурситов, но даже таких низкокалорийных сланцев, как карпатские менилиты.

вые! Горючие сланцы, содержащие 85—50 % минерального вещества, — это далеко не обычное «горючее ископаемое», это **комплексное сырье многоцелевого назначения**, способное дать, кроме энергии, еще несколько десятков конечных продуктов. Такое использование сланцев диктуется не только соображениями экономической выгоды, но и необходимостью охраны окружающей среды.

Итак, в черных сланцах словно бы сфокусированы интересы специалистов разного профиля; этим обусловлены четыре доминирующих информационных потока в литературе по черным сланцам.

Первый — это поток публикаций по фанерозойским ураноносным черным сланцам. В 1948 г. была обнаружена повышенная радиоактивность фаменских сланцев Чаттануга в США; с этого времени начались широкие исследования всех вообще черных сланцев на уран и сопутствующие элементы Геологической Службой США, Горным Бюро, университетами и частными компаниями. Уже в 1958 г. появился библиографический указатель по этой тематике, охвативший несколько сотен публикаций [461]. В дальнейшем обширная библиография по этой теме приводилась в работах В. Суэнсона [566] и Дж. Вайна [581—585]. Особое место занимает аннотированная библиография, составленная Э. Туртело в 1970 г. за период 1930—1965 гг. [572]. Хотя из 375 включенных в нее работ собственно черным сланцам посвящено значительно меньшее количество, все же эта библиография представляет большую ценность и была нами полностью использована. В 70-х годах интерес к урану в черных сланцах в США упал и публикации почти прекратились. Однако ныне отчетливо наметилась новая волна публикаций. Очень заметен этот поток и в нашей литературе. Назовем хотя бы монографию «Геологические особенности и ураноносность формаций черных сланцев», вышедшую в 1981 г. [95]. Крупное значение имела обзорная статья Д. П. Сердюченко и К. В. Потемкина (1969 г.) «Редкие элементы в „черных сланцах“ и их метаморфических производных» [307].

Особое место занимает серия публикаций Дж. Вайна и его соавторов [581—585], завершившаяся в 1970 г. итоговой статьей, где были даны оценки кларков элементов-примесей по совокупности из 20 выборок фанерозойских черных сланцев США [586]. Эти работы принадлежат к числу наиболее известных в геохимии черных сланцев.

В 1983 г. геологи Ростовского университета сделали попытку компиляции небольшого количества данных о роли ОВ (органического вещества) в концентрации металлов [66]. Рассматривались данные по торфам, углям, некоторым горючим сланцам и нефтям СССР. В этой работе интерес представляет попытка приложения Л. Я. Кизильштейном разработанной Р. Пирсоном [340] концепции жестких—мягких кислот и оснований (ЖМКО) к истолкованию эмпирических закономерностей связи металлов с природными ОВ. С позиций ЖМКО довольно хорошо объясняется тяготение V, Ni, Co, Cu, Mo, Zn, Ag («мягких оснований») к аквагенному

ОВ черных сланцев, в составе которого много комплексобразующих азотсодержащих гетероциклических лигандов («мягких кислот»).

Второй поток — это публикации по рудогенезу черных сланцев. В настоящее время опубликованы монографии Б. Цамбела и М. Хуна [429], в течение многих лет изучавших черные сланцы и размещенное в них сульфидное оруденение в Малых Карпатах (ЧССР), Н. П. Ермолаева и Н. А. Созинова «Стратиформное рудообразование в черных сланцах» [136].

Поскольку прямое отношение к черным сланцам имеет и множество публикаций по рудогенезу фосфора, урана, золота и ванадия, то этот поток в настоящее время, видимо, самый мощный.

Третий поток — публикации по геологии, литологии, геохимии и рудогенезу черных сланцев докембрия. Еще в 1960 г. Е. Пелтола опубликовал монографию по геохимии черных сланцев Оутокумпу (Восточная Финляндия) [534]. Важное значение имела вышедшая в 1975 г. монография С. А. Сидоренко и А. В. Сидоренко «Органическое вещество в осадочно-метаморфических породах докембрия» [310], в которой было показано, что кларк $C_{орг}$ в древних толщах по меньшей мере не уступает таковому в толщах фанерозоя. В 1970-е годы А. В. Сидоренко с исключительной энергией организовал в нашей стране «массированное наступление на докембрий», итогом которого стали сотни публикаций. Отметим вышедшие в 1978 г. в г. Фрунзе библиографический указатель «Углеродистые отложения докембрия и нижнего палеозоя и их рудоносность» [338] и в 1981 г. — двухтомный сборник статей «Углеродистые отложения и их рудоносность» [269]. Заметным событием в этой области были монография В. Е. Закруткина [145] и монографическое описание черных сланцев карелид Кольского полуострова и Карелии [99]. Разумеется, «докембрийский» поток пересекается с предыдущим, составляя значительную его часть.

Четвертый поток создается трудами геологов-нефтяников, а также химиков и технологов, занятых изучением горючих сланцев [465]. Сюда можно условно отнести и всю прочую литературу по фанерозойским черным сланцам литологического, геохимического, формационного содержания. Наиболее заметным сочинением здесь явилась книга проф. С. Г. Неручева «Уран и жизнь в истории Земли» [227]. Суть ее вкратце такова: не черные сланцы — фактор накопления урана, а наоборот, уран — фактор образования черных сланцев и одновременно — крупных эволюционных перестроек биосферы. Хотя центральная идея, вероятно, ошибочна, сама книга весьма ценная. В частности, в ней впервые дан более или менее полный перечень черносланцевых стратонов; это сделало книгу С. Г. Неручева настольной работой для всех специалистов, изучающих черные сланцы.

В 1975—1984 гг. в Ленинградском ВНИГРИ большим коллективом под руководством С. Г. Неручева проводились исследования некоторых черных сланцев СССР как возможных нефтематерин-

ских толщ. Итоги этих исследований подведены в книге «Нефтегазообразование в отложениях доманикового типа» [228].

2 мая 1979 г. проф. А. Хэллем (Бирмингемский университет) организовал при Лондонском геологическом обществе совещание по теме «Черные сланцы»: шесть докладов этого совещания (их можно квалифицировать как седиментологические) были в 1980 г. опубликованы [444, 448, 487, 505, 521].

20—25 марта 1983 г. в г. Сиэттле (штат Вашингтон) состоялся очередной, 185-й съезд Американского химического общества. В рамках этого съезда проходил симпозиум «Геохимия и химия нефтяных сланцев», доклады которого были тогда же опубликованы [774]. Во многих докладах приведена новая геохимическая информация о зарубежных горючих сланцах. Больше всего материалов посвящено уникальному эоценовому месторождению Грин-Ривер на Западе США.

Широкое совещание «Геохимия, минералогия и литология черных сланцев» было проведено 2—4 июня 1987 г. в г. Сыктывкаре Ин-том геологии Коми фил. АН СССР и Всесоюзным минералогическим обществом. Около 260 докладов, представленных на совещание, охватили все аспекты «черносланцевой» проблематики [91].

Перечисленные информационные потоки, сливаясь, образуют настоящее море литературы, в котором геологу (особенно геохимику) становится все труднее ориентироваться. В такой ситуации оказались и мы в Ин-те геологии Коми фил. АН СССР, занимаясь в 1977—1985 гг. литолого-геохимическими исследованиями палеозойских черносланцевых толщ Севера Урала и Пай-Хоя. Попытка сопоставить свои материалы [132, 133, 383—385, 388—390, 392] с тем, что накоплено в области геохимии и рудогенеза черных сланцев в огромной литературе, потребовала больших усилий. В процессе критического анализа материалов появилось несколько новых идей; нам показалось полезным дать систематическое изложение основных проблем геохимии черных сланцев. Так возник замысел этой книги.

При написании ее мы опирались на опыт работы в геохимии ископаемых углей, где сначала были изложены общие вопросы [380, 381], а затем составлены очерки геохимии отдельных элементов и оценены их кларки в углях [387]. Аналогично построено и данное сочинение. В первой части изложены вопросы номенклатуры, петрохимии, классификации и происхождения черных сланцев, кратко даны их средние составы, освещены особенности литогенеза (дна- и катагенеза) черных сланцев. Во второй части будут рассмотрены проблемы рудогенеза и даны очерки геохимии более 30 элементов-примесей.

При работе над книгой авторы пользовались щедрой помощью многих людей. Ряд геологов предоставил в наше распоряжение еще не опубликованные материалы или же дал разъяснение по опубликованным работам: Г. В. Лебедева (Ленинград), А. Н. Равевский (Миасс), В. А. Мележик (Апатиты), И. Н. Семашева

(Ташкент), Э. З. Гареев (Уфа), А. И. Рагим-заде (Баку). Своевременное получение литературы было обеспечено четкой работой сотрудниц научной библиотеки Коми филиала АН СССР (Н. В. Галкиной, Г. М. Михеевой, Л. А. Старцевой, А. И. Федяевой). Важные критические замечания по рукописи сделали рецензенты А. В. Лапо, Л. В. Махлаев, В. А. Чермных. Проф. Л. И. Салоп (Ленинград) дал ценные консультации по спорным вопросам стратиграфии докембрия. Наконец, неоценимую техническую помощь нам оказали коллеги по работе А. В. Мерц, Г. Ф. Семенов, Г. С. Семенова, Л. Н. Божеско. Авторы глубоко признательны всем перечисленным товарищам.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ. СОДЕРЖАНИЕ УГЛЕРОДА. МЕТАМОРФИЧЕСКИЕ ПОТЕРИ

ОПРЕДЕЛЕНИЕ «ЧЕРНЫХ СЛАНЦЕВ»

Термин «черный сланец» пришел к нам из англоязычной, в основном американской, литературы — как буквальный перевод термина «black shale». Поскольку в отечественной литературе «сланцами» называют *метаморфические* породы, то применительно к *осадочным* породам термин «черный сланец» кажется неприемлемым. Поэтому многие геологи предпочитают говорить об «углеродистых породах» или об «углеродистых отложениях, формациях», но не о черных сланцах. В действительности на тех же страницах «Геологического словаря» 1973 г. (с. 238—239), где «сланец» определен как порода метаморфическая, мы находим сланцы горючие, кремнистые, медистые, менилитовые, пиробитуминозные — все осадочные. Примечательно, что «сланцы медистые» определяются как «алевролиты, аргиллиты, реже мергели и доломиты, содержащие вкрапленность сульфидов [Cu]». Значит, здесь не наложено ограничений ни на состав, ни на структуру или текстуру пород — это просто собирательный термин для медистых осадочных пород (впрочем, без песчаников). Аналогичное положение существует и с термином «черный сланец» — это типичный термин свободного пользования, которым обозначают осадочные и осадочно-метаморфические горные породы, хотя и различные, но обладающие одним общим признаком — повышенным содержанием ОВ.

Эта ситуация не раз уже была предметом оживленного обсуждения. Так, В. Суэнсон [566] отмечал, что в наиболее распространенном толковании это просто темноокрашенные тонкозернистые обломочные осадочные породы. Термин примерно такой же широкий, как и «песчаник», ибо в обоих случаях он относится к породам разного генезиса, химического и минерального состава, цвета, структуры. Поэтому в его пределах допустимо выделять многие разновидности, например «гуминовый сланец», «нефтяной сланец», «граптолитовый сланец», «квасцовый сланец», «эвксинический сланец», а также «сапропель», «гиттия». Э. Туртелло [572] добавляет к этому списку еще «сапропелевый сланец», «битуминозный сланец», «углеродистый сланец», «богатый органикой сланец». Тем не менее они не считают возможным включать в объем тер-

мина карбонатные породы. В. Суэнсон ограничивается рамками структурного термина *mudstone*. Это алевролит и аргиллит, вместе взятые: *mudstone* = *siltstone* + *claystone*.

Между тем в стратифере немало углеродистых осадочных пород не только карбонатных, но и фосфатных, не говоря уже о кремнистых. А ведь последние не называют *mudstone* — для них используют специальный термин *chert*. Поэтому здесь позиция В. Суэнсона уязвима для критики. Трудно согласиться и с «гуминовыми сланцами». Если принять это, то придется называть черным сланцем и углистый аргиллит, и просто высокозольный уголь! Выступая в 1970 г. на I-м Симпозиуме ООН по разработке и использованию горючих сланцев, проф. А. С. Фомина подчеркнула, что высокозольные углистые отложения, «хотя они содержат тоже 60—70 % минеральной составляющей, не имеют ничего общего с органическим веществом горючих сланцев» [277, с. 220].

Становится ясным, что если мы хотим привести термин «черный сланец» в соответствие с практикой его применения, то нужно, с одной стороны, расширить его (включив и кремнистые, и фосфатные, и карбонатные породы), а с другой — отделить от осадочных пород угольного ряда. Все соглашались с тем, что исходное органическое вещество «черных сланцев» сильно отличается от органического вещества углей и углистых пород. Это различие примерно соответствует различию между *гумусовым* и *сапропелевым* органическим веществом [238].

Например, в своем обзоре «Геохимия керогена» Дж. Форсман проводил грань между «угольным» и «неугольным» классами керогенов: «Эти крупные классы керогенов, по-видимому, совершенно различны в структурном отношении» [462, р. 177]. Первый имеет макромолекулярную структуру из конденсированных ароматических колец, соединенных эфирными, спиртовыми и, возможно, сульфидными мостиками. К ароматическим ядрам присоединены периферические функциональные группы: гидроксильные, метоксильные, возможно также этерифицированные карбоксильные. Основу структуры керогена второго класса составляют почти открытые цепи с некоторым количеством циклопарафиновых или одноподъядерных ароматических колец, соединенных друг с другом через кислород, возможно также через азот и серу. В природе встречаются и промежуточные керогены — «углистых битуминозных сланцев». Это либо механическая смесь первых двух, либо чередование в молекулярной структуре субъединиц конденсированных и цепочечных. Однако распространение керогенов этого класса невелико. Существование, что нефтематеринскими являются осадочные породы только с керогеном «неугольного» типа. Поэтому, думается, не будет большой ошибки сказать, что различие между черными сланцами и углистыми породами примерно такое же, как между нефтями и углями.

Ленинградские углепетрографы обнаружили замечательный факт: специфика ОВ черных сланцев сохраняется даже на таких

высоких ступенях катагенеза, как полуантрацитовая—антрацитовая (содержание С в ОВ 93—98 %)! От изометаморфных углей такое ОВ отличается: а) большей плотностью, б) меньшими содержаниями водорода, в) большими содержаниями кислорода. Полагают, что эти отличия вызваны более жесткими термобарическими условиями катагенеза черных сланцев по сравнению с углями [68]. Думается, что причина не только в этом: разное по исходному составу ОВ должно по-разному и карбонизироваться. Может быть, даже несовершенные графиты (С=100 %) этих двух линий должны иметь какие-то тонкие отличия, сохранять какую-то «структурную память».

Недавно ленинградские исследователи [248] изучили ОВ заведомо «сапропелевой» природы в черных сланцах на высоких ступенях катагенеза. Такие характерные микрокомпоненты, как талломо-альгинит и коллоальгинит, имели показатели преломления N , заметно более низкие, чем у изометаморфного витринита. Например, на ступени Г(МК₂) у витринита $N=1.760—1.810$, а N коллоальгинита только 1.695—1.755. При усилении катагенеза это различие сглаживается, но все еще заметно: на стадии К(МК₄) соответствующие значения равны 1.850—1.900 и 1.830—1.890.

Улавливается специфика и в химическом составе ОВ. Помимо повышенных содержаний азота (свойственных граптолитовым сланцам, в ОВ которых много остатков хитина) отмечаются аномально низкие содержания углерода. Например, в ОВ граптолитового силурийского сланца с р. Зеравшан ($C_{орг}=4.69\%$) содержание С всего 77.63 % — и это на стадии, отвечающей антрациту! Эти странные аномалии пока не получили разумного объяснения.

Однако уже Дж. Форсман понимал недостаточность выделения только двух типов керогенов. В. А. Успенский выделял особый класс «гумоидов», т. е. гумусоподобных веществ (называемых также сапропелевыми кислотами, меланоидами и др.), отличных и от гумуса, и от сапропеля. Эта идея была доведена до логического конца Н. Б. Вассоевичем, который предложил различать [51] три основные структурно-молекулярные группировки (или три биогеохимических начала) органического вещества осадочных пород (седикахитов): липидно-липоидные *алиновые* (алифатические + алициклические); белково-углеводные *амикагиновые* (аминокислоты + карбогидраты); собственно гумусовые *арконовые* (арены конденсированные).

Амикагины — это и есть «гумоиды» В. А. Успенского и О. А. Радченко. Поскольку и алиновое, и амикагиновое ОВ является продуктом главным образом водных экосистем, а арконовое — наземных, то весьма целесообразно вслед за А. Э. Конторовичем [170] разделять органическое вещество на *аквагенное* и *терригенное*. Для черных сланцев характерно аквагенное, а для углистых пород — терригенное ОВ.

Итак: **черные сланцы — это водно-осадочные горные породы, обычно темные, пелитоморфные и сланцеватые, обогащенные син-**

генетичным органическим веществом преимущественно аквагенного и отчасти терригенного типов. Поясним отдельные элементы этого определения.

Водно-осадочные — чтобы отделить черные сланцы от таких субазральных образований, как торфы (угли) и почвы.

Обычно темные, пелитоморфные и сланцеватые — чтобы отразить статистический характер указанных признаков: они наблюдаются в большинстве случаев, но не во всех. В. Суэнсон [566] справедливо писал, что среди черных сланцев многие вовсе не черные, вплоть до оливковых (наш кукерсит, например, желтый!), и не все они сланцеватые. Так, в силуре и карбоне Северного Урала глинисто-кремнистые сланцы пластинчатые и листоватые, а переслоенные с ними фтаниты — грубоплитчатые или даже массивные. Поэтому к черным сланцам приходится относить и непелитоморфные породы: алевролиты, кристаллические известняки, графитовые гнейсы.

Обогащенные — подразумеваются вышекларковые содержания S_{org} , что подробнее обсуждается ниже.

Сингенетичным — чтобы не относить к черным сланцам породы с миграционным ОВ — например породы, насыщенные прожилками антраксолита.

Преимущественно — в природе аквагенное и терригенное ОВ могут смешиваться, поэтому в некоторых черных сланцах примесь терригенного ОВ очень значительна. Таковы, например, сланцы Чаттануга (фамен, США), пенсильванские (средневерхнекарбоновые) сланцы США (залегающие над угольными пластами), менилитовые сланцы (олигоцен, Карпаты).

Подчеркнем, что за словами «преимущественно аквагенного и отчасти терригенного» в действительности стоит фундаментальная проблема диагностики типов ОВ — предмет интенсивных исследований многих специалистов, в особенности эстонских химиков [31, с. 107; 301, с. 153]. В частности, подвергся критическому анализу такой признак, который раньше считали бесспорным указанием на вклад в ОВ биохимических компонентов высшей растительности: присутствие в битумоидах длинноцепочечных ($C > 20$) n -алканов и n -жирных кислот. Оказалось, что эти вещества содержатся и в ОВ ордовикских горючих сланцев, а также в автохтонных асфальтитах из рифейских, вендских и среднекембрийских отложений, образовавшихся так давно, когда, как полагают, высших растений еще не существовало. Источником этих соединений могли быть только гетеротрофы: бактерии и (или) грибы [31, с. 108]. Эти новые данные заставляют с большой осторожностью относиться к оценкам вкладов терригенного ОВ в черных сланцах, если такие расчеты базируются на изучении длины углеводных цепочек n -алканов и n -жирных кислот.

СОДЕРЖАНИЕ УГЛЕРОДА

Естественно относить к черным сланцам породы с надкларковыми содержаниями $C_{орг}$. По известным оценкам [52], средние содержания $C_{орг}$ в главных типах осадочных пород («субкларки») составляют (в %):

Глины	0.9	Карбонаты	0.2	Горючие сланцы	16.5
Алевриты	0.45	Эвапориты	0.1	Доманикиты	.6
Песчаники	0.2	Угли	.67	Баженовиты	.6

Поскольку доманикиты (т. е. породы глинисто- и кремнисто-карбонатные) и баженовиты (глинисто-кремнистые) — это типовые черные сланцы, то нижняя граница черных сланцев по $C_{орг}$ должна быть, конечно, значительно меньшей, чем 6 %. В 1939 г. старейшина органической геохимии американский геолог-нефтяник П. Траск [573] оценил среднее содержание ОВ в шельфовых осадках цифрой 2.5 %. Пересчетный коэффициент $C_{орг} \rightarrow ОВ$ принимался им равным 1.8 (56 % С в ОВ), значит, среднее содержание $C_{орг}$ составило бы 1.39 %. Однако цифра П. Траска характеризует поверхностные слои осадков с еще незавершенным диагенезом. По современным оценкам [67], в анаэробном диагенезе «сгорает» от 20 до 50 % исходного ОВ в осадке, поэтому среднее содержание $C_{орг}$ на конец диагенеза должно быть ниже 1 %. Современные геологи-нефтяники относят к «доманикитам» (т. е. к породам, обогащенным $C_{орг}$) отложения, содержащие более 1 % $C_{орг}$ [228] и даже более 0.5 % $C_{орг}$ [238, 247].

Итак, поскольку средние содержания $C_{орг}$ в осадках современных морских бассейнов, как правило, меньше 1 %, то именно это содержание мы и будем принимать в качестве пограничного между нормальными (неуглеродистыми) осадочными породами и черными сланцами.

Однако не вызывает сомнений, что внутри черных сланцев нарастание содержаний $C_{орг}$ как-то отражает некоторые важные особенности их формирования. Так, можно утверждать, что содержание $C_{орг} > 3\%$ в современном осадочном процессе встречается редко; **содержания 1—3 % можно считать типичными слабыми аномалиями на фоне кларкового процесса.** Содержания в интервале 3—10 % характеризуют уже экстремальные обстановки либо с особо мощной биопродукцией, либо с максимальным коэффициентом фоссилизации ОВ: зоны апвеллингов, стагнированные фьорды. **Таким образом, содержания $C_{орг}$ 3—10 % отвечают резко аномальным, необычным обстановкам седиментации.** Граница 10 % $C_{орг}$ скорее всего также имеет неформальный смысл. Она, по-видимому, разделяет ОВ преимущественно дисперсного типа, тесно перемешанное с минеральным (аквагенное—планктоногенное и терригенное—детритовое) от ОВ преимущественно концентрированного типа (бентосные цианобактериальные маты в древ-

них сланцах или концентрированные скопления водорослей, как в современном балхашите). Итак, целесообразно различать три группы черных сланцев:

	$C_{орг}, \%$
Обогащенные ОВ осадочные породы (черные сланцы):	>1
низкоуглеродистые	$1-3$
углеродистые	$3-10$
высокоуглеродистые	>10

Однако известно, что в ходе литогенеза содержание $C_{орг}$ в породе снижается; может оказаться так, что породы, некогда бывшие слабоуглеродистыми черными сланцами, пройдя катагенез, будут формально квалифицированы как «безуглеродистые». Чтобы избежать такой ошибки, нужно оперировать с «приведенными» содержаниями $C_{орг}$ отвечающими начальной стадии катагенеза — буроугольной. С такой необходимостью уже сталкивались все те, кто пытался сравнивать по содержанию $C_{орг}$ разновозрастные толщи. Например, Н. Б. Вассоевич и сотр. [52, с. 21] вводили специальные поправочные коэффициенты для однотипных пород разного возраста; за последними — в большом усреднении — скрывалась разная степень катагенеза:

	PR	Pz	Mz	Kz
Глинистые породы	0.5	0.75	1	1.5
Карбонатные породы	0.25	0.5	1	1.75

Это означает, что если в мезозойских аргиллитах и карбонатах содержание $C_{орг}$ составляет, например, 0.9 и 0.2 %, то оно не требует поправок; но для протерозойских глинистых сланцев его нужно удвоить ($0.9 \cdot 2 = 1.8 \%$), а для карбонатов даже учетверить ($0.24 \cdot 4 = 0.8 \%$).

Более точные оценки потерь $C_{орг}$ в катагенезе можно получить, если обратиться к результатам балансовых расчетов, выполненных геологами-нефтяниками [239, с. 81; 276, 283, 284]. Известно, что в процессе катагенеза ОВ теряет подвижные продукты (H_2O , CO_2 , CH_4 , H_2S и др.). Поскольку только часть из них содержит углерод и соотношения между ними в процессе катагенеза меняются, то чистые потери $C_{орг}$ не являются линейной функцией от потерь ОВ. Потери $C_{орг}$ отстают от потерь ОВ — именно поэтому остаточное ОВ постепенно карбонизируется. Терригенное ОВ теряет углерод в основном в виде CO_2 и CH_4 , аквагенное же дополнительно — в виде жидких битумоидов и тяжелых углеводородных газов. Поэтому оно в итоге теряет значительно большую часть своей массы, чем терригенное.

Для приближенного расчета потерь $C_{орг}$ достаточно знать:

а) потери ОВ за данную стадию катагенеза, б) содержание углерода в ОВ данной стадии.¹

Величину потерь ОВ для «гумусового» ОВ в 1966 г. оценила Е. А. Рогозина [283], а для «сапропелевого» ОВ такую работу в 1974 г. провели С. Г. Неручаев и др. [239, с. 81], правда, только в диапазоне от стадии Б (бурый уголь) до стадии ПА (полуантрацит). Поэтому для интервалов То (торфяная стадия) — Б и ПА — Гр (графит) мы условно приняли величины потерь такие же, как и для «гумусового» ОВ.

Как видно из табл. 1, на пути от торфа до графита терригенное ОВ теряет около 64 % своей массы, из них более 1/3 приходится на углерод. От исходного содержания $C_{орг}$ в породах остается не более 60 %. Таким образом, если исходный осадок содержал к концу катагенеза 5 % терригенного ОВ или 3 % $C_{орг}$, то метаморфизованная порода, в которой все ОВ превратилось в графит, будет содержать уже $3 \times 0.6 = 1.8$ % $C_{орг}$, или в 1.7 раза меньше.

Потери $C_{орг}$ аквагенным ОВ еще более значительны. Как видно из табл. 2, на пути от торфяной стадии к графитовой оно теряет

Таблица 1

Приближенные коэффициенты для пересчетов содержаний $C_{орг}$ терригенного («гумусового») ОВ в отложениях разной степени катагенеза-метаморфизма

Стадия (и ее индекс)	Остаток ОВ по отношению к торфя- ной стадии	Содержа- ние $C_{орг}$ в ОВ, %	Поте- ри $C_{орг}$	Оста- ток $C_{орг}$	То	Б	Ка	А	Гр
			% к $C_{орг}$ торфяной стадии						
Торфяная (То)	1.00	60	0.0	100.0	1.00	1.26	1.60	1.63	1.67
Буроугольная (Б)	0.71	67	20.7	79.3	0.79	1.00	1.27	1.29	1.32
Каменноуголь- ная (Ка)	0.50	75	37.5	62.5	0.62	0.79	1.00	1.02	1.04
Антрацитовая (А)	0.41	90	38.5	61.5	0.61	0.77	0.98	1.00	1.02
Графитовая (Гр)	0.36	100	40.0	60.0	0.60	0.76	0.66	0.98	1.00

П р и м е ч а н и е. Здесь и в табл. 2 выше диагонали — переход от более метаморфизованного ОВ к исходному, ниже — наоборот. **Примеры расчетов.** В породе, находящейся на стадии А, содержится 0.84 % $C_{орг}$. Сколько $C_{орг}$ было на стадии Б? Ответ: $0.84 \times 1.29 = 1.08$ %. В породе, находящейся на стадии Ка, содержится 2.3 % $C_{орг}$. Сколько $C_{орг}$ останется на графитовой стадии? Ответ: $2.3 \times 0.96 = 2.2$ %.

¹ Можно прибегнуть и к прямому расчету — по величине потерь углерод-содержащих подвижных компонентов. Однако оценки этих потерь не особенно точные, надежнее опираться на состав остаточного ОВ.

Таблица 2

Приближенные коэффициенты для пересчетов содержаний $C_{орг}$ аквагенного («сапропелевого») ОВ в отложениях разной степени катагенеза-метаморфизма

Стадия (и ее индекс)	Остаток ОВ по от- ношению к торфя- ной стадии	Содержа- ние $C_{орг}$ в ОВ, %	Потери	Оста- ток	То	Б	Д	Ж	ПА	Гр
			$C_{орг}$, %	$C_{орг}$, %						
			% к $C_{орг}$ торфяной стадии							
Торфяная (То)	1.00	60	0.0	100	1.00	1.26	1.38	1.90	2.20	2.22
Буроугольная (Б)	0.71	67	20.7	79.3	0.79	1.00	1.09	1.51	1.74	1.76
Длиннопламен- ная (Д)	0.58	75	27.5	72.5	0.72	0.91	1.00	1.38	1.59	1.61
Жирная (Ж)	0.39	81	47.4	52.6	0.53	0.66	0.72	1.00	1.16	1.17
Полуантрацито- вая (ПА)	0.30	91	54.5	45.5	0.45	0.57	0.63	0.86	1.00	1.01
Графитовая (Гр)	0.27	100	55.0	45.0	0.45	0.57	0.62	0.85	0.99	1.00

Примечание. Примеры расчетов. 1. В породе, находящейся на графитовой стадии, содержится 0.58 % $C_{орг}$. Сколько $C_{орг}$ было на буроугольной стадии? Ответ: $0.58 \times 1.76 = 1$ %. 2. В осадке, находящемся на торфяной стадии, содержится 3.0 % $C_{орг}$. Сколько $C_{орг}$ останется в породе на стадии Ж? Ответ: $3.0 \times 0.53 = 1.6$ %.

около 73 % своей массы,² из них более 2/5 приходится на углерод. От исходного содержания $C_{орг}$ в породах остается не более 45 %. Таким образом, если исходный осадок с аквагенным ОВ содержал 3 % $C_{орг}$, то метаморфизованная порода, где все ОВ превратилось в графит, будет содержать только $3 \times 0.45 = 1.35$ % $C_{орг}$ или в 2.2 раза меньше!

По определению ОВ черных сланцев ближе к «сапропелевому», нежели к «гумусовому», причем до появления наземной растительности в конце силура долей гумусового ОВ в составе ОВ черных сланцев можно, видимо, вообще пренебречь. Она становится заметной лишь начиная с фамена. Поэтому мы не сделаем большой ошибки, если для восстановления первичных количеств $C_{орг}$ в не-метаморфизованных осадках и осадочных породах (при работе с толщами, содержащими элементарный углерод или близкие к нему формы ОВ) будем удваивать найденные анализом содер-

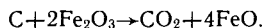
² По оценке С. Г. Неручева и В. М. Бекетова, потери массы планктоногенного ОВ составляют не менее 80 %. На этом основании принимают, что если в метаморфизованных углеродистых сланцах определено 5 % $C_{орг}$, то «в начале катагенеза эта порода содержала $C_{орг}$ 25 % и более» [377, с. 116]. Этот расчет ошибочен, ибо потеря 80 % ОВ не идентична потере 80 % $C_{орг}$ — действительные потери $C_{орг}$ гораздо меньше.

жания $C_{орг}$. Это означает, что если на стадии начального метатенеза в породе определено даже 0.6 % $C_{орг}$, то она должна нами квалифицироваться как низкоуглеродистый черный сланец (восстановленные содержания $C_{орг}=1.2\%$).

Так обстоит дело с потерями $C_{орг}$ в процессах катагенеза и начального метатенеза, когда можно пренебречь реакциями ОВ с минеральным веществом. Однако в процессах регионального метаморфизма карбонизованные ОВ осадочных пород (шунгиты, графиты) расходуется на восстановление кислородсодержащих соединений и вследствие этого **содержание $C_{орг}$ может снижаться до сколь угодно низкого уровня**. На относительно низких ступенях метаморфизма углерод будет окисляться кислородом воды; в воде появится водород и углекислота: $C+H_2O\rightarrow CO_2+H_2$. Косвенным доказательством этого процесса считают широкое распространение магнетита — минерала, теоретически нестабильного при РТ-параметрах метаморфизма (вплоть до $t\ 1200^\circ$ и $P\sim 2$ кбар): «В присутствии графита и в широком интервале давлений двуокиси углерода равновесное давление кислорода настолько низкое, что при большинстве метаморфических температур стабильным оксидом железа является магнетит» [518, с. 723].

На более высоких ступенях метаморфизма, в условиях более «сухих», графит, по-видимому, способен непосредственно окисляться кислородом гематита, превращая последний в магнетит. Реальность этого была показана при изучении среднерифейских метапелитов Патомского нагорья, где по мере убывания в породах содержания $C_{орг}$ возрастала восстановленность железа [254, с. 209].

Как указывают Б. В. Петров и В. А. Макрыгина [254, с. 209], «выгорание» $C_{орг}$ есть результат восстановления железа:



Косвенным свидетельством этой реакции считают наличие в минералах метапелитов включений углекислоты при полном отсутствии в породах карбонатов. Об этом же говорит и постоянство содержаний $C_{орг}$ в маложелезистых и безжелезистых породах, таких как кварциты, мраморы и в особенности высокоглиноземистые метаморфиты. Известно, что частая ассоциация углерода с глиноземистыми породами отмечалась многими исследователями древних толщ [напр., 26, 98], но никем не была убедительно истолкована. Идея Б. В. Петрова и В. А. Макрыгиной кажется нам весьма правдоподобной. Получается, что ассоциацию $C_{орг}+Fe_2O_3$ в метаморфических породах следует рассматривать как «запрещенную». При избытке в породах железа (как например, в полосчатых железистых кварцитах) весь $C_{орг}$ в них должен расходоваться на восстановление железа. Поэтому магнетит в железистых кварцитах есть, несомненно, минерал метаморфический — вещественное доказательство бывшего присутствия в них органического вещества. Добавим еще, что при метаморфическом окислении

$C_{орг}$ должен лучше сохраняться в карбонатных породах, чем в терригенных. Действительно, разложение карбонатов повышает pCO_2 и сдвигает реакции окисления углерода влево. Очевидно также, что эффективному выгоранию $C_{орг}$ будет способствовать любой процесс вывода CO_2 из системы — либо путем фильтрации по зонам трещиноватости, либо путем связывания во вторичные карбонаты.

Итак, выгорание $C_{орг}$ в метаморфических процессах — сложная функция нескольких независимых факторов: минералогических, литологических, структурных, гидрогеологических. При прочих равных условиях большую сохранность $C_{орг}$ можно ожидать в породах: а) наименее железистых; б) наиболее карбонатных; в) наиболее плотных. Лишь в таких породах можно как-то пытаться оценить исходные содержания $C_{орг}$; в других случаях сделать это не представляется возможным. **Это значит, что высокожелезистые бескарбонатные метаморфические породы, содержащие ничтожные количества $C_{орг}$, вполне могли быть в прошлом черными сланцами [550].**

Особый, но широко распространенный случай представляет «выгорание» $C_{орг}$ в гидротермально-метасоматических процессах, создающих нередко мощные зоны «обеления» в боковых породах. По мнению В. Ф. Проценко [272], источником кислорода для окисления $C_{орг}$ могли быть, с одной стороны, щелочные растворы, вызывающие метасоматоз, и с другой — конституционная вода, высвобожденная при дегидратации минералов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Черные сланцы представляют собой водно-осадочные горные породы, обычно темные, пелитоморфные и сланцеватые, обогащенные сингенетичным ОВ преимущественно аквагенного и отчасти терригенного типов. Это определение имеет статистический характер; в природе встречаются черные сланцы, не отвечающие одному или нескольким из перечисленных признаков.

2. По последним данным, аквагенная природа ОВ черных сланцев распознается даже на высоких ступенях катагенеза. Можно надеяться, что развитие экспериментальной техники позволит диагностировать как первично-аквагенные даже некоторые графиты.

3. По содержанию $C_{орг}$ черные сланцы разделяются на три группы: низкоуглеродистые (1—3 %), углеродистые (3—10 %) и высокоуглеродистые (>10 %). По-видимому, все эти границы имеют неформальный смысл и связаны с важными особенностями генезиса черных сланцев.

4. В процессах катагенеза черные сланцы теряют значительную часть $C_{орг}$. Эти потери на пути от торфяной стадии до графитовой составляют для существенно аквагенного ОВ 55 % и для существенно терригенного .

5. В региональном метаморфизме может происходить дальнейшая потеря $C_{\text{орг}}$ вследствие окисления его кислородом воды и окислов железа. Величина этих потерь почти не поддается учету; древние железистые кварциты, содержащие ныне ничтожные количества $C_{\text{орг}}$, могли до метаморфизма быть черными сланцами. Лучшей сохранности $C_{\text{орг}}$ следует ожидать в породах маложелезистых (например, в глиноземистых) и карбонатных.

6. В гидротермально-метасоматических процессах также возможны большие потери $C_{\text{орг}}$ черными сланцами, вплоть до полного их обеления. Эти потери также почти не поддаются оценке. Лишь отчасти судить о них можно по количеству новообразованных карбонатов.

ЧЕРНЫЕ СЛАНЦЫ В СИСТЕМЕ ХИМИЧЕСКОЙ КЛАССИФИКАЦИИ ОСАДОЧНЫХ ПОРОД

В этой книге используется новая химическая классификация осадочных пород [386]. Целесообразность ее разработки определялась тремя причинами: а) многозначностью терминов традиционных классификаций; б) слабой логической основой таких классификаций; в) удобствами химического основания классификации — возможностями четкого, однозначного определения пород, что необходимо для широких сравнений и типизации.

Традиционная литологическая система представляет собою не одну, а три классификации. Для классифицирования кластогенных пород в качестве основания используется гранулометрия, а для всех прочих, заранее определенных как хемогенные, — химический состав. Следовательно, традиционная классификация является одновременно генетической, гранулометрической и химической. Уже одно это оправдывает поиск единого основания классификации.

Что касается черных сланцев, то, поскольку эти породы обычно пелитоморфны и многокомпонентны, недостатки систематики усугубляются объективными трудностями их диагностики. До сих пор в литературе встречаются утверждения, что ухтинский доманик — это «мергели», хотя в действительности это карбонатно-кремнистые породы [200]; отложения баженовской свиты именуют «аргиллитами», хотя это глинисто-кремнистые породы [176, 177, 348], иногда даже настоящие силициты; диктионемовые сланцы O_1 называют «граптолитовыми аргиллитами», хотя они содержат 20—25 % ортоклаза [242; 337, с. 44], и т. д. Многие черные сланцы имеют существенную примесь «закамуфлированной» (по А. Г. Косовской) пирокластики, очень трудной для петрографической диагностики, следовательно, осложняющей классификацию. Особую проблему представляет классификационная принадлежность органического вещества. Например, много лет дискутируется природа ОБ эстонских кукурситов. Если это биоморфное образование (по М. Д. Залесскому, — фоссилизированные колонии цианей *Gloeocapsomorpha*), то кукурсит попадает в класс талломо-альгинитов, а если это просто коагуляты дисперсного органического вещества [163], то это совсем другой класс — коллоальгинитов.

В идеале осадочные породы могли бы разделяться на две группы: *петрогенные* и *аквагенные*. Петрогенные породы образу-

ются из твердых частиц, поступивших в бассейн седиментации в результате разрушения изверженных и метаморфических пород.¹ Как частный случай петрогенных могут рассматриваться вулканогенно-осадочные породы, только тогда кластогенез (образование частиц вулканического пепла) происходит очень быстро — путем взрыва (эксплозии). Состав петрогенных пород более или менее унаследован. По отношению к месту седиментации петрогенный материал может быть и алло- и автохтонным.² Аквагенные породы рождаются непосредственно в бассейне седиментации, их составляющие извлекаются из водных растворов и по отношению к месту седиментации являются в широком смысле автохтонными. К петрогенным породам относятся все песчано-глинистые, к аквагенным — кремнистые, карбонатные, фосфатные, железистые, разнообразные конкреции и пр. Очевидно, что при образовании петрогенных пород доминировали механические процессы, а при образовании аквагенных — химические и биохимические.

Однако в действительности чисто петрогенных или чисто аквагенных пород не существует: седиментогенез всегда есть сочетание механических и химических (биохимических) процессов. Поэтому в каждой осадочной породе всегда есть и петрогенная, и аквагенная компоненты — всегда овеществлены признаки и механических, и химических (биохимических) процессов.

Идея нашей классификации состоит в том, что химические процессы (соответственно — химический состав осадочных пород) — есть главная предпосылка классифицирования, тогда как механические процессы (соответственно — структурные характеристики) — подчиненная, дополнительная предпосылка. Это позволяет задать одно — химическое — основание классификации, а структурную характеристику использовать для выделения таксонов более низкого ранга.

ОСНОВНЫЕ ТИПЫ

Химический состав подавляющего числа всех гипергенных отложений может быть выражен через 18—20 компонентов:

SiO ₂	MnO	H ₂ O	Cl(F)
TiO ₂	MgO	P ₂ O ₅	C _{орг}
Al ₂ O ₃	CaO	CO ₂	B ₂ O ₃
Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	SO ₃	NO ₃
FeO	K ₂ O	S	

Легко видеть, что для характеристики наиболее распространенных оксидно-силикатных петрогенных и аквагенных пород

¹ Породы, образованные из обломков более древних осадочных пород, можно было бы именовать *литогенными*.

² Именно поэтому различие между петрогенными (литогенными) и аквагенными компонентами более фундаментально, чем между алло- и автохтонными. Последнее положено в основу классификации Ю. П. Казанским в его капитальной «Седиментологии» [154].

достаточно первых пяти компонентов. С их помощью можно описать кремнистые породы, глины, большинство песчаников, бокситы, железные и марганцевые руды. Для этого достаточно одного петрохимического параметра, который мы называем гидролизатным модулем (ГМ) [382, с. 28]:

$$\text{ГМ} = \frac{\text{TiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{FeO} + (\text{MnO})}{\text{SiO}_2}$$

Как показал наш опыт, ГМ можно считать универсальным для классификации большинства терригенных и кремнистых пород; исключение составляют сильножелезистые граувакки и такие специфичные породы, как пикритовые туфы.

По значениям параметра ГМ выделяются три типа пород: силиты, сиаллиты и сиферлиты, гидролизаты.

Тип силиты: $\text{ГМ} < 0.30$. Этот тип обнимает кремнистые аквагенные и существенно кварцевые петрогенные породы и разделяется на два подтипа: собственно силиты и псевдосилиты. Собственно силиты довольно отчетливо делятся на три класса: эв-, гипо- и миосилиты.

Класс эвсилиты: $\text{ГМ} < 0.10$. Это кремни, фтаниты (лидиты), яшмы, а также мономиктовые кварцевые песчаники и кварциты. При работе на кремнистых толщах часто появляется необходимость более подробно разделить эвсилиты с выделением ультраэвсилитов с $\text{ГМ} < 0.05$. В таких породах обычно содержится более 80 % SiO_2 . Очень актуальна задача диагноза аквагенных и петрогенных пород среди метаморфических эвсилитов (называемых обычно «кварцитами»), в которых исходные структуры уничтожены перекристаллизацией. Здесь информативным может оказаться значение титанового модуля ТМ ($\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$): в песчаниках ТМ обычно выше, чем в силицитах. Также диагностичным может быть значение параметра $\text{НМ} + \text{КМ}$ ($\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{K}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$). Дело в том, что среди аквагенных эвсилитов немало кремнистых туффоидов (например, радиоляритов с примесью полевошпатовой пирокластики), что дает значения $\text{НМ} + \text{КМ}$ выше 0.40—0.50. Напротив, для кварцевых песчаников (продуктов глубокого химического выветривания) более характерны пониженные значения $\text{НМ} + \text{КМ}$ [382, с. 32].

Класс гипосилиты: $\text{ГМ} = 0.10—0.20$. Это глинисто-кремнистые сланцы, олигомиктовые кварцевые песчаники и алевролиты.

Класс миосилиты: $\text{ГМ} = 0.20—0.30$. Это кремнисто-глинистые сланцы, многие граувакки и большинство аркозов. Последние узнаются по высокой щелочности ($\text{НМ} + \text{КМ} > 0.40$) и по содержанию $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ предварительно могут быть разделены на субаркозы (2—3 %), собственно аркозы (3—5 %) и ультрааркозы (5—8 %). Последняя группа особенно интересна — это либо красноцветы, образованные в резко щелочных аридных обстановках, либо особые высококалийные аркозы, характерные

только для докембрия [315]. При их образовании кремнезем в гипергенных процессах был более подвижен, чем калий: ситуация, более в истории Земли не повторявшаяся.

Псевдосилиты представлены высокоспецифичными бескварцевыми породами — пикритовыми туфами. Пониженное значение ГМ в них создается не за счет накопления SiO_2 , а за счет относительно пониженных содержаний TiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , FeO . Не имея с силитами ничего общего, они легко узнаются по высоким содержаниям MgO (до 30 % и даже более).

Тип сиаллиты и сиферлиты: $\text{ГМ} = 0.30 - 0.55$. К этому типу относится большинство глинистых пород, многие обломочные (граувакки) и вулканогенно-осадочные породы. Основные граувакки, базитовые туфы и туффиты отличаются повышенной железистостью. Распознать их можно по значению железного модуля (ЖМ):

$$\text{ЖМ} = \frac{\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{FeO} + \text{MnO}}{\text{TiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3}.$$

По значениям этого модуля выделяются два подтипа: а) подтип сиаллиты ($\text{ЖМ} < 0.75$), б) подтип сиферлиты ($\text{ЖМ} \geq 0.75$).

Таким образом, сиферлиты — это либо вулканокластические породы (граувакки), либо пирокластические (туфы, туффиты). В этом состоит важное диагностическое значение модуля ЖМ. Однако встречаются и маложелезистые вулканогенно-осадочные породы, в которых место железа занимает магний. Именно этим они отличаются от сиаллитов — подтип псевдосиаллиты ($\text{MgO} \geq 5\%$).

Тип гидролизаты: $\text{ГМ} > 0.55$. В этот тип попадают образования кор выветривания и продукты их переотложения. Выделяются два подтипа (собственно гидролизаты): а) миогидролизаты ($\text{ГМ} = 0.55 - 0.85$), б) эвгидролизаты ($\text{ГМ} > 0.85$) и псевдогидролизаты ($\text{ГМ} > 0.55$, $\text{MgO} \geq 3\%$).

В эвгидролизатах обязательно должны присутствовать свободные окислы или гидроокислы Al , Fe или Mn , не связанные в силикатах, а в миогидролизатах их присутствие возможно, но не обязательно. Граница $\text{ГМ} = 0.85$ отвечает каолиниту — типовому минералу коры выветривания.

Все остальные химические типы выделяются просто по процентному содержанию одного из компонентов. Это пороговое содержание назначается с таким расчетом, чтобы минерал, образованный данным компонентом, занимал не менее 50 % объема породы. Всего таких типов семь: алкалиты ($\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} > 8\%$), аквалиты ($\text{H}_2\text{O} > 20\%$), карбонатолиты ($\text{CO}_2 > 20\%$), фосфатолиты ($\text{P}_2\text{O}_5 > 20\%$), эвапориты (SO_3 , Cl , Br , I , F , $\text{B}_2\text{O}_3 > 20\%$, $\text{NO}_3 > 37\%$), сульфидолиты ($\text{S} > 20\%$), кахитолиты ($\text{C}_{\text{орг}} > 15\%$). Восьмым являются смешанные породы — микстолиты, в которых более 50 % породы приходится на долю не одного, а суммы двух (или большего числа) компонентов.

Большинство типов разделено на подтипы и классы по содержанию отдельных компонентов. Например, эвапориты делятся на сульфатолиты, хлоролиты, боратолиты и нитратолиты.

По морфологии тел осадочные породы разделены на три порядка: пластовые (стратолиты), непластовые (астратолиты) и пластообразные (конкреоиды), а по содержанию обломков порядок стратолиты разделен на два семейства — кластолиты (обломков более 50 %) и пелитолиты (обломков менее 50 %). Таким образом, сочетание химических типов и (морфо)структурных порядков или семейств дает 44 возможных рода. Роды имеют соответственно двойную номенклатуру — химическую и структурную. Например: кремнистый кластолит (кварцевый песчаник), Al-гидролизатный пелитолит (боксит) и т. д.

НОМЕНКЛАТУРА СМЕШАННЫХ ПОРОД (МИКСТОЛИТОВ)¹

Породами смешанного состава или микстолитами будем называть такие, в которых не достигается пороговое значение ни одного из компонентов-определителей: CO_2 , H_2O , P_2O_5 , $\text{S}_{\text{сульфид}}$, SO_3 , галогенов, $\text{C}_{\text{орг}}$, но в то же время содержание их достаточно велико для того, чтобы отразить это в названии типа, добавив соответствующее определение (табл. 3).

Т а б л и ц а 3

Границы содержаний компонентов-определителей

Компонент-определитель	Содержание, %	Определение
$\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$	5—8	Щелочной
CO_2	10—20	Карбонатный
P_2O_5	3—20	Фосфатный
$\text{S}_{\text{сульфид}}$	3—20	Сульфидный
$\text{C}_{\text{орг}}$	3—15	Углородистый
Галогены, сульфат, борат	3—20	Хлористый, сульфатный и др.
TiO_2	≥ 2	Титанистый
MnO	≥ 1	Марганцовистый

Что значит «достаточно велико»? Если следовать литологической традиции, то это или 1/2 или 1/4 порогового содержания. Однако строгих правил на этот счет нет; классифицирование смешанных пород во многом остается неформальной процедурой. Поэтому при назначении границ компонентов-определителей мы больше исходим из опыта и «здравого смысла», чем из формальных соображений. Например, границей щелочных разностей выбрана величина $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} = 5\%$, а не 4 % (1/2 от 8 % —

¹ В нашем препринте [386, с. 26—27] эти вопросы были изложены недостаточно четко.

порогового значения для алкалитов). Дело в том, что кларковые значения величины $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ для глинистых сланцев докембрия и фанерозоя попадают в интервал 3.45—5.16 % [291, с. 142—144]. Аналогично, назначая границу пород «титанистых» и «марганцовистых», мы исходим из соответствующих кларков TiO_2 и MnO в глинистых сланцах — 0.68—0.90 и 0.10—0.13 % соответственно.

КАХИТОЛИТЫ. ПЕТРОХИМИЧЕСКАЯ СПЕЦИФИКА

Остановимся подробнее на типе *кахитолитов*, в который попадают все высокоуглеродистые черные сланцы. Термин «кахит» предложен Н. Б. Вассоевичем [51] взамен термина «органическое вещество» и представляет собой аббревиатуру: ка (carbon) + хи (hydrogen). Вассоевич исходил из того, что все так называемые органические соединения — в основном суть соединения углерода и водорода. Соответственно, органические вещества — кахиты, захороненные в осадках и осадочных породах — седиментитах, он предложил именовать *седикахитами*. Нижнюю границу типа кахитолитов определить нелегко, потому что, как мы видели в предыдущей главе, содержание и состав ОВ изменяются в зависимости от степени катагенеза. Содержание углерода изменяется от 31—40 % в живой фитомассе континентов и океанов [15] до 100 % в графите.

По содержанию $C_{\text{орг}}$ в сухом седиментите Н. Б. Вассоевич различал следующие классы пород-седиментитов.²

	$C_{\text{орг}}, \%$
С сильно рассеянным ОВ	≤ 0.61
С умеренно рассеянным ОВ	0.62—2.5
С умеренно концентрированным ОВ	2.51—10.0
С сильно концентрированным ОВ	10.1—40.0
С весьма концентрированным ОВ	≥ 40.1

Однако при назначении границы кахитолитов (50 % ОВ **по объему**) необходимо учесть разницу плотности ОВ и минерального вещества. Если для ОВ начала катагенеза примем среднюю плотность 1.45 г/см³, а для минеральной матрицы — 2.72 г/см³ (промежуточное значение между средними плотностями силикатов 2.65 и карбонатов 2.80 г/см³), то ОВ будет занимать объем в 1.876 раз больший, чем равная ему по массе минеральная матрица. Поэтому 50 % ОВ по объему — это всего лишь 26.6 % по массе. При содержании углерода в ОВ 60 % (торфяная стадия) получим содержание $C_{\text{орг}}$ в породе — около 16 %. Так как условность принятых допущений вполне очевидна, то будем ориенти-

² В названии классов учтены уточнения, сделанные Н. Б. Вассоевичем в 1982 г. в статье, опубликованной уже посмертно [301, с. 4].

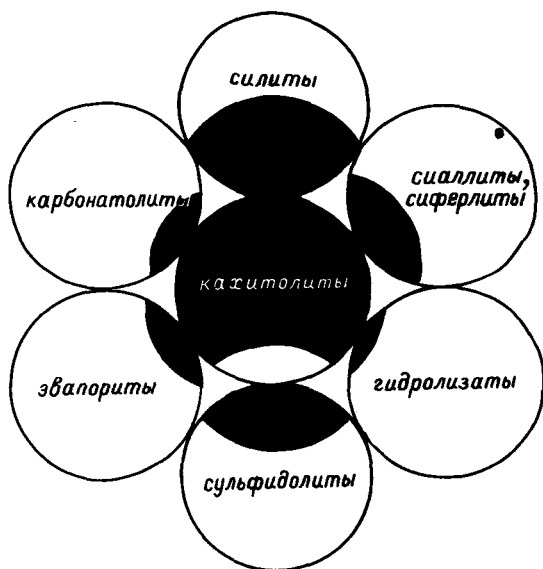


Рис. 1. Положение черных сланцев (*темное*) в системе химической классификации осадочных пород [386].

Черные сланцы — это большая часть кахитолитов, очень существенная часть кремнистых пород — силитов и сульфидных пород — сульфидолитов, а также различных алюмо- и железосиликатных пород (сиаллитов и сиферлитов). В других петрохимических типах доля черных сланцев менее значительна.

ровать границу кахитолитов на более «круглую» цифру — $15\% C_{орг}^3$.

Конечно, было бы весьма желательно расширить рамки типа кахитолитов за счет включения в него **былых кахитолитов**, потерявших значительную часть ОВ в катагенезе. В самом деле, если порода с $C_{орг} = 10\%$, находящаяся на стадии катагенеза Ж, содержит ОВ аквагенного типа, то, согласно табл. 2, на торфяной стадии содержание $C_{орг}$ было 19% , т. е. данная порода была кахитолитом! К сожалению, введение таких поправок в определение пород не всегда возможно, ибо не всегда известна степень катагенеза.

Итак, к типу кахитолитов относятся только высокоуглеродистые черные сланцы, и даже не все из них (породы с $C_{орг} 10—15\%$ на буроугольной стадии катагенеза сюда не попадают). Все остальные черные сланцы не образуют самостоятельных типов (рис. 1).

Сами коренные закономерности накопления органического вещества в осадках обуславливают неравномерное распределение

³ Эта граница практически не изменится, если принять меньшую плотность ОВ. Так, взяв плотность 1.30 г/см^3 , получим содержание ОВ по массе 23.89% ; при $60\% C$ получим $14.33\% C_{орг}$, т. е. опять-таки величину, близкую к 15% .

черных сланцев по типам пород. Много черных сланцев в типе силитов; по существу все миогеосинклинальные силициты являются черными сланцами. Типичными черными сланцами являются и многие сиаллиты — глинистые породы. Среди фосфатолитов высокоуглеродистые черные сланцы известны в очень древних (на Воронежском кристаллическом массиве) и древних (вендских, в Туве) образованиях; очень много черных сланцев среди палеозойских пластовых фосфоритов, но они менее углеродистые, чем древние. Довольно широко развиты черные сланцы — карбонатолиты, но все-таки реже, чем сиаллиты. Сказываются мелководность многих карбонатных толщ и связанные с этим неблагоприятные условия концентрирования ОВ. Черными сланцами являются древнейшие сульфидолиты — вулканогенно-осадочные руды, известные на Канадском и Балтийском щитах, на Тянь-Шане и в других регионах. Они давно описаны в литературе как «сульфидно-углеродистый» тип сланцев [16, 74, 206, 209 и др.]. Специфичность состава сульфидоносных сланцев побудила К. Ранкаму и В. Сахаму в своем учебнике геохимии выделить их в особый тип пород — в одном ранге с кремнистыми, глинистыми, железистыми и др. [386, с. 4].

Известны черные сланцы и среди алкалитов. Уже одно определение породы как алкалита дает ключ к ее генезису, ибо большинство алкалитов — это вулканогенные образования. Не редкость черные сланцы и среди эвапоритов. Лучшим примером является гигантское эоценовое месторождение горючих сланцев Грин Ривер. Если черный сланец определяется как гидролизат, то это чаще всего указывает на генетическую связь осадка с корами выветривания на континенте — диагноз не всегда очевидный. Так, только путем довольно тонкого исследования (кислотной деминерализации пиритовых конкреций) удалось доказать присутствие (некогда гораздо более обильного) каолинита в фаменских черных сланцах Чаттануга [409] и тем получить прямое указание на синхронность их процессам корообразования на соседней пенепленизированной суше. Почти все древние псевдогидролизаты (глубоководные граувакковые метаалевролиты и метапелиты) представляют собой черные сланцы [209, 268]. Наконец, разумеется, к черным сланцам относятся и все кахитолиты с ОВ преимущественно аквагенного типа, а их большинство, так как по существующим оценкам масса горючих сланцев, доманикитов и баженовитов на целый порядок больше, чем масса углей [239, с. 311].

Наличие среди черных сланцев высокоуглеродистых кахитолитов позволяет поставить вопрос: нет ли у них какой-либо петрохимической специфики (кроме накопления углерода)? Такой вопрос правомерен потому, что зольная часть живого вещества, торфов и малозольных углей по составу сильно отличается от любой осадочной породы [380, с. 47]. Среди водорослей-прародителей черных сланцев известны мощные концентраторы калия, натрия, серы, магния. Ясно, что обнаружить петрохимическую

аномалию в составе черных сланцев можно только при условии, что вклад зольной части ОВ будет соизмерим с вкладом петро- и аквагенной минеральной матрицы. Для этого порода должна быть весьма углеродистой, а исходная биомасса — не слишком малозольной.

Правда, первое условие можно реализовать искусственно — выделив из породы высокопроцентный концентрат ОВ. К сожалению, применяемые в практике органической геохимии методы жесткой кислотной деминерализации для этой цели не годятся: зольная часть ОВ при такой обработке несомненно подвергается частичному выщелачиванию [390, с. 152]. Значит, пригодны только концентраты, выделенные физическими методами. Но из большинства кахитолитов хороших концентратов получить не удастся вследствие чрезвычайно тесного сцепления ОВ с частицами минеральной матрицы. Получаемые из кукерситов богатые концентраты «кероген-70» и «кероген-90» — очень редкое исключение, обусловленное карбонатным составом этих пород. Как видим, трудности выявления петрохимической специфики черных сланцев имеют объективный характер. Но все же есть случаи, когда о такой специфике можно говорить довольно уверенно.

Так, среди собранных нами силикатных анализов обращают на себя внимание составы сульфидных кахитолитов в железорудной толще Соуден Ривер (штат Миннесота, США) [437], некоторых шунгитов Карелии [178], «углистых» ванадиеносных сланцев Средней Азии, содержащих до 70 % $C_{орг}$ [5], и некоторых горючих сланцев — таких, как пермский сланец Ирати, Бразилия [277, с. 60]. Все эти породы отличаются либо аномальными содержаниями, либо (что важнее) — аномальными соотношениями щелочей, глинозема и железа. Например, в золе шунгита было определено 13.28 % Na_2O , 5.55 % K_2O , 8.88 % Al_2O_3 и 8.94 % Fe_2O_3 . Такой состав не может иметь ни одна осадочная порода.

Нет сомнения, что это направление исследований перспективно. Если бы удалось проанализировать аккуратно выделенные концентраты ОВ из черных сланцев разного возраста, то мы получили бы ценную информацию о геохимической эволюции материнской биоты черных сланцев. Пока что такую информацию добывают только косвенным путем — анализируя золы современной биоты разной таксономической принадлежности и экстраполируя эти данные на геологическое прошлое [40, 41].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. По своему валовому химическому составу черные сланцы (породы с вышекларковыми содержаниями преимущественно аквагенного ОВ) представляют различные петрохимические типы осадочных пород.

2. Более всего они распространены среди высокоуглеродистых пород-кахитолитов (пород, в которых содержание ОВ на начало

катагенеза составляло не менее 50 % по объему). Поскольку кахитолитов с ОВ алинового и амикагинового типов (горючих сланцев, «доманикитов», «баженовитов») в стратиферу гораздо больше, чем кахитолитов с ОВ арконового типа (углей и углистых пород), то черные сланцы составляют бoльшую часть типа кахитолитов.

3. Во всех остальных петрохимических типах пород черные сланцы составляют подчиненную часть — именно углеродистые разновидности. Относительно много их среди высококремнеземистых пород-силитов, среди глинистых пород-сиаллитов; меньше — среди карбонатолитов, фосфатолитов, сульфидолитов и еще меньше — среди алкалитов, гидролизатов и эвапоритов.

4. Специфика химического состава минеральной части некоторых кахитолитов (накопление Al_2O_3 , Fe_2O_3 , S, $Na_2O + K_2O$, TiO_2) заставляет считаться с добавками к петрогенной и аквагенной минеральной основе «конституционных» минеральных примесей самого ОВ. По аналогии с углями [380] такие примеси можно квалифицировать как биогенную (растительную) и сорбционную «зoлы».

5. Изучение конституционных минеральных примесей ОВ черных сланцев могло бы дать ценную информацию о химическом составе древних биот. Для этого нужна разработка неструктивных методов получения высокопроцентных концентратов ОВ. Существующие методики кислотной деминерализации для этого не годятся.

ЧЕРНЫЕ СЛАНЦЫ В СТРАТИСФЕРЕ ЗЕМЛИ. СРЕДНИЕ ХИМИЧЕСКИЕ СОСТАВЫ

Впервые краткий стратиграфический обзор всех черных сланцев Земли сделал С. Г. Неручев [227]. Здесь мы ограничимся только кратким обозрением изученности отдельных стратонов¹ и усредненными данными, характеризующими их валовый химический состав.

Для оценки средних составов черных сланцев определенного стратона по данным силикатного анализа вначале выполнялась процедура диагноза — отнесения данной породы к какому-либо петрохимическому типу (силитам, гидролизатам и т. п.). После этого анализы группировались по петрохимическим типам и для полученных таким образом групп вычислялся средний состав. Для удобства читателя в примечаниях к табл. 4—44 обязательно приводятся все первоначальные названия пород из первоисточников.

Напомним, что нижней границей кахитолитов служит содержание $S_{орг}$ 15 %. Но для метаморфических пород докембрия принималось, что они потеряли не менее 1/2 дометаморфических количеств $S_{орг}$, поэтому к кахитолитам относились породы с $S_{орг} \geq 7.5$ %. Соответственно классификационная граница всех древних черных сланцев была понижена от 1 до 0.5 %.

При группировке силикатных анализов черных сланцев часто встречается характерное затруднение — отсутствие в анализе величины $S_{орг}$. В таких случаях для определения петрохимического типа породы требовалось выполнить некоторые расчеты. Если в анализе даны величины потерь при прокаливании (п. п. п.) и, кроме того, CO_2 , H_2O , $S_{пир}$, то содержание $ОВ$ можно приблизительно определить по формуле $ОВ \approx \text{п.п.п.} - (CO_2 + H_2O + 0.625 \cdot S_{пир})$.

Из потерь при прокаливании вычитается не вся сульфидная сера, потому что потеря серы отчасти компенсируется прибавкой кислорода при окислении железа сульфидов: $FeS_2 + O_2 \rightarrow Fe_2O_3 + SO_2 \uparrow$. Если же определений CO_2 нет, но имеются минералогические данные о присутствии карбонатов, то с неопределенным риском содержание CO_2 можно найти по формуле $CO_2 \approx 0.8 (MnO + CaO + MgO)$. Во многих анализах нет и определе-

¹ Оно имеет справочно-библиографический характер; цель его — облегчить читателю поиск материалов по отдельным черносланцевым толщам.

ний H_2O . Если это осадочная пелитовая порода, о которой известно, что в ней нет биотита, амфибола, хлоритов, а также калиевых полевых шпатов, то всю воду можно условно отнести на счет светлых слюд и найти H_2O по формуле для мусковита: $\text{H}_2\text{O} \approx 0.4\text{K}_2\text{O}$.

Наконец, если в анализе дана только величина п.п.п. без дополнительной информации о минеральном составе породы, то оценка содержаний ОВ сопряжена со столь большой ошибкой, что от нее лучше отказаться.

Характеристикой точности силикатного анализа является величина его суммы. Однако наш опыт обработки тысяч анализов, собранных в литературе, показал, что величина суммы весьма часто дана с ошибками. Они имеют либо арифметический, либо типографский, либо принципиальный характер. Пример последних — представление в анализе серы в виде SO_3 , хотя бы в породе и не было никаких сульфатов.

Все это вынудило нас при обобщении анализов заново пересчитывать все суммы. При расчетах сумм мы вводили поправки на сульфидную серу ($\text{O}=\text{S}$, или $\text{S}'=0.625 \cdot \text{S}$), фтор ($\text{O}=\text{F}$, или $\text{F}'=0.579 \cdot \text{F}$) и хлор ($\text{O}=\text{Cl}$, или $\text{Cl}'=0.78 \cdot \text{Cl}$). Иногда приведенную в анализе сульфатную серу пересчитывали на сульфидную ($\text{S}=0.4 \text{SO}_3$).

Если суммы получались слишком плохими, то они в таблицах не приводятся. Обычно это специфические породы, трудные для анализа (кахитолиты, фосфатолиты). Нельзя получить хорошую сумму и при отсутствии в анализе ряда важных компонентов (H_2O , CO_2 , P_2O_5 , S , $\text{C}_{\text{орг}}$, п.п.п.). Наконец, нельзя получить хорошей суммы в тех (к сожалению, многочисленных) случаях, когда из цифр анализа не ясно, какие из компонентов включены в потери при прокаливании и какие нет. Известно, что в сумму может входить либо величина п.п.п., либо составляющие ее летучие компоненты: CO_2 , ОВ, сульфидная S , иногда также Cl и др. Между тем в анализах нередко даны и потери при прокаливании и некоторые (или все) летучие компоненты — без указания, что именно включалось в п.п.п.

Помещенные в таблицы компоненты, взятые нами в круглые скобки, не участвуют в расчете суммы. Либо они уже вошли в п.п.п, либо определены менее чем в $1/2$ всех анализов данной выборки. Прочерк означает, что данный компонент анализом не обнаружен, а отсутствие цифры — что компонент не определялся.

КАТАРХЕЙ (АЛДАНИЙ) (>3500 МЛН. ЛЕТ)

В составе катархея Л. И. Салоп выделяет шесть литостратиграфических комплексов: иенгрский, унгринский, федоровский, сутамский, слюдянский и исуанский. Первые пять комплексов представлены метаморфическими породами, отвечающими гранулитовой и амфиболитовой фациям регионального метаморфизма.

В комплексе Исуа присутствуют древнейшие осадочные породы (метаконгломераты), он метаморфизован гораздо слабее: в пределах амфиболитовой — зеленосланцевой фаций.

Черные сланцы, т. е. разнообразные графитсодержащие метаморфические породы, наиболее характерны для федоровского комплекса, но присутствуют также и в других комплексах. Черным сланцам, и в частности графитовым месторождениям Украинского кристаллического щита (УКЩ), посвящена значительная серия работ [80, с. 145; 145; 190; 269; 270, с. 37; 295; 306; 329; 337, с. 75]. Гораздо слабее изучены черные сланцы стратотипа катархея на Алданском щите [181; 337, с. 142], в слюдянском комплексе Вост. Саяна и Прибайкалья [269, с. 37], на Кольском полуострове [36; 270, с. 92; 333, с. 130], в Швеции [572, р. 53], в фундаменте Русской платформы [192, с. 166], в Казахстане и Киргизии [192; 286; 287] и в Западной Гренландии [520].

Наконец, в книге Л. И. Салопы [298] упоминаются черные сланцы, по которым мы не располагаем практически никакими материалами. К ним относятся в Карелии — свиты хетолампинская (низы), лоухская и чупинская (низы и средняя часть); на Анабарском щите — билээтамахская свита хапчанской подсерии; в Хамар-Дабане — култукская свита слюдянской серии; на Канадском щите — гренвиллская серия (низы и средняя часть); в Восточно-Экваториальной Африке — свита Чепунья-Бургач серии Карасук (Турока); на Мадагаскаре — «графитовая система» и свита Форт-Дофин. Перечисленные стратоны в основном относятся к федоровскому комплексу, отчасти — к унгринскому и сутаамскому.

В табл. 4, 5 приведены средние составы черных сланцев Побужья и Приазовья. Как видно из табл. 4, среди первых имеются представители почти всех петрохимических групп — от карбонатолитов (графа 1) до гидролизатов, существенно глиноземистых (7) и существенно железистых, обогащенных сульфидами (8). Наиболее углеродистые породы — кахитолиты — по составу минеральной матрицы отвечают кремнеземистым породам — силитам (2 и родственный ему 6). Приазовские черные сланцы (табл. 5) по составу менее разнообразны. Впрочем, это может быть связано просто с меньшим числом анализов. Отметим присутствие среди них псевдогидролизатов — пород, формально отвечающих гидролизатам по модулю ГМ, но отличающихся повышенным содержанием MgO и несвойственным гидролизатам высоким содержанием CaO. Эти породы (биотит-гранатовые гнейсы), видимо, представляют собой метатифы основного состава.

Химический состав черных сланцев бугской серии

Компоненты	Карбонаты	Кахитолиты	Силиты	Сиалиты	Сифериты	Углеродистый силит	Сульфидные гидролизаты	
	1	2	3	4	5	6	7	8
SiO ₂	14.28	62.94	59.74	52.99	57.76	62.15	51.66	50.97
TiO ₂	0.13	0.47	0.33	0.54	0.40	0.20	0.68	0.38
Al ₂ O ₃	3.53	8.27	10.78	16.39	13.86	4.28	28.27	5.95
Fe ₂ O ₃	2.20	0.92	2.90	2.78	1.46	9.85	1.76	3.60
FeO	0.92	4.69	1.95	2.99	13.40	4.32	6.08	22.66
MnO	0.36	0.06	0.08	0.08	0.20	0.24	0.14	1.28
MgO	15.78	1.16	1.78	4.07	3.52	1.47	1.79	1.80
CaO	28.43	0.96	0.80	4.93	2.18	0.70	0.41	1.05
Na ₂ O	0.31	1.06	0.27	1.19	0.30	0.15	0.13	0.67
K ₂ O	0.22	2.45	2.95	5.41	4.00	0.50	0.46	0.77
H ₂ O	0.52	0.30	1.67	2.48	0.38	0.80	0.56	0.24
П. п. п.	1.79	(0.50)	11.72	(4.68)	(2.08)	3.00	6.22	(0.64)
CO ₂	29.54	0.50	0.34	—	0.98	—	0.09	0.80
P ₂ O ₅	0.12	0.18	0.10	0.15	0.06	0.06	0.09	0.69
S	0.07	1.75	1.02	1.85	0.20	5.62	—	10.41
C _{орг}	1.56	14.51	2.58	2.01	1.19	6.79	1.58	1.70
Сумма	99.73	99.56	98.63	97.87	99.82	98.02	100.02	99.07

Примечание. 1 — кальцифилы, $n=12$; 2 — графитовые сланцы и гнейсы, $n=2$; 3 — глиноземистые кварциты и гнейсы с графитом, $n=3$; 4 — гнейсы с графитом и турмалином, $n=2$, $B_2O_3=0.53$, $F=0.14$, $Cl=0.12\%$; 5 — биотит-гранатовый гнейс с графитом; 6 — полевошпатовый кварцит с графитом; 7 — высокоглиноземистые сланцы и гнейсы с графитом, $n=2$; 8 — графитовые гнейсы с сульфидами, $n=2$. Использованы анализы В. Е. Закруткина [145], Д. П. Сердюченко [306], А. И. Стрыгина и др. [329].

Таблица 5

Химический состав черных сланцев центрально-приазовской серии

Компонент	Карбонаты	Углеродистые сиалиты	Псевдо-гидролизат
	1	2	3
SiO ₂	12.39	59.81	50.63
TiO ₂	0.23	0.77	1.21
Al ₂ O ₃	3.93	17.88	16.05
Fe ₂ O ₃	0.62	3.14	2.37
FeO	0.74	3.06	9.69
MnO	0.02	0.17	0.25
MgO	11.60	2.01	5.00
CaO	33.12	2.09	5.84
Na ₂ O	0.38	1.48	2.09
K ₂ O	0.77	2.07	1.86
H ₂ O	0.61	0.49	(2.09)
П. п. п.	(3.19)	(3.83)	5.54
CO ₂	30.95	0.42	—
P ₂ O ₅	0.03	0.08	0.10
S	0.07	0.04	—
C _{орг}	1.57	4.14	—
Сумма	97.00	97.64	100.63

Примечание. 1 — мраморы и кальцифилы, $n=6$; 2 — гранат-биотит-графитовые гнейсы, $n=3$; 3 — то же, $n=1$. Использованы анализы В. Е. Закруткина [145], Р. М. Полуновского [264].

ПАЛЕОПРОТОЗОЙ (ОНТАРИЙ) (3500—2600 МЛН. ЛЕТ)

В составе палеопротоzoя Л. И. Салоп [298] выделяет четыре литостратиграфических комплекса, отвечающих отдельным частям надсерии Свазиленд в Южной Африке (или надсерии Онтарио в Канаде). Первые два существенно вулканогенных комплекса относятся к нижнему палеопротоzoю — коматитовый и киватинский (или Гелук) с маркирующим подкомплексом Стип-Рок, в котором много карбонатных пород. Выше следует комплекс Фиг-Три (или тимискамингский), сложенный преимущественно обломочными породами. Разрез завершается комплексом Модис, содержащим конгломераты, кварциты, известняки и глиноземистые породы.

Черные сланцы присутствуют в основном в отложениях верхнего палеопротоzoя, т. е. в комплексах тимискамингском и Модис. Лучше всего изучены они в пределах лопийского комплекса (киватинский + тимискамингский) в Западной Карелии и Восточной Финляндии. Это объясняется присутствием в лопии крупных железорудных, а также колчеданных и полиметаллических месторождений [100; 282; 333, с. 131; 337, с. 51; 434]. Значительно меньше сведений о древних черных сланцах тундрового комплекса Кольского полуострова [25, 88, с. 33] и свекофеннид Швеции и Финляндии, отчасти вскрытых скважинами на южном склоне Балтийского щита. Последние мы относим к палеопротоzoю условно, по некоторому сходству их с лопийскими отложениями. Лучше изучены глиноземистые черные сланцы, отвечающие комплексу Модис: это червуртская (кейвская) свита Кольского полуострова и свита хизовара в Северной Карелии [26, 70, 145, 269, с. 37; 310, 337, с. 91; 434].

О палеопротоzoйских черных сланцах за пределами Балтийского щита данных очень мало. В публикациях освещены только черные сланцы района оз. Верхнего в США и Канаде [430, 437, 516]. Что касается стратотипического разреза серии Фиг-Три в Южной Африке, то черных сланцев как таковых здесь, по-видимому, нет, хотя ОВ этих древнейших осадочных пород изучалось довольно основательно [456, 500, 528]. Ясно, что перечисленные материалы представляют далеко не все черные сланцы этого возраста. В частности, у нас нет данных о кремнистых черных сланцах в разрезе блока Йилгарн, Западная Австралия [298]. Видимо, все это имеет объективную причину: черных сланцев больше всего в верхней части комплекса Модис, больше всего уничтоженной эрозией. Так, в половине из 12 мировых разрезов палеопротоzoя, сопоставленных Л. И. Салопом [298, с. 106—107], комплекс Модис отсутствует.

В табл. 6 сведены данные о химическом составе черных сланцев лопия в районе Костомукшских железорудных месторождений (№№ 2—5). Минеральная основа лопийских черных сланцев охватывает по меньшей мере четыре петрохимических типа пород: силиты, сналлиты, сиферлиты, псевдогидролизаты (богатые желе-

Химический состав черных сланцев лопия Карелии

Компоненты	Кахитолит	Силиты	Сналлиты	Сиферлиты	Псевдогидролизат
	1	2	3	4	5
SiO ₂	35.06	69.59	61.47	63.38	48.38
TiO ₂	0.67	0.19	0.54	0.42	0.36
Al ₂ O ₃	8.40	11.86	15.92	9.20	10.33
Fe ₂ O ₃	2.12	2.39	1.97	3.56	7.04
FeO	3.01	4.74	5.23	9.44	17.06
MnO	0.14	0.06	0.08	0.11	0.16
MgO	1.81	1.63	2.11	1.83	5.09
CaO	4.00	2.36	2.52	1.65	1.33
Na ₂ O	1.07	3.59	2.61	4.84	0.15
K ₂ O	0.84	1.75	2.88	1.66	4.42
H ₂ O ⁺					
H ₂ O ⁻	(0.38)	(0.06)	(0.23)	(0.03)	(0.01)
П. п. п.	42.53	1.68	4.32	3.87	5.01
S	(0.91)	(1.12)	(2.32)	(3.57)	(4.98)
Сумма	99.65	99.84	99.65	99.96	99.33

Примечание. 1 — графитистый сланец, Лоухский район; 2 — углеродсодержащие кварциты, гимольская серия, $n=2$; 3 — углеродсодержащие сланцы, контокская и гимольская серии, $n=11$; 4 — то же, гимольская серия, $n=2$; 5 — то же, контокская серия, $n=1$. Использованы анализы из работы [85].

зистым хлоритом, явно вулканогенно-осадочные породы); есть и настоящие кахитолиты, с минеральной основой сналлитного типа. Масштабы накопления $C_{орг}$ в лопийском комплексе весьма значительные (табл. 7).

Таблица 7

Доля углеродсодержащих пород в палеопротозойских формациях Карелии
[по 337, с. 51]

Формация	Объем углеродсодержащих пород в разрезе, %
Базальтовая	0.3—1.5
Лептитовая, существенно пирокластическая (липарит-дацитовая)	2.0—2.5
Андезит-дацитовая пирокластическая (в Южной Карелии)	до 7—10
Терригенная флишевая железисто-кремнистая (в Западной Карелии)	5—7

Поражает не только величина этих цифр, за которыми стоят сотни метров разреза и миллионы тонн фоссилизованного углерода; удивительна и «нетребовательность углерода» к фациальной природе вмещающих пород (хотя больше обогащены, конечно, глинистые толщи): «Угlistым веществом обогащены песчано-глинистые терригенные осадки, псаммитовые, реже граве-

литовые, туффы дацитов и липаритов, хемогенные кварциты, вулканогенно-терригенные алевритовые осадки» [337, с. 51].

Согласно новейшим представлениям [298, с. 98—99], верхняя часть серии Колмозеро-Воронья на Кольском полуострове — червуртская (бывшая кейвская) свита — должна коррелироваться с комплексом Модис южноафриканского стратотипа. Как видно из табл. 8, среди кейвских черных сланцев имеются не только гидролизаты (сланцы с кианитом и ставролитом), но и сиаллиты и даже силиты. Последние не могли первоначально быть кремнистыми породами-силицитами, что противоречило бы всем реконструкциям первичного состава толщи [145 и др.]. Поэтому приходится предполагать что это были обломочные породы: кварцевые пески (алевриты) с примесью гидрослюдисто-каолинитового глинистого вещества. Следовательно, как и для отложений катархей, мы вновь сталкиваемся с необычным (для фанерозоя) явлением: накоплением аквагенного ОБ в псаммитах, а не только в пелитах.

За рубежом к палеопротозою относится вулканогенно-осадочная железорудная толща Соуден Ривер в шт. Миннесота, США. Она входит в состав серии Киватин надсерии Абитиби и залегает

Таблица 8

Химический состав черных сланцев червуртской (кейвской) свиты на Кольском полуострове

Компоненты	Силиты		Сиаллиты			Псевдо-сиаллит	Многидролизаты	
	1	2	3	4	5	6	7	8
SiO ₂	68.38	72.92	62.86	63.70	51.40	55.70	56.59	55.26
TiO ₂	0.63	0.70	0.95	0.80	0.59	0.29	1.10	0.86
Al ₂ O ₃	16.73	17.60	23.51	17.92	22.25	14.96	26.33	33.54
Fe ₂ O ₃	1.05	1.44	1.03	4.84	2.06	1.12	3.02	0.31
FeO	1.12	1.68	1.10	4.07	0.72	7.93	2.53	0.58
MnO	0.06	0.03	0.04	0.22	0.11	0.08	0.09	0.03
MgO	1.84	0.40	1.19	1.52	2.08	13.17	0.99	0.08
CaO	1.65	1.01	1.65	1.33	0.45	0.12	1.29	1.58
Na ₂ O	1.49	1.10	1.82	0.47	0.99	0.23	1.37	0.72
K ₂ O	1.93	1.01	1.75	1.16	5.98	0.32	2.06	0.63
H ₂ O ⁺	2.74		2.06	1.56			0.57	
H ₂ O ⁻	0.44	0.15	0.32	0.12	0.55	0.22	0.13	0.14
Н. п. п.	(2.78)	(0.53)	(1.64)	(2.37)	8.00	6.00	(1.72)	2.12
CO ₂	0.03	0.72	0.75	0.16	1.06		0.76	1.35
P ₂ O ₅	0.03	0.15	0.15	0.68	0.09	—	0.24	0.29
S	0.18	0.05	0.21	0.62	1.05		0.50	0.14
C _{орг}	0.95	0.57	1.44	0.65	2.49		2.11	2.26
Сумма	99.18	99.51	100.67	99.59	99.48	100.14	99.49	99.84

Примечание. 1 — черные сланцы с кианитом, ставролитом, $n=4$; 2 — мусковит-кварцевый сланец; 3 — слюдястые сланцы с кианитом, ставролитом, $n=21$; 4 — слюдястые сланцы с гранатом, ставролитом, $n=5$; 5 — кварц-серицитовый сланец; 6 — хлоритовый сланец; 7 — сланцы с кианитом, ставролитом, гранатом, $n=4$; 8 — высокоглиноземистый кианитовый сланец. Использованы анализы А. П. Белодилецкого и др. [25], И. В. Белькова [26], Л. Л. Гарифуллина [88], В. Е. Закруткина [145], А. А. Предовского [267].

в верхах киватинского комплекса [298]. Средний состав (в %) двух черных сульфидных сланцев-кахитолитов этой толщи вычислен нами по данным П. Клауда и др. [437]: SiO_2 — 21.6, TiO_2 — 1.1, Al_2O_3 — 16.3, FeO — 0.38, FeS_2 — 36.1, CaO — 0.11, Na_2O — 0.17, K_2O — 2.8, H_2O^+ — 1.5, H_2O^- — 1.5, п.п.п. — (38.6), CO_2 < 0.05, P_2O_5 — 0.041, S — 0.10, SO_3 — 1.43, $\text{C}_{\text{орг}}$ — 22.2. Этот состав позволяет предполагать влияние существенных добавок первично-биогенных K, Al и Ti.

МЕЗОПРОТОЗОЙ (КАРЕЛИЙ) (2600—1990 МЛН. ЛЕТ)

В стратиграфическом разрезе мезопротозоя Л. И. Салоп выделяет шесть литостратиграфических комплексов [298, с. 158—161]. Нижний мезопротозой (2600—2450 млн. лет) сложен доминионрифским (тунгудско-надвоицким) и витватерсрандским (сариолийским) комплексами. Они названы по парастратотипу Южной Африки, где представлены лучше, чем в карельском стратотипе (названия в скобках). Средний мезопротозой (2450—2160 млн. лет) представлен нижним и верхним ятулийским комплексами. Верхний мезопротозой (2160—1900 млн. лет) представлен ладожским (трансваальским) и вепским комплексами.

Древнейшие черные сланцы мезопротозоя (витватерсрандский комплекс) исключительно своеобразны (рис. 2). Это тонкие прослои (1—2 см) с поперечной к наложению волокнистой текстурой, сложенные черными углеподобными породами. Они лежат в подошве слоя кварцевых конгломератов некоторых продуктивных уран-золотоносных пластов («рифов»). Самый известный из них — маркирующий «риф» Карбон Лидер. В настоящее время доказано, что углеродистые прослои — не что иное, как fossilizированные циано-бактериальные маты. Они покрывали дно мелководных пресноводных озер, представлявших собою дистальные фации пролювиальных конусов выноса. Эти маты служили механическими ловушками для тяжелых минералов, которые выносились в озера временными потоками: пирита, золота, уранинита, линнеита, хромита. Кроме того, в процессе жизнедеятельности циано-бактериальных сообществ золото и уранинит подвергались биохимическому растворению, концентрации и перераспределению, о чем можно судить по особенностям морфологии и состава обоих минералов. ОВ этих матов, находившееся в тесном контакте с уранинитом, подвергалось длительному радиоактивному облучению. Вследствие этого образовались так называемые тухолиты — высокоуглеродистые вещества наподобие антраксолитов, с аномально низкими содержаниями водорода. Частично тухолиты залегают *in situ*, но частично, несомненно, представляют собою древние миграционные продукты, так как встречаются в виде зерен и призмочек в песчаниках и конгломератах выше по разрезу. Всем этим вопросам (химической и первично-биологической природе ОВ, минералогии и геохимии золота, урана, сульфидов) посвящена

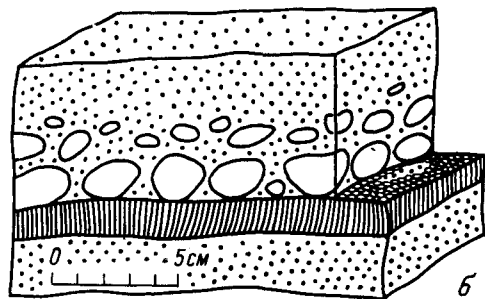
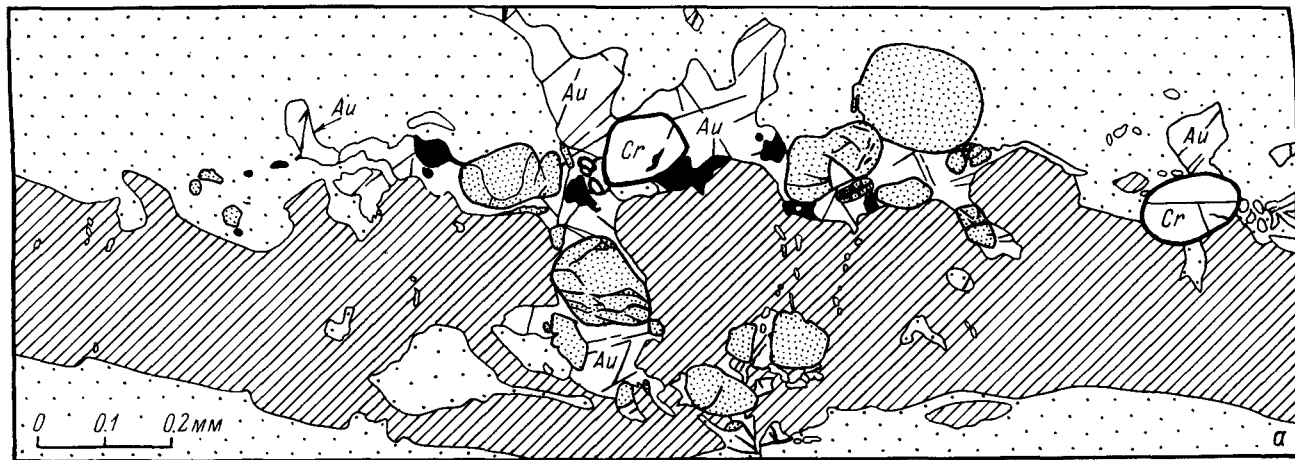


Рис. 2. Типовой углеродистый прослой (а) в подошве пласта золото-ураноносного конгломерата (Базальный Риф, шахта Лорэйн, Оранжевая Республика, ЮАР). По М. Шидловскому [552, р. 15—16].

Штриховка — ОВ, частые точки — пирит, редкие точки — кварц, зерна со спайностью — золото (Au), жирный контур — хромит (Cr), черное — линнент. Очень мелкие вrostки уранинита в ОВ не показаны. б — блок-диаграмма, изображающая положение волокнистых углеродистых прослоев (бывших цианобактериальных матов) в подошве конгломератов, между пластами кварцитов. Характерно свободное расположение кварцевой гальки среди песчаного матрикса конгломерата.

обширная литература [476, 550, 552 и др.]. К витватерсрандскому уровню относятся также черные сланцы серии Караса в Бразилии [298] и верхов кодарской серии Восточной Сибири [309, с. 140].

Однако самые грандиозные в истории Земли накопления ОВ и соответственно массовое распространение черных сланцев характерны для ятулия и главным образом — для верхнеятулийского комплекса. На территории УКШ ятулийские черные сланцы довольно хорошо изучены в Криворожье, где они сосредоточены в гданцевской свите фрунзенской серии [145, 304], соответствующей верхнему ятулию [298]. Заметим, что и в нижележащей саксаганской железорудной толще среднее содержание $C_{орг}$ соответствует, по Н. П. Семененко [303], уровню черных сланцев — 0.76 %.

На территории КМА черные сланцы сосредоточены в тимской свите оскольской серии, отвечающей ладожскому уровню [298]. Эти отложения привлекают большое внимание в связи с находками в них древнейших на Земле фосфоритов, а также карбонатных марганцевых руд [45, 84, 91, 110, 145, 269, с. 85; 337, с. 97]. В небольших количествах известны черные сланцы и в низах оскольской серии — в верхах нижележащей курской серии, отвечающих соответственно верхнему и нижнему ятулию [84].

Лучше всего изучены черные сланцы в стратотипической местности — на территории восточной части Балтийского щита, отчасти в Финляндии [515, 534, 535], но главным образом — у нас в Карелии и на Кольском полуострове, где прекрасно представлены верхнеятулийский и ладожский уровни накопления органического углерода в стратиффере [84, 145, 218, 269, с. 66; 333, с. 114]. На указанных территориях карелиды распространены в виде широких протяженных полос — структурных зон, разделенных выступами докарельского основания. На Кольском полуострове таких полос две: Северо-Кольская (Печенга-Поной) и Южно-Кольская (Имандра-Варзуга) — ее правильнее было бы именовать Центрально-Кольской. Они протягиваются через весь полуостров с СЗ на ЮВ. В Карелии выделяют Северо-Карельскую полосу (ССЗ—ЮЮВ), Центрально-Карельскую (Онежскую, или просто Карельскую) и примыкающую к ней с юго-запада — Южно-Карельскую. Кольские и карельские карелиды во многом сходны, но имеют и ряд отличий. Считают, что отложения Северо-Карельской структурной зоны по типу разрезов и по составу — как бы промежуточные между «кольским типом» карелид (мощные вулканогенно-осадочные толщи) и «карельским типом» (менее мощные толщи, отчасти напоминающие платформенные, особенно в верхах разреза) [99, с. 9].

Во всех этих пяти крупнейших структурных зонах карелид описаны черносланцевые толщи. Последнее обобщение геологических и геохимических данных сделано в книге ленинградских и карельских геологов «Геохимия черносланцевых комплексов нижнего протерозоя Карело-Кольского региона» [99].

Основной массив литературы посвящен шунгитоносным толщам Карелии (комплекс верхнего ятулия), в том числе самому углеродистому веществу — шунгиту [43, 45, 64, 69, 74, с. 79; 79, 82, 86, 89, с. 81; 99, 145, 155, 178, 190, с. 14; 239, с. 277; 270, с. 27; 273, 337, с. 144; 373—376].

Значительное внимание уделялось также северокольским карелидам — Печенгской структуре (ладожский уровень), где черные сланцы являются вмещающими породами для никеленосных интрузий и вследствие этого именуются «продуктивной толщей» [88, с. 43; 145, 268, 269, с. 139; 333, с. 114]. В последние годы основательному изучению подверглись также черные сланцы Имандра-Варзуги, где представлены оба комплекса: верхнеятулийский и ладожский [17, 145, 219].

Несравненно слабее изучены мезопротозойские толщи азиатской части СССР. Здесь они известны в отложениях жайминской свиты Алтае-Саянской области, в воскресенской свите Таймыра [142], в нельдинской свите Киргизского хребта [16], в союзенской свите Буреинского массива [269, с. 104], на Тонодском поднятии [333, с. 139]. Фрагментарный характер данных не позволяет уверенно сопоставлять эти толщи с литостратиграфическими комплексами карельского стратотипа. Можно лишь предполагать, что толщи с массовым развитием черных сланцев отвечают или верхнеятулийскому, или ладожскому уровню.

Проблематичен возраст ауминзинской свиты Центральных Кызылкумов. Некоторые геологи считают ее рифейской, другие относят к нижнему протерозою.

В Северной Америке, в районе оз. Верхнего, шт. Мичиган, известны углеродистые «такониты», изученные на железорудном месторождении Айрон Ривер [486, 577]. Эти отложения входят в состав надсерии Анимики и, согласно Л. И. Салоу [298, с. 150], относятся к ладожскому комплексу. Здесь же известна железисто-кремнистая свита Ганфлинт Айрон, отвечающая, по-видимому, верхнему ятулию [309]. В соседних провинциях Канады, к северу и востоку от оз. Верхнего черные сланцы описаны в составе частично разновозрастных надсерий Анимики, Каниаписко и Гурон; скорее всего, здесь представлены оба «черносланцевых» уровня — верхнеятулийский и ладожский [430].

В южной Гренландии черные сланцы и доломиты с микробиотой описаны датскими геологами в свите Гренсо [417], которую сопоставляют с нижним ятулием [298, с. 152].

В Австралии черные сланцы известны во вмещающих породах уранового месторождения Аллигатор Ривер (видимо, ладожский или даже вепский уровень?) и на железорудном месторождении Хаммерсли (верхний ятулий) [406, 516].

Наконец, в книге Л. И. Салопа [298] упоминаются черные сланцы, по которым мы не располагаем данными. Это серия Уилсон-Айленд авлакогена Атапускоу на северо-западе Канадского щита (нижний ятулий), серия Сабара в Бразилии (ладожский уровень), свиты Наш-Форк и Френч в шт. Вайоминг, США

(верхнеятулийский и ладожский уровни соответственно), серия Претория в Трансваальском кратоне Южной Африки (ладожский уровень).

В табл. 9 сведены данные о черных сланцах УКШ, принадлежащих в основном гданцевской свите. Здесь представлено семь петрохимических типов, в том числе такие контрастные, как карбонатолиты и гидролизаты. Минеральная основа наиболее углеродистых пород-кахитолитов — сиаллитная (графа 2). В табл. 10 даны составы черных сланцев КМА главным образом тимской свиты. Для них характерны мощные накопления углерода в кахитолитах (3—7). Если допустить потерю половины исходного $C_{орг}$ в ката-метагенезе, то такая порода, как фосфатные кахитолиты (графа 7), первоначально содержала 72 % $C_{орг}$, т. е. практически нацело состояла из ОВ. Если это так, то ее минеральные компоненты представляют собой «золу»; как видим, она состоит в основном из кремнезема, фосфата кальция и сульфидов железа. Особенностью тимских черных сланцев-карбонатолитов является повышенное содержание Mn (5, 9, 10). Поэтому весьма вероятно, что

Таблица 9

Химический состав черных сланцев фрунзенской и криворожской серий УКШ

Компоненты	Карбонатолит	Кахитолиты	Миосилиты	Углеродистые миосилиты	Щелочные сиаллиты	Щелочные углеродистые сиаллиты	Сиферлиты	Гидролизат	Углеродистый псевдогидролизат	Псевдогидролизат
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
SiO ₂	36.43	54.49	71.49	62.98	60.45	56.31	58.33	53.20	43.75	55.13
TiO ₂	0.04	1.09	0.54	0.60	0.59	0.90	0.52	0.78	0.35	0.63
Al ₂ O ₃	0.57	15.20	12.55	11.96	15.75	15.36	12.17	27.13	12.73	16.34
Fe ₂ O ₃	2.82	4.25	2.05	2.46	1.63	1.36	2.94	2.99	3.09	0.71
FeO	3.59	1.35	2.53	1.74	3.82	3.07	10.48	3.15	20.01	14.28
MnO	0.16	0.08	0.06	0.09	0.08	0.09	0.10	0.05	0.40	0.48
MgO	10.78	2.33	1.92	1.87	3.32	3.15	4.39	0.47	4.42	5.12
CaO	16.67	1.04	0.92	2.31	2.09	2.16	2.06	0.98	0.21	0.71
Na ₂ O	0.13	0.34	0.42	0.40	1.03	0.79	2.45	1.16	0.23	Сл.
K ₂ O	0.26	3.25	3.51	2.65	4.66	4.40	1.50	2.25	2.19	4.58
H ₂ O	0.50	0.57	0.60	0.48	0.46	0.32	(0.49)	0.08	(0.61)	Сл.
П. п. п.	1.93	2.52	(2.18)	2.68	5.86	3.41	3.91	4.82	11.51	2.48
CO ₂	22.28	1.39	0.90	2.55	(1.74)	2.36	(1.94)	1.68		
P ₂ O ₅	0.06	0.19	0.23	0.19	0.19	0.15	0.13		0.19	0.06
S	3.27	2.02	0.08	1.23	(0.87)	1.96	(0.59)			
C _{орг}	1.20	11.05	1.57	6.20	(1.50)	4.97	(0.81)	0.88		
Сумма	99.46	100.40	99.34	99.93	99.93	100.03	98.98	99.62	99.08	100.52

Примечание. 1 — мрамор; 2 — углисто-глинистые сланцы, графит-биотитовые гнейсы (метапелиты), $n=9$; 3 — графитсодержащие кварциты, кварц-серицитовые сланцы, $n=3$; 4 — метаалевролиты, $n=4$; 5 — углисто-слюдистые сланцы и графит-биотитовые гнейсы (метапелиты), $n=10$; 6 — метапелиты, $n=3$; 7 — сланцы и гнейсы с биотитом, гранатом, графитом, $n=6$; 8 — углистый кианит-кварц-слюдяной сланец; 9 — плагиоклаз-биотитовый гнейс; 10 — гранат-биотитовый гнейс. Использованы анализы В. Н. Вербицкого [56], В. Е. Закруткина [145] Н. П. Семененко и др. [304].

Таблица 10

Химический состав черных сланцев курской и оскольской (тимская свита) серий Воронежского кристаллического массива

Компоненты	Щелочные сиаллиты	Гидро- лизаты	Кахитолиты и сульфид- ные кахитолиты				Фосфат- ные кахи- толлиты	Углероди- стые фос- фатолиты	Карбона- толит	Углероди- стый кар- бонатолит	Углероди- стые мио- силиты	Псевдо- силиты	Сиал- литы	Углероди- стые сиал- литы
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
SiO ₂	58.71	56.00	58.19	47.87	46.72	49.55	20.55	30.47	2.51	24.50	63.08	68.93	66.28	63.92
TiO ₂	0.58	0.77	0.53	0.72	0.58	0.56	0.10	0.29	0.12	0.27	0.79	0.32	0.92	0.50
Al ₂ O ₃	19.71	24.69	11.66	15.22	11.83	12.29	0.65	3.47	1.37	3.96	13.55	8.16	14.95	16.24
Fe ₂ O ₃	2.95	3.70	3.88	5.09	1.33	2.35	3.55	0.94	0.33	2.01	6.18	1.10	1.70	1.37
FeO	3.97	(6.05)	0.59	0.58	8.98	4.49		1.03	0.86	1.44	0.72	2.85	4.32	2.08
MnO	0.10	0.10	0.06	0.22	3.52	14.93	0.33	0.15	0.37	1.76	0.06	0.08	0.01	0.02
MgO	2.46	1.31	2.13	1.71	4.84	2.24	1.33	5.16	20.91	14.28	2.40	5.22	1.80	2.55
CaO	1.01	0.32	0.54	1.06	1.90	2.93	19.61	25.19	28.73	19.04	0.76	4.93	0.63	0.57
Na ₂ O	0.64	0.84	0.26	0.57	0.31	0.29	0.15	0.18	0.18	0.06	0.19	0.27	0.10	0.14
K ₂ O	4.66	4.33	2.96	3.52	2.56	0.96	0.46	2.03	0.48	1.52	3.97	1.42	1.98	3.12
H ₂ O	(2.23)	(0.48)	(0.14)	0.13	0.30	(0.07)	0.93	0.33		0.05	(0.16)	0.19	(0.63)	0.96
П. п. п.	4.14	4.83	2.14	0.55	12.36	9.07					2.04	2.30	4.35	3.84
CO ₂	(0.12)			(2.10)	0.41	(0.24)	0.70	4.41	42.62	25.40	(0.17)			
P ₂ O ₅	0.09	0.11	0.07	0.05	0.33	0.13	13.72	18.84	0.18	0.43	0.13	0.08	0.04	0.02
S	(0.49)	(0.10)	2.72	3.33	5.07	(2.34)	2.30	0.48	0.26	1.40	(2.65)	1.44		0.43
C _{орг}	(1.02)		14.94	19.67	12.83	(5.98)	36.28	7.53	0.80	4.40	6.43	3.15	(2.00)	4.70
Сумма	98.93	97.00	99.65	100.29	99.64	99.79	100.16	100.32	99.72	100.52	100.30	99.90	97.06	100.30

Примечание. Курская серия: 1 — углистые кварц-слюдяные сланцы, $n=7$; 2 — то же, $n=2$. Оскольская серия (тимская свита): 3 — метаалевролиты, $n=7$; 4 — метапелиты, $n=14$; 5 — углеродистые кварц-спессартиновые породы (марганцовистые), $n=5$; 6 — то же (высокомарганцовистые), $n=6$; 7 — углеродистые фосфориты, $n=2$; 8 — то же, $n=3$; 9 — карбонатная порода; 10 — то же; 11 — метаалевролиты, $n=3$; 12 — метапесчаники, $n=2$; 13 — метаалевролиты, $n=2$; 14 — то же, $n=1$. Использованы анализы И. С. Боровской и др. [45], Е. М. Гурвич, И. А. Абрамовой [110], В. Е. Закруткина [145], А. П. Никитиной [231] и др. [84].

и кахитолиты с мощными концентрациями Mn (5, 6) первоначально тоже были карбонатными, превратившись в метаморфизме в углеродистые кварц-спессартиновые породы.

В табл. 11 сведены составы черных сланцев из района крупнейшего медно-колчеданного месторождения Оутокумпу. Для них также характерно присутствие высокопроцентных кахитолитов, и в особенности мощные накопления серы. Некоторые породы содержат до 30 % сульфидов. Явные признаки метаморфогенного перераспределения сульфидов наталкивали исследователей на мысль, что и сами рудные тела, сложенные массивными сульфид-

Таблица 11

Химический состав черных сланцев Восточной Финляндии, район медноколчеданного м-ния Оутокумпу

Компоненты	Кяхитолиты		Сульфидный кахитолит	Миосилиты	Сульфидные псевдосилиты	Сульфидные углеродистые псевдосилиты		Щелочные силиты	Сульфидные силиты	Сульфидные углеродистые силиты	Сульфидные углеродистые досилиты
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
SiO ₂	33.90	50.07	40.50	66.33	48.34	57.32	48.06	57.83	39.27	48.36	49.14
TiO ₂	1.24	0.91	0.98	0.74	0.57	0.71	0.57	0.97	0.49	0.62	0.92
Al ₂ O ₃	18.47	13.91	13.01	12.89	10.86	11.96	9.64	16.67	10.17	11.28	13.22
Fe ₂ O ₃		0.18		0.89				0.87			
FeO	1.40	1.66	1.39	3.30	1.54	1.94	1.13	4.40	2.23	2.94	1.47
MnO	0.04	0.04	0.04	0.03	0.07	0.03	0.04	0.04	0.04	0.03	0.04
MgO	3.22	4.13	6.95	2.58	8.03	3.92	7.71	3.47	2.74	4.45	5.62
CaO	8.10	4.20	4.42	2.83	9.43	2.42	8.48	2.92	4.48	2.70	3.62
Na ₂ O	1.46	2.06	1.72	2.54	1.82	2.03	1.65	2.72	1.01	1.97	2.48
K ₂ O	1.09	2.17	2.52	1.97	1.10	2.58	1.91	2.60	3.88	3.14	1.89
H ₂ O+	1.63	1.46	1.00	0.86	1.42	1.21	1.10	1.58	3.20	2.10	1.62
H ₂ O-				0.06	0.10	0.23		0.16	0.02	0.14	
CO ₂	0.06	0.08		0.09	0.38	0.11	1.37	0.09		0.10	
P ₂ O ₅	0.13	0.07	0.10	0.05	0.02	0.04	0.03	0.03	0.08	0.01	0.01
S	3.39	4.81	10.48	1.28	5.10	4.87	5.70	1.92	15.36	6.10	5.26
C _{орг}	20.89	8.18	7.62	1.54	1.96	4.61	5.09	2.07	2.61	6.08	7.26
Fe _{сульф}	4.93	6.12	9.19	2.11	8.75	6.43	7.80	2.19	13.38	9.65	6.80
F	0.11	0.09	0.22	0.05	0.04	0.07	0.08	0.08		0.08	0.06
V ₂ O ₅	0.14	0.11	0.20	0.05	0.13	0.09	0.10	0.08	—	0.09	0.10
Сумма	100.15	100.21	100.25	100.17	99.66	100.54	100.43	100.64	98.96	99.84	99.51

Примечание. В связи с сульфидным составом пород двухвалентное железо отчасти представлено в сульфидной форме; в этом случае при вычислении суммы нет необходимости вводить поправку на серу. 1 — черные сланцы с графитом и сульфидами, $n=2$; 2 — глинистые черные сланцы, $n=10$; 3 — филлитовый черный сланец с пиритовыми прослоями; 4 — кварц-слюдяные сланцы с графитом и сульфидами, $n=4$; 5 — амфиболсодержащий шиферный сланец; 6 — глинистые черные сланцы, $n=3$; 7 — амфиболсодержащие черные сланцы, $n=6$; 8 — черные глинистые сланцы, $n=2$; 9 — черный пиритовый сланец; 10 — черный сланец; 11 — глинистая графит- и сульфидсодержащая порода. Исползованы анализы О. М. Розена и др. [286], Е. Пелтолы [534, 535].

ными брекчиями — не что иное, как продукт мобилизации сингенетических сульфидов из вмещающих пород [534]. Однако исследование изотопного состава серы тех и других сульфидов показало ошибочность этой идеи: сера в рудах оказалась мантийной [104].

В табл. 12 показаны составы черных сланцев Печенги в основном ладожского уровня (пильгуйярвинская свита). Помимо накоплений сульфидов (сближающих эти породы с породами р-на Оутокумпу), печенгские черные сланцы отличаются высокими концентрациями титана в высокомагнезиальных породах — псевдогидролизатах. Они представляют собою исключительно специфические образования — пикритовые туфы и туффиты.

В табл. 13 сведены анализы черных сланцев Имандра-Варзуги. Стрельнинская и варзугская свиты отвечают соответственно нижнему и верхнему ятулии, а томинская — ладожскому комплексу. Отметим присутствие здесь алкалитов (4) и щелочных сиаллитов (5), а также сульфидных пород (7, 8) в верхнем ятулии и повышенную титанистость пород ладожского уровня (10). Однако особенностью последних является не магнезиальность (как на Печенге), а высокая щелочность. Согласно литологическому описанию [335], это «глинистый субграувакковый углеродистый метаалевролит с ильменитом».

В табл. 14 показаны составы черных сланцев Северо-Карельской зоны, — хирвинаволоксской и соваярвинской свит, относящихся к верхнеятулийскому уровню. Характерная особенность этого уровня — присутствие щелочных разновидностей черных сланцев (5, 6, 9, 10). Согласно литологическому описанию [99], это метапсаммиты и метапелиты. Минеральная основа высокопроцентных кахитолитов отвечает сиаллитам (2, 9) и силитам (1).

В табл. 15 обобщены обширные, многолетние аналитические материалы по составу шунгитоносных толщ Онежской (Центрально-Карельской, или просто Карельской) зоны. В основном это продуктивный шунгитоносный уровень — заонежская свита (верхнеятулийский комплекс); есть и несколько анализов низкоуглеродистых черных сланцев суйсарской свиты (ладожский комплекс). Для шунгитоносных толщ характерно широкое развитие кремнистых пород — фтанитов (лидитов), карбонатных пород, а также присутствие щелочных сиаллитов и алкалитов. Наиболее мощные концентрации $C_{орг}$ (в среднем 46 %) зафиксированы в сульфидоносных разновидностях шунгитовых пород. Особенности химического состава шунгитоносных пород будут ниже разобраны более подробно в связи с обсуждением их генезиса.

В табл. 16 даны составы черных сланцев Южно-Карельской зоны; как и онежские, они отвечают верхнеятулийскому уровню. Поэтому наряду с высокопроцентными кахитолитами (1, 2, 6) мы встречаем здесь характерные для шунгитоносных толщ алкалиты (7), щелочные сиаллиты (11) и псевдосиаллиты (12). Минеральная основа кахитолитов — силитовая. Присутствие высокотитани-

Таблица 12

Химический состав черных сланцев пильгуйярвинской и колосйокской серий Печенги

Компо- ненты	Кахито- литы	Карбона- толиты	Миоци- литы	Псевдо- силиты	Щелочные сиаллиты	Сиаллиты	Углеро- дистые сиаллиты	Сифер- литы	Углеро- дистые сиферлиты	Щелочной сульфидный углеродистый гидролизат	Псевдо- силиты	Титани- стые псев- догидро- лизаты
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
SiO ₂	57.03	14.87	64.50	68.27	57.95	58.95	46.01	58.70	56.11	36.80	48.53	49.58
TiO ₂	0.95	0.47	0.72	1.12	1.47	1.47	1.72	1.21	1.25	1.42	1.52	2.12
Al ₂ O ₃	10.96	3.20	7.21	8.02	13.85	14.97	12.30	11.43	9.49	12.90	14.66	16.18
Fe ₂ O ₃	3.47	1.53	1.09	1.54	1.81	2.56	4.89	2.66	5.84	2.25	3.45	4.14
FeO		2.38	7.85	6.87	7.07	6.74	8.53	10.21	9.17	24.40	10.36	11.00
MnO	0.03	0.24	0.11	0.08	0.13	0.05	0.06	0.085	0.03	0.02	0.06	0.10
MgO	1.02	0.98	1.96	3.92	3.11	2.54	3.78	3.48	3.61	2.52	4.37	4.18
CaO	0.22	40.73	5.86	1.39	2.39	1.36	3.89	2.17	1.66	1.62	3.81	1.71
Na ₂ O	2.10	2.05	1.63	1.83	2.39	1.59	2.19	1.88	1.35	3.01	3.50	1.82
K ₂ O	2.32	0.60	1.19	0.63	2.87	2.68	1.85	2.29	1.28	2.30	1.78	2.00
H ₂ O		0.09	0.24	(0.20)	(0.15)	0.11	(0.38)	(0.21)	0.39	0.16		(0.19)
П. п. п.	21.58	(34.55)	(5.33)	4.99	5.72	(4.81)	9.67	4.86	(6.19)	(4.99)	7.58	5.56
CO ₂		31.11	4.27	(1.13)	(1.76)	0.95	(2.99)	(1.32)	0.81	—		(1.25)
P ₂ O ₅		0.10	1.13	0.21	0.06	0.19	0.02	0.07	0.06	0.08	0.18	0.18
S		0.73	1.92	(2.22)	(1.54)	2.70	4.68	(1.38)	3.83	8.04		(1.50)
C _{орг}		1.00	2.02	(1.81)	(2.01)	2.63	(4.89)	(1.65)	4.12	7.30		(2.04)
Сумма	99.68	99.81	100.98	98.87	98.82	98.48	99.59	99.05	97.57	99.81	99.80	98.57

Таблица 12 (продолжение)

Компоненты	Титанистые псевдогидролизаты		Углеродистый псевдогидролизат	Карбонатный псевдогидролизат	Щелочные сиаллиты	Псевдо- гидролизаты	Щелочные сиаллиты	Псевдо- сиаллиты
	13	14	15	16	17	18	19	20
SiO ₂	30.78	47.39	39.86	30.20	53.30	50.30	58.21	56.14
TiO ₂	8.44	3.48	1.36	1.46	1.65	1.71	1.66	1.53
Al ₂ O ₃	9.70	12.25	12.45	14.64	16.58	14.13	14.21	15.43
Fe ₂ O ₃	18.70	5.10	25.16	4.62	4.05	3.32	1.41	1.70
FeO	3.96	12.11	0.65	12.13	5.92	10.85	8.88	10.18
MnO	0.06	0.10	0.05	0.15	0.04	0.20	0.25	0.21
MgO	17.40	4.74	3.96	3.04	2.87	4.79	2.58	5.46
CaO	0.72	4.40	1.56	15.20	2.06	4.00	1.12	0.70
Na ₂ O	1.14	1.89	3.70	1.14	3.34	3.43	1.60	0.36
K ₂ O	2.60	0.89	0.95	1.65	3.06	1.05	4.25	1.21
H ₂ O	(0.28)	4.98	(0.16)	0.26		(4.43)	(3.13)	1.52
П. л. п.	6.33		9.23	(12.99)	6.24	3.56	5.26	(6.51)
CO ₂	(0.11)	0.92	(0.97)	10.29		(3.44)	(0.60)	0.79
P ₂ O ₅	0.39	0.12	0.05	0.04	0.17	0.85	0.18	0.19
S	(0.01)	2.16	(0.65)	2.60		(0.39)	(0.28)	0.24
C _{орг}		1.23	(6.80)	2.01		(1.15)	(0.79)	0.67
Сумма	100.22	100.95	98.98	98.46	99.28	98.19	99.43	99.22

Примечание. Пильгуйрвинская серия: 1 — высокоуглеродистый метаалевролит; 2 — микроолитовые известняки, $n=4$; 3 — метапесчаники и метаалевролиты, $n=10$; 4 — метаалевролиты, метасилициты, $n=2$; 5 — сульфидно-углеродистые граувакковые алевролиты или алевропсаммиты, $n=5$; 6 — метапелиты с сульфидами, $n=7$; 7 — метаалевролит; 8 — метапесчаники и метаалевролиты граувакковые с углеродистым веществом, $n=6$; 9 — метапелиты и метаалевролит, $n=3$; 10 — метапелит; 11 — ритмично-слоистые сульфидно-углеродистые граувакковые метаалевролиты, $n=4$; 12 — сульфидно-углеродистые граувакковые метапелиты, $n=5$; 13 — слоистый слабоуглеродистый туф; 14 — сульфидно-углеродистый туфит; 15, 16 — метапелиты. Колосйокская серия, салмиярвинская свита: 17 — метаалевролит, 18 — метаалевролит и метапелит; лучломпольская свита: 19 — метаалевролиты, $n=2$, 20 — метаалевропелит. Использованы анализы А. И. Голубева и др. [99], В. Е. Закруткина [145], А. А. Предовского и др. [268].

Таблица 13

Химический состав черных сланцев стрельнинской, варзугской и томингской серий Имандра-Варзуги

Компоненты	Сифер- литы	Кахи- толиты	Карбона- толиты	Алка- литы	Щелочные сиаллиты	Сиаллиты	Сульфидные углеродистые сиаллиты	Сульфидные сиферлиты	Псевдогли- дролиты	Щелочные сиаллиты		Псевдогли- дролиты
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
SiO ₂	59.09	60.44	7.14	60.62	55.09	62.39	52.48	44.07	43.92	63.17	55.53	48.21
TiO ₂	0.75	0.62	0.12	0.93	1.88	1.23	0.54	0.47	1.81	2.36	0.81	1.98
Al ₂ O ₃	15.10	12.72	0.84	16.06	16.68	15.80	13.35	9.90	8.31	15.94	18.55	13.04
Fe ₂ O ₃	0.99	4.53	0.17	2.59	2.04	3.39	8.61	21.41	10.09	2.65	2.75	4.27
FeO	13.01	1.44	0.94	8.35	8.46	3.91	1.82		11.52	1.91	4.22	19.40
MnO	0.20	0.05	0.28	0.15	0.10	0.05	0.06	0.09	0.10	0.01	0.09	0.08
MgO	2.91	1.17	0.71	0.10	3.81	2.32	2.21	1.80	10.50	1.73	4.56	4.84
CaO	2.17	0.93	48.04	0.94	1.93	1.24	1.61	1.16	4.00	0.21	1.06	0.12
Na ₂ O	1.56	0.76	0.95	7.16	2.73	1.37	1.14	1.38	0.14	3.77	3.19	0.12
K ₂ O	0.78	2.11	0.78	2.18	3.47	3.34	2.15	2.02	0.54	3.30	3.20	0.99
H ₂ O ⁺	2.93		0.93							3.57	4.01	6.29
H ₂ O ⁻	0.10	0.51	0.30		0.20	1.94	0.50	0.74	(1.16)	0.32	0.21	0.08
IT. п. п.		(1.35)		0.46	(3.57)	(1.83)	(1.78)	(0.54)	7.38	(1.65)	(1.37)	(0.49)
CO ₂	0.01	0.64	38.01		0.96	0.06	3.15	2.61	(0.10)	0.02	0.45	0.12
P ₂ O ₅	0.13	0.04	0.10	0.10	0.27	0.11	0.11	0.16	0.24	0.03	0.13	0.10
S		3.33	0.08		0.07	0.31	5.17	7.46	(0.52)	0.15	0.88	0.48
C _{орг}	0.60	10.43	1.21	0.84	0.87	1.32	5.23	6.50	(1.02)			
Сумма	100.33	98.47	100.60	100.64	98.53	98.66	96.19	96.97	98.55	99.09	99.31	99.94

Примечание. Стрельнинская серия: 1 — гранат-хлоритовый сланец. Варзугская серия: 2 — метапелиты, $n=2$; 3 — известняк; 4 — туффовый алевролит; 5 — туффовые алевролиты, $n=2$; 6 — метапелиты, $n=4$; 7 — то же, $n=3$; 8 — то же; 9 — туфогенный алевролит. Томингская серия: 10 — глинистый субграувакковый метаалевролит; 11 — хлорит-гидрослюдистые сульфидные метапелиты, $n=4$; 12 — сульфидосодержащий хлорит-гидрослюдистый метапелит. Использованы анализы А. А. Басалаева [17], А. И. Голубева и др. [99], В. Е. Закруткина [145], В. А. Мележика, А. А. Предовского [209, 210, с. 18].

Химический состав черных сланцев хирвинаволокской и соваярвинской свит Северо-Карельской зоны

Компо- ненты	Кахитолиты		Карбона- толиты	Силит	Щелочные сиаллиты	Псевдо- сиаллиты	Углероди- стый си- ферлит	Кахито- литы	Щелочной кахи- толит	Щелочные сиаллиты	Углероди- стый сиаллит	Сиферлит	Псевдо- гидро- лизиты
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
SiO ₂	75.60	39.36	8.49	67.33	63.03	51.26	64.38	37.34	54.86	61.11	60.06	46.10	49.94
TiO ₂	0.05	0.70	0.24	0.26	0.65	0.85	1.05	0.67	0.65	0.72	0.81	0.94	1.28
Al ₂ O ₃	2.96	9.39	2.18	5.73	16.08	16.52	9.83	10.14	14.02	14.95	12.23	9.02	13.91
Fe ₂ O ₃	1.59	3.73	0.46	0.37	0.86	1.23	0.94	1.85	1.23	1.53	2.37	2.95	3.62
FeO			3.47	4.74	4.41	8.76	7.60	2.37	1.35	3.59	4.86	7.56	12.06
MnO	0.02	0.03	0.90	0.10	0.03	0.13	0.11	0.03	0.02	0.05	0.10	0.13	0.12
MgO	1.63	1.84	15.27	4.03	3.42	8.65	5.98	3.53	2.75	3.83	4.58	6.30	6.79
CaO	1.84	2.08	32.92	3.52	2.44	3.81	2.52	1.13	0.64	3.49	4.25	11.87	5.60
Na ₂ O	0.80	0.56	0.12	1.86	3.78	3.60	1.83	1.82	6.55	3.78	1.85	1.42	1.58
K ₂ O	0.28	1.80	1.25	0.20	1.40	3.21	0.24	1.18	1.40	2.47	2.75	0.26	0.32
H ₂ O	(0.13)	(0.33)	(0.30)		(0.19)		(0.22)	(0.31)	(0.18)	(0.22)	(0.38)	(0.31)	(0.11)
П. п. п.	15.52	39.91	33.96	10.37	3.52	1.89	4.86	39.62	15.90	3.25	5.54	13.04	4.41
CO ₂			(23.70)						(0.22)	(1.65)	(2.09)	(9.13)	(1.87)
P ₂ O ₅		0.03	0.17	0.02	0.04	0.12	0.09		0.10	0.13	0.20	0.18	0.13
S	(0.03)	(1.94)	(0.06)	0.04	(0.01)	0.02	(0.07)		(0.02)	(0.02)	(0.06)	0.02	(0.05)
C _{орг}		(43.70)	(1.04)	1.67	(1.56)			(33.37)		(2.28)		1.08	(1.35)
Сумма	100.29	99.43	99.43	100.23	99.66	100.04	99.43	99.68	99.47	98.90	99.60	99.77	99.76

Примечание. Хирвинаволокская свита: 1 — графит-кварцевый сланец; 2 — кварц-графитовые сланцы, $n=3$; 3 — доломитовый мрамор, марганцовистый доломит, $n=2$; 4 — сульфидно-углеродистый карбонат-альбит-амфиболовый сланец (туффит); 5 — графитистые сланцы, $n=2$; 6 — сульфидно-углеродистый граувакковый сланец; 7 — графитистый сланец. Соваярвинская свита: 8 — кварц-графитистые сланцы, $n=3$; 9 — высокоуглеродистый ритмичнослоистый сланец; 10 — высокоуглеродистый ритмично-слоистый сланец, углеродсодержащий алевролит, $n=2$; 11 — углеродсодержащий алевролит; 12 — высокоуглеродистый ритмично-слоистый сланец; 13 — высокоуглеродистый ритмичнослоистый сланец, сульфидно-углеродистый туффит, $n=2$. Использованы анализы Л. П. Галдобиной и др. [86], А. И. Голубева и др. [99].

Таблица 15

Химический состав черных сланцев Центрально-Карельской зоны — суйсарской и заонежской свит

Компоненты	Сиаллиты	Сифер-литы	Псевдогидро-лизаты	Высокоуглеродистые кахитолиты		Сульфидные кахитолиты	Карбонатолиты				Алкалит	Кахитолиты	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
SiO ₂	63.15	55.38	49.98	55.04	40.22	35.42	5.64	6.23	7.37	24.61	60.30	68.61	55.94
TiO ₂	0.78	1.79	1.91	0.46	0.91	0.58	0.19	0.08	0.16	0.27	0.51	0.50	0.76
Al ₂ O ₃	15.52	13.94	16.31	6.81	10.40	5.52	1.80	0.87	1.31	3.44	16.64	8.10	13.49
Fe ₂ O ₃	1.60	1.48		2.88	3.83	7.39	3.09	0.83	9.78	2.00	1.93		2.80
FeO	5.60	11.53	16.94	(1.71)	(2.45)		0.47	1.65	2.26	2.91	1.86	3.53	6.01
MnO	0.07	0.14	0.13	0.02	0.04	0.02	0.44	0.14	0.61	0.27	0.022	0.02	0.07
MgO	2.53	3.79	3.86	1.90	2.48	1.79	0.80	18.72	13.81	11.97	1.41	2.33	3.93
CaO	1.17	1.88	2.45	0.64	1.24	0.79	48.86	28.09	26.35	24.47	0.42	0.41	0.55
Na ₂ O	1.67	2.51	2.43	0.90	2.74	0.69	0.86	0.07	0.14	0.29	4.12	0.78	2.35
K ₂ O	3.44	1.27	1.30	1.96	1.44	1.62	0.27	0.19	0.41	0.82	4.12	2.71	2.15
H ₂ O	(0.25)	(0.26)	(0.21)	(0.59)	0.79	(0.95)	0.03	(0.17)	(0.11)	(0.24)	(0.48)	(0.38)	(0.54)
П. п. п.	3.91	5.51	4.49	30.03	(39.25)	48.68	2.79	42.52	37.11	27.24	7.92	12.74	13.43
CO ₂				(1.21)	(0.50)	(1.71)	31.69	(40.90)		(24.64)		(1.64)	Сл.
P ₂ O ₅	0.09	0.35	0.74	0.05	0.13	(0.10)	0.04	0.14	0.02	0.03	0.055	0.06	0.07
S	(0.08)			(1.37)	(0.21)	(5.06)	2.03	(0.62)	(0.68)	(0.13)		(0.86)	(1.35)
C _{орг}				(30.07)	33.41	(46.25)	1.70	(1.72)		(3.20)		(8.95)	(10.07)
Сумма	99.53	99.57	100.54	100.69	97.63	102.50	99.94	99.53	99.33	98.32	99.31	99.79	101.55

Таблица 15 (продолжение)

Компоненты	Эвсилиты	Гипосилиты	Углеродистые силиты	Псевдосилит	Углеродистые псевдосилиты	Сиаллиты	Щелочные углеродистые сиаллиты	Псевдосиаллиты	Углеродистый псевдосиаллит	Сиферлиты	Углеродистые сиферлиты	Псевдогидролизаты
	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25
SiO ₂	91.57	73.49	78.75	80.37	63.50	59.56	55.78	56.31	62.64	58.70	55.74	43.11
TiO ₂	0.12	0.31	0.36	0.57	0.34	0.99	1.12	1.38	1.47	0.87	0.65	1.50
Al ₂ O ₃	1.32	5.15	4.96	5.14	5.20	12.62	15.21	14.68	11.62	12.13	9.78	15.66
Fe ₂ O ₃	0.91	1.28	2.27	1.40	4.31	2.55	4.08	2.22	3.15	2.53	2.26	3.89
FeO	0.99	3.18		4.50		6.04	2.99	7.49	3.00	8.39	7.63	12.56
MnO	0.01	0.04	0.02	0.09	0.36	0.21	0.08	0.13	Сл.	0.11	0.07	0.11
MgO	0.64	1.99	1.27	3.32	4.75	4.04	2.77	5.33	5.75	4.93	4.98	9.26
CaO	0.72	4.93	1.66	0.76	5.67	2.70	1.71	0.31	0.36	0.42	3.01	2.56
Na ₂ O	0.08	0.66	1.17	1.11	0.22	1.56	2.37	1.33	2.29	1.34	1.19	1.29
K ₂ O	0.46	1.25	1.48	0.45	1.61	3.42	3.62	3.52	2.16	2.52	1.65	1.97
H ₂ O	(0.20)	(0.11)	(0.12)	(0.07)	(0.43)	(0.41)	(0.26)	(0.48)	0.30	(0.46)	(0.31)	(0.25)
П. п. п.	3.47	7.42	8.07	2.43	12.77	6.48	10.72	6.23	2.09	6.88	11.95	9.59
CO ₂		(4.11)	(0.58)		(2.09)	(3.21)	(0.66)	(0.85)	Сл.		(0.35)	(1.75)
P ₂ O ₅	(0.01)	0.04	0.06	0.03	0.04	0.08	0.17	0.19	0.12	0.08	0.05	0.13
S	(0.35)	(1.54)	(0.64)		(0.09)	(0.37)	(1.87)	(2.39)	0.03	(5.32)	(0.93)	(1.84)
C _{орг}	(2.00)	(2.80)	(5.20)		(6.00)	(2.90)	(5.20)	(2.25)	5.00	(2.90)	(5.00)	(1.80)
Сумма	100.29	99.74	100.07	100.17	98.77	100.25	100.62	99.12	99.97	98.90	98.96	101.63

Примечание. Суйсарская свита: 1 — углеродсодержащие алевролиты и туфоалевролиты, $n=3$; 2 — то же, $n=4$; 3 — шунгитсодержащие породы, $n=13$. Заонежская свита: 4 — кремнистые шунгитовые породы, $n=32$; 5 — алюмокремнистые шунгитовые породы, $n=11$; 6 — алюможелезистые шунгитовые породы, $n=7$; 7 — известняк; 8 — шунгитсодержащие доломиты, $n=18$; 9 — железистые шунгитсодержащие доломиты, $n=2$; 10 — кремнистые доломиты, $n=3$; 11 — углеродистый туфоалевролит; 12 — шунгитсодержащие кремнистые туффиты, туфы и туфоалевролиты, метаалевролиты, $n=10$; 13 — углеродистые метаалевролиты и туфоалевролиты, $n=8$; 14 — лидиты, кремнистые туффиты, $n=8$; 15 — метаалевролиты, метатүфосилициты, $n=4$; 16 — шунгитистые кремнистые туффиты, лидиты, $n=4$; 17 — шунгитистый кремнистый туффит; 18 — шунгитистые кремнистые туффиты, метаморфизованные фтаниты, $n=3$; 19 — шунгитсодержащие метаалевролиты, $n=6$; 20 — углеродистые метаморфизованные туфы, шунгитсодержащие сланцы, $n=5$; 21 — метаморфизованные туфы, $n=3$; 22 — метаморфизованный туфопесчаник; 23 — углеродистые алевролиты и туфоалевролиты, $n=3$; 24 — углеродистые известковые метаалевролиты, $n=2$; 25 — метаморфизованные туфы, $n=6$.

Использованы анализы Л. П. Галдобинной, А. И. Голубева и др. [79, 99, 373], В. Е. Закруткина [145], В. А. Крыжановского [178], Б. И. Сербы, Н. Н. Петровой [373] и др. [373, 374].

Таблица 16

Химический состав черных сланцев соанлахтинской и заонежской + сортавальской свит Южно-Карельской зоны

Компоненты	Кахитолиты		Сульфид- ный угле- родистый сиферлит	Титани- стый угле- родистый псевдоги- дролит	Кахитолит	Щелочной кахи- толит	Углероди- стые алкалиты	Углероди- стый эвсилит	Псевдо- силиты	Щелочной псевдо- силит	Щелочной сиаллит	Щелочной псевдо- сиаллит
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
SiO ₂	74.85	34.91	57.18	37.65	64.16	41.64	57.60	88.52	62.15	62.38	58.00	60.29
TiO ₂	0.10	0.76	0.89	2.06	0.36	0.79	0.64	0.23	0.55	0.64	1.04	0.89
Al ₂ O ₃	1.44	8.29	8.49	16.21	7.01	14.17	14.69	1.95	14.18	15.96	21.56	14.13
Fe ₂ O ₃	1.60	4.98	2.22	19.03	1.80	1.80	2.80	0.09	0.95	0.28	1.36	1.63
FeO			11.56		1.98	2.16	1.40	2.44	2.13	1.36	2.99	3.73
MnO	0.01	0.10	0.17	0.03	0.075	0.077	0.06	0.031	0.04	0.012	0.04	0.039
MgO	0.45	6.49	2.18	14.06	1.86	2.52	3.20	1.76	5.61	4.03	2.49	8.04
CaO	0.49	3.75	0.48	0.47	1.12	0.98	0.49	0.42	2.85	1.82	1.65	2.80
Na ₂ O	0.17	0.14	2.07	0.03	3.35	4.54	1.51	0.09	1.36	2.10	4.50	1.67
K ₂ O	0.25	2.03	1.85	0.19	0.35	2.03	8.66	0.02	3.35	5.63	2.78	4.32
H ₂ O	(0.15)	(1.35)	(0.08)	(1.20)	(0.09)	(0.27)	(0.13)	0.16	(0.14)	0.21	0.07	0.22
П. п. п.	20.45	38.78	12.53	10.46	17.41	28.64	8.60	4.54	6.23	4.91	3.68	1.76
P ₂ O ₅	0.03	0.05	0.09	0.06	0.045	0.085	0.12	0.03	0.37	0.13		
S	(0.12)	(0.10)	(4.13)	(0.13)	(1.30)	(0.81)	(2.31)				(1.13)	
C _{орг}	(20.10)	(35.47)	(7.04)	(2.68)								
Сумма	99.84	100.28	99.71	100.25	99.52	99.43	99.70	100.28	99.77	99.46	100.16	99.52

Примечание. Соанлахтинская свита: 1 — графитистый сланец; 2 — то же, более углеродистые, $n=3$; 3, 4 — то же. Заонежская свита: 5 — графитистый амфиболовый сланец; 6 — графит-полевошпатовый сланец; 7 — графитсодержащие кварц-полевошпат-биотитовые сланцы, $n=2$; 8 — лидит, 9 — углеродсодержащие алевролиты, $n=5$; 10 — углеродсодержащий алевролит или туфоалевролит; 11 — серицит-альбит-графит-кварцевый сланец; 12 — углеродсодержащий алевролит или туфоалевролит. Использованы данные Л. П. Галдобинной, Н. С. Бискэ, Н. Г. Зловидовой [86], Н. С. Бискэ, В. И. Хазовой, Н. В. Рочева [32], А. И. Голубева, А. М. Ахмедова, Л. П. Галдобинной [99].

стого псевдогидролизата (4) подсказывает, что здесь могут быть и породы ладожского уровня.¹

В табл. 17 сведены анализы черных сланцев Таймыра. Несмотря на отличительный литологический признак — присутствие порфиروبластического ильменита, валовые содержания титана лишь в 1.5—2 раза превышают кларковые для пелитовых пород этого возраста, т. е. около 0.8 % [291]. Как оказалось, ильменитоносные черные сланцы относятся в основном к магнезиально-железистым породам-псевдогидролизатам. Таким образом, выясняется генетическая связь таймырских черных сланцев с базитами или гипербазитами. В этой же таблице приведены анализы некоторых черных сланцев шт. Мичиган, из которых особенно примечательны высокоуглеродистый кахитолит (9) и углеродистый сульфидолит (11), напоминающий по составу черные сланцы Оутукумпу.

Особого рассмотрения заслуживает вопрос о карельских шунгитах.

В 1884 г. А. А. Иностранцев дал название «шунгит» (по местонахождению — д. Шуньга) углеродистому веществу, которое в большом количестве встречается в составе докембрийских толщ Карелии. Породы, обогащенные шунгитом, квалифицируются как шунгитовые и шунгитсодержащие² [374]. Разновидности шунгитовых пород отличаются по составу минерального вещества, образуя три крайних типа: туффитовые, кремнистые, карбонатные. Кроме шунгитового вещества, заключенного в осадочных толщах — стратифицированных шунгитовых пород, — в Карелии известны наиболее богатые углеродом жильные шунгиты, представляющие собою метаморфизованные миграционные продукты — нафтоиды и нафтиды [178]. В настоящее время как стратифицированные шунгитсодержащие породы, так и миграционные шунгиты сильно преобразованы в условиях регионального метаморфизма зеленосланцевой и эпидот-амфиболитовой фаций.

Первоначально шунгиты и шунгитовые породы делили только по содержанию углерода на пять групп: I ($C > 98\%$ — это исключительно миграционные шунгиты), II ($C = 75—35\%$), III ($C = 35—20\%$), IV ($C = 20—10\%$), V ($C < 10\%$) [43]. В дальнейшем карельские геологи для бескарбонатных разновидностей шунгитовых пород разработали классификацию, в которой учитывается также соотношение кварц: силикаты в минеральной части; это имеет определенный генетический смысл, отражая долю одного из двух крайних типов первичных углеродистых осадков — кремнистых и вулканогенно-осадочных. По процентному содержанию кварца в сумме «кварц-силикаты» выделяют три типа шунгитовых

¹ Однако в первоисточнике [86, с. 168—169] данная порода (графитистый сланец) отнесена к соанлахтинской свите; это верхнеятулийский уровень.

² Неправильно применение термина «шунгит» к породам, а не к углеродистому веществу, что широко распространено в литературе; это неправильно точно так же, как называть «графитом» графитсодержащий гнейс или сланец.

Таблица 17

Химический состав черных сланцев харитоновской серии Таймыра и железорудной толщи шт. Мичиган

Компоненты	Углеродистый силит	Сиаллиты		Щелочные сиаллиты	Углеродистые сиаллиты		Щелочные псевдогидро- лизаты	Щелочные углеродистые псевдо- гидролизаты	Кахи- толиты	Марганцо- вые угле- родистые карбона- толиты	Углеродистый сульфидолит
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
SiO ₂	66.00	58.58	60.11	56.40	53.42	61.99	49.21	48.06	57.32	24.25	36.67
TiO ₂	0.68	0.92	1.03	0.96	1.05	0.92	1.17	1.09	0.62	0	0.39
Al ₂ O ₃	10.09	18.58	16.51	20.25	16.39	14.40	22.80	18.05	9.71	1.71	6.90
Fe ₂ O ₃	1.21	0.91	1.13	0.68	1.01	3.76	1.74	0.57		0.71	
FeO	3.09	8.24	6.80	7.38	8.10	5.53	8.66	9.37	2.95	35.22	2.35
MnO	0.02	0.12	0.07	0.11	0.15	0.03	0.13	0.14		2.11	0.002
MgO	2.57	4.07	3.30	3.96	3.63	2.68	5.12	4.23	1.04	3.16	0.65
CaO	2.76	1.29	3.08	0.92	1.39	1.04	1.06	1.61		1.78	0.13
Na ₂ O	1.82	2.23	2.28	1.48	1.79	0.87	1.77	2.77		0.04	0.26
K ₂ O	1.34	2.41	2.20	3.75	2.95	1.59	3.77	2.52		0.20	1.81
H ₂ O										0.21	1.80
П. п. п.	10.12	2.86	3.08	3.92	10.75	8.43	4.48	11.82			7.60
CO ₂										27.60	
P ₂ O ₅	0.06	0.12	0.09	0.10	0.07	0.13	0.13	0.14	0.007	0.91	0.20
SO ₃									1.19		2.60
FeS ₂											38.70
C _{орг}									21.08	1.96	
Сумма	99.76	100.33	99.68	99.91	100.70	99.17	100.04	100.37		99.86	100.21

Примечание. Таймыр, харитоновская серия: 1 — графитовый гнейс; 2 — черные филлиты с ильменитом, $n=3$; 3 — графит-кианит-биотитовые сланцы и гнейсы, $n=4$; 4 — черные филлиты с ильменитом, $n=2$; 5 — темно-серый филлит; 6 — графит-кианит-биотитовые сланцы, $n=2$; 7 — черные филлиты с ильменитом, $n=16$; 8 — темно-серые филлиты, $n=2$. США, шт. Мичиган: 9 — черные сланцы, $n=2$; 10 — кремнисто-карбонатная порода; 11 — пиритовый сланец. Использованы анализы А. И. Забияки [141, 142], Х. Джеймса [486], С. Тайлера и др. [577].

пород: А (кварца 100—60 %), Б (60—30 %) и В (<30 %). При этом подметили положительную корреляцию между содержанием в породе шунгита и силикатов, так что наиболее богатыми шунгитом должны быть породы, минеральное вещество которых чисто хемогенно-силикатное. Была даже постулирована эмпирическая постоянная связи между этими величинами: «шунгитовый углерод: силикаты ≈ 3.5 » [89, с. 81].

Согласно последним данным карельских ученых, шунгит представляет собою особую метастабильную форму элементарного углерода, обладающую глобулярной надмолекулярной структурой. Шунгиты по целому ряду параметров отличаются и от антрацитов и от настоящих графитов. Главными факторами образования шунгитов считаются давление (а не температура) и геологическое время [155].

В 1931 г., сделав полные химические анализы золы шунгита-II, т. е. высокожелезистой глинисто-кремнистой разновидности с зольностью 28.77 %, В. А. Крыжановский впервые обнаружил высокие содержания ванадия и придал этому факту важное значение [178, с. 964]. Кроме V в золе шунгитовой породы в повышенных концентрациях содержались Ni, Mo, Cu и некоторые другие элементы-примеси, в том числе даже Zr. Будучи современником и учеником В. И. Вернадского, опираясь на эти геохимические данные, Крыжановский высказал твердое убеждение в биогенной природе шунгита. В те годы еще не было никаких палеонтологических свидетельств в пользу этой идеи.

В 1968 г. В. И. Горлов впервые обнаружил в шунгитовых породах микрофоссилии. Изучив его коллекцию в 1970 г., А. Г. Вологдин подтвердил присутствие в препаратах микроскопической биоты, которая определена им как цианеи [69]. Недавно В. И. Горлов и П. В. Медведев описали целый ряд новых формальных таксонов микрофоссилий как сферической, так и неправильной формы. Первые, как они считают, напоминают хроококковые, а вторые «могут быть обрывками талломов цианофитов» [91, с. 103]. Применяв новую методику обработки пород и выделения из них микрофоссилий, А. С. Лопухин обнаружил в шунгитах в массовых количествах микрофоссилии, выделенные им в ранге нового семейства *Меппегіасеае*.³ Меннерии представляют собою сфероидальные оболочки размером 18—40 мкм, светло-серого цвета, с зернистой (мелкобугорчатой) поверхностью. Их важное отличие от акритархов — малый удельный вес, близкий к единице. «Можно предположить, что именно эти микроскопические протоводоросли послужили исходным материалом для накопления ОВ и образования пород, именуемых «шунгитами» [239, с. 280]. К сожалению, А. С. Лопухин не указывает, как соотносятся меннерии с цианеями (?), описанными А. Г. Вологдиным. Но все же представляется,

³ Впервые эти микрофоссилии были найдены А. С. Лопухиным в 1960 г. в отложениях венда и кембрия Среднего Тянь-Шаня, но вначале не рассматривались им в качестве нового таксона.

что обилие микробиоты в шунгитовых породах служит указанием на биогенную природу шунгитового углерода. В пользу этого свидетельствуют и седиментологические, и геохимические данные (легкий изотопный состав $C_{орг}$ и др.).

Несмотря на это, в последние годы группа карельских ученых выступила с концепцией эндогенной природы шунгита. Исходным пунктом для них послужила упомянутая выше корреляция «углерод-силикаты» в шунгитовых породах кремнистого типа, которые считаются хемогенными. Принимая, что мерой количества хемогенных силикатов является содержание в кремнистых шунгитовых породах Al_2O_3 , они утверждают, что величина модуля Al_2O_3/C сохраняется постоянной во всем диапазоне содержаний шунгита независимо от изменения содержаний кварца в пределах от 0 до 95 % и составляет менее 0.15 [89, с. 82]. Заметим, что даже по приведенным Ю. К. Калинин и Л. П. Галдобинной данным видно, что величина модуля Al_2O_3/C изменяется от 0.05 до 0.15, т. е. в три раза [89, с. 83]. Трудно говорить поэтому о постоянстве данной величины. Затем отметим, что при соизмеримых содержаниях кварца и шунгита первый является разбавителем для второго; чем больше в породе кварца, тем меньше и шунгита, и силикатов. Поэтому между углеродом и силикатами может появиться *ложная*, наведенная корреляция, обусловленная просто закрытым характером системы процентных величин [336, с. 213].

Другие «обоснования» эндогенной природы шунгита выглядят еще менее серьезно. В частности, постулируют образование в недрах неведомых «органосиликатных комплексов определенного состава, алюмосиликатная компонента в которых составляла 10—15 %» [74, с. 80]. Утверждают, что эта гипотетическая углеродисто-силикатная жидкость имела вязкую магнеподобную консистенцию и формировала интрузии наподобие лакколитов. При этом совершенно произвольно трактуют геохимические данные (напр., содержания Hg) и данные изотопного состава углерода [74, с. 80—81].

НЕОПРОТОЗОЙ (БАЙКАЛИЙ) (1900—1000 МЛН. ЛЕТ)

Неопротозойскую (байкальскую) группу Л. И. Салоп [298] разделяет на четыре части: нижнюю (акитканскую, 1900—1600 млн. лет), среднюю (нижнерифейскую, 1600—1350 млн. лет), верхнюю (среднерифейскую, 1350—1200 млн. лет) и терминальную (верхнерифейскую, 1200—1000 млн. лет). Таким образом, стратиграфический объем неопротозоя понимается им шире, чем объем рифея: неопротозой = акитканий + рифей.

Отложения нижнего неопротозоя—акиткания представлены мощными тафрогенными сериями с обилием грубых обломочных пород и кислых эффузивов. Черные сланцы местами известны в верхах акиткания, представленных прибрежно-морскими отложениями,— таковы майтюбенская серия в горах Улутау

(Казахстан) и верхи серии Франсвиль в Габоне, Северо-Западная Африка, где описаны марганценозные и ураноносные черные сланцы¹ [269, с. 173; 475].

В пределах Киргизско-Терской зоны Северного Тянь-Шаня Т. Джумалиев [269, с. 124] выделяет комплекс высокоуглеродистых терригенно-карбонатных формаций авлакогенов, ассоциирующих с трахибазальт-базальтовой магматической формацией: сарыбулакская серия, приторская, кызылойская, ачикташская, каиндинская свиты.

На Енисейском кряже развита тейская серия. Черные сланцы известны здесь в средней части панимбинской, в верхах сухохребтинской и в пенченгинской свитах [147, 150, 255]. Тейскую серию считают нижнерифейской; может быть, она акитканская. В отличие от более древних в неопротозое пока не выделено специфических литостратиграфических комплексов. При бедности толщ органическими остатками, имеющими стратиграфическое значение, огромном развитии мелководных терригенных отложений, достигающих большой мощности, это крайне затрудняет стратиграфическое расчленение и корреляцию неопротерозойских, в частности рифейских, толщ.² В стратотипическом разрезе рифея Южного Урала выделяют нижний рифей — бурзяний, средний рифей — юрматиний и верхний рифей — каратавий. **Несмотря на все неясности и спорные проблемы в стратиграфии, можно уверенно считать, что черные сланцы более всего характерны для среднего рифея — юрматиния.**

В стратотипической местности Южного Урала целый ряд черносланцевых толщ описан А. В. Масловым. Однако, судя по приводимым цифрам содержания $C_{орг}$ [91, с. 19—20], это нормальные осадочные породы, и лишь иногда их можно квалифицировать как низкоуглеродистые черные сланцы. Например, для саткинского уровня в бурзянии указывают содержания $C_{орг}$ 0.34—1.36 %, для бакальского внизу 0.4 и вверху 0.26—0.52 %. По-видимому, только зигазино-комаровскую свиту юрматиния можно более или менее уверенно отнести к низкоуглеродистым черным сланцам [91, 98, 161]. Однако на Восточном склоне Южного и Среднего Урала известно несколько метаморфических комплексов с довольно мощными черносланцевыми толщами, в составе которых есть даже кахитолиты. В этих породах повышены концентрации ванадия и фосфора [244]. Может быть, эти метаморфические комплексы (макситовский, сайтовский, суваннякский), которые в последнее время причисляют к офиолитовым [173], представляют

¹ Именно к этой толще приурочено знаменитое урановое месторождение Окло, где в результате природной ядерной реакции произошло «выгорание» изотопов ^{235}U — «феномен Окло». Не последнюю роль в «феномене Окло» могло сыграть присутствие во вмещающих толщах графита — природного замедлителя нейтронов.

² Показательным примером является стратиграфия Тимана, в отношении которой десятилетиями идут бесконечные споры о сопоставлении рифейских толщ Западной и Восточной структурных зон [96, 261].

собою геосинклинальные формации юрматиния. Не ясен возраст графитистых силицитов Мугоджар, которые считают метаморфизованными фтанитами [337, с. 46].

Отнесение мощных толщ рифея Тимана к «черносланцевым формациям», как это делает, например, В. Г. Гецен [91, с. 40], представляется сомнительным. В большинстве своем эти терригенные толщи несут лишь окологларковые содержания $C_{орг}$ и лишь в паунской свите верхнего (?) рифея достоверно известны настоящие черные сланцы.

На Енисейском кряже черные сланцы известны в сухопитской серии, отвечающей бурзянию, но особенно — в тунгусикской серии, отвечающей юрматинию. Изучению их посвящено большое количество работ, в основном сибирских литологов с особым упором на проблемы геохимии и рудогенеза в связи с черными сланцами [12, с. 122; 87, 91, 92, 110, 111, 113, 150; 192, с. 80; 256; 269, с. 11]. Наиболее известной черносланцевой толщей Енисейского кряжа является шунтарская свита, в которой встречаются даже кахитолиты [213].

К северу от Байкала на Патомском нагорье широко развиты отложения парастратотипа рифея — патомской серии. Балаганнахская подсерия отвечает бурзянию, кадаликанская — юрматинию и каратавию [298, с. 218—219]. В пределах последней имеется ряд свит с низкоуглеродистыми черными сланцами: джемкуканская, валюхтинская, хомолхинская [269, с. 238; 254]. На этой территории развития байкалитид находится также крупная субмеридиональная трогообразная впадина — Олоkitский синклиниорий. Он вытянут с ЮЗ на СВ более чем на 200 км при ширине 20—30 км и заполнен вулканогенно-осадочными рифейскими толщами мощностью до 12 км. Низкоуглеродистые черные сланцы описаны (снизу вверх) в абчадской и ондокской свитах. Последняя является рудовмещающей для Холоднинского полиметаллического месторождения, в ее рудоносных горизонтах содержание $C_{орг}$ резко повышено и достигает 9 % [8; 192, с. 83; 270, с. 51].

На территории Восточного Саяна развита жайминская свита, в которой черные сланцы с содержанием $C_{орг}$ до 12 % сосредоточены в верхней сланцево-граувакковой подсвите [137]. Возраст свиты не ясен; вполне вероятно, что это средний рифей — юрматиний.

На Сибирской платформе самой древней черносланцевой толщей рифея является устьильинская свита (бурзяний), развитая на СЗ склоне Анабарского массива. В ее верхней пачке мощностью 16 м содержания $C_{орг}$ достигают 6.6 % [14, 238, 269]. На севере платформы известна среднерифейская нелегерская свита, в породах которой отмечали до 5.9 % $C_{орг}$ [192]. Этот же среднерифейский уровень накопления ОВ хорошо прослеживается в Туруханском районе, где развита нижнетунгусская (или буровая) свита, в которой содержания $C_{орг}$ достигают 8 % [14, 243]. На востоке Сибирской платформы этому уровню отвечает малгинская свита, в которой наиболее углеродиста верхняя пачка мощностью 14—

20 м. Содержания $C_{\text{орг}}$ здесь могут превышать 10 %, средневзвешенные — 4.2 % [12, 81, 118].

В Средней Азии черные сланцы изучали в среднерифейских карбонатных толщах Джунгарского Алатау, где количество $C_{\text{орг}}$ доходит до 16.6 % [74]; известны также низкоуглеродистые метаморфические «ягнобские сланцы» (до 2.6 % $C_{\text{орг}}$) [179]. Мощные черносланцевые толщи описаны на территории Северного и отчасти Среднего Тянь-Шаня [269].

Концентрация $C_{\text{орг}}$ в этих ритмичных толщах достигает максимума (25—30 %) при накоплении смешанных терригенно-карбонатных осадков, убывая в сторону как терригенных, так и карбонатных. Характерной особенностью этих формаций являются накопления $C_{\text{орг}}$ в обломочных породах. В фанерозойских отложениях такие накопления тоже не редкость (например, флиш и моласса ряда районов), но ОВ представлено в них только терригенным растительным детритом. Однако в докембрии на континентах не было растительности, ОВ в обломочных отложениях могло быть только аквагенным. Каким же образом могла происходить **концентрация** этого ОВ на фоне терригенной седиментации?

По-видимому, для этого было необходимо два условия: а) пониженная в 2—3 раза по сравнению с фанерозоем скорость накопления терригенных толщ [298]; б) высокая величина биопродукции при почти полном отсутствии консументов и редуцентов ОВ [112] и как следствие — при сильном разомкнутом биологическом цикле углерода. Этому могли способствовать и пресноводные обстановки накопления углеродистых толщ, соответственно — ослабление диагенетического расхода ОВ в процессе бактериальной сульфат-редукции.

Большое внимание геологов привлекают рудоносные черные сланцы Центральных Кызылкумов (Западный Узбекистан), где они известны в отложениях ауминзинской и тасказганской свит.

Нижняя часть ауминзинской свиты мощностью 1400 м сложена в основном амфиболитами и амфиболовыми сланцами, а верхняя — слюдисто-кварцевыми, слюдистыми сланцами с прослоями кварцитов и доломитов. Породы метаморфизованы в амфиболитовой фации. В верхней части в сланцах отмечены пачки кремнистых черных сланцев с геохимическими аномалиями Mn, Cu, Zn, V, Ba, Sr. По оценке В. Ф. Савельева [297], среднее содержание $C_{\text{орг}}$ в ауминзинских черных сланцах — около 3 %.

В горах Ауминзатау на слюдисто-кварцевых сланцах ауминзинской свиты согласно лежит черносланцевая толща тасказганской свиты (500—600 м), в своей нижней части сложенная преимущественно углеродистыми микрокварцитами со значительным участием черных известняков и доломитов. Вверх по разрезу количество черных сланцев в свите убывает. В нижней и средней ее частях много также согласных тел амфиболитов, амфиболовых сланцев и других амфибол-, хлорит- и эпидотсодержащих пород. Это, по всей вероятности, метаморфизованные базиты и основные туфы, а ассоциирующие с ними кварц-биотит-полевошпатовые

породы — кислые эффузивы. Эти породы характеризуются обильной сульфидной вкрапленностью (пирротин, пирит, халькопирит). Преобладающие черные сланцы («углеродистые микрокварциты»), по-видимому, являются метаморфизованными фтанитами. Они характеризуются мощными геохимическими аномалиями по Р (до 20 %), Мп (до 16 %), Си (до 1.4 %), Ва (в среднем 0.31 %), входящими соответственно в апатит, родонит, халькопирит и барит. Накопление в черных сланцах бария подчеркивается наличием стратиформных баритовых тонкозернистых руд — от тонких прожилков, перемежающихся с осветленными микрокварцитами, до рудных тел мощностью 0.5—0.7 м протяженностью первые сотни метров. В этих баритах значительны примеси Zn ($>1\%$), Cd (0.1 %), Pb (0.03 %), Bi (0.01 %), As (0.03 %). Считают, что тасказганская черносланцевая свита — типичное геосинклинальное образование с подводным вулканизмом, субсинхронным седиментации [269].

В связи с интересом к рудоносности кызылкумских черных сланцев изучение их состава далеко опередило выяснение их геологической позиции: возраст этих толщ все еще не ясен. Большинство исследователей относит их к рифею, но амфиболитовая фация метаморфизма дает основания считать их и более древними. Изучению геохимии и рудогенеза кызылкумских сланцев посвящен целый ряд работ [94, 197, 269, 339]. Особенно много для познания минералогии и геохимии черных сланцев сделано В. Ф. Савельевым [296, 297]. В этом же регионе известны более молодые отложения бесапанской свиты с прослоями низкоуглеродистых сульфидоносных черных сланцев. Бесапанскую свиту обычно относят к палеозою, но не исключено, что она также рифейская или вендская [270].

Из других рифейских черносланцевых толщ на территории СССР отметим паунскую свиту на Тимане (возможно, юрматиний) и низкоуглеродистые черные сланцы верхнего рифея на Кольском полуострове и о-ве Кильдин [269].

За рубежом рифейские черные сланцы описаны в отложениях синия Восточного Китая, где с ними связаны накопления марганца [481], и в свите Нонсач, шт. Мичиган, США, где низкоуглеродистые черные сланцы обогащены сульфидами меди и самородной Си (месторождение Уайт Пайн [516, 572]).

В Северо-Восточной Австралии серебро-полиметаллическое месторождение Маунт-Айза приурочено к черным сланцам свиты Уркуарт. Возраст их 1.5 млрд. лет, т. е. это средний рифей—юрматиний [516; 298, с. 223]. В Новом Южном Уэльсе нижнерифейские (?) черные сланцы комплекса Виллиама известны на крупнейшем серебро-полиметаллическом месторождении Брокен Хилл [516].

Вероятно, к рифею следует относить интенсивно пиритизированные черные сланцы (до 5.2 % $C_{орг}$ и 16.6 % $S_{пир}$), заключающие пластовую залежь вкрапленных пиритовых руд мощностью 0.78 м в шт. Бихар на востоке Индии [531].

Серия работ, в том числе монография словацких ученых В. Цамбела, М. Хуна, Й. Яркового и др., посвящена черным сланцам Малых Карпат в Пезинок-Перникском рудном регионе [429, 494 и др.]. Однако возраст рудоносных толщ не ясен. Здесь присутствуют как заведомо палеозойские (комплекс Хармония), так и метаморфизованные, по-видимому рифей-вендские черные сланцы [139, 229].

В табл. 18 и 19 приведены составы черных сланцев тейской серии Енисейского края. Типовыми породами для суохребтинской и пенченгинской свит являются сиаллиты (2,6) и гидролизаты (7), по составу близкие. В первой свите есть и более глиноземистые гидролизаты — хлоритоидные филлиты (3). Очевидно, что в составе исходных осадков были продукты размыва кор выветривания. Преобладают сиаллиты и в составе панимбинской свиты (табл. 19, 6); однако здесь заметен вклад магнезиальных пород — псевдосиаллитов и псевдогидролизатов (7, 8), есть даже кахитолиты (аспидный сланец, 1). Основа его и других относительно более углеродистых пород — силитовая.

В табл. 20 даны составы низкоуглеродистых черных сланцев стратотипического разреза Южного Урала. Примечательно присутствие алкалитов в бурзании (1, 2) и явно петрогенных сили-

Таблица 18

Химический состав нижнерифейских черных сланцев тейской серии Енисейского края (суохребтинская и пенченгинская свиты)

Компоненты	Силиты	Сиаллиты	Гидролизаты	Титанистый псевдогидролизат	Сульфидный силит	Сиаллиты	Гидролизаты
	1	2	3	4	5	6	7
SiO ₂	90.68	61.64	53.61	45.12	61.10	59.57	55.61
TiO ₂	0.12	1.01	1.08	2.53	0.76	1.02	1.11
Al ₂ O ₃	1.70	17.76	28.28	15.91	10.14	19.59	21.36
Fe ₂ O ₃	—	2.07	1.88	3.04	10.83	3.41	3.32
FeO	1.40	4.04	5.59	12.43		5.15	6.82
MnO	0.03	0.05	0.11	0.11	0.10	0.05	0.07
MgO	1.83	2.49	0.61	8.64	2.70	1.68	1.71
CaO	0.75	1.25	0.56	1.61	0.75	0.25	0.24
Na ₂ O	0.04	0.89	1.37	1.52	0.26	1.35	1.07
K ₂ O	0.89	4.18	1.97	3.46	2.14	3.15	3.17
П. п. п.	2.02	4.07	4.74	5.70	9.88	4.63	5.04
CO ₂		(0.24)	(1.41)		(0.44)	(0.49)	(0.57)
P ₂ O ₅	0.05	0.15	0.12	0.33	0.43	0.19	0.20
S					(12.93)		
SO ₃		0.49	Сл.			Сл.	Сл.
С _{орг}					(2.37)		
Сумма	99.51	100.09	99.92	100.40	99.09	100.04	99.72

Примечание. Свита Сухого хребта (хр. Карпинского): 1 — кварц-серицит-графитистые сланцы, $n=2$; 2 — черные графит-кремнистые сланцы, $n=5$; 3 — черные хлоритоидные филлиты, $n=2$; 4 — биотит-хлоритовый графитистый сланец. Пенченгинская свита: 5 — черный притизированный биотит-серицитовый сланец; 6 — черные аргиллиты, $n=9$; 7 — то же, $n=18$. Использованы анализы Е. Ф. Зацепиной [147], В. А. Злобина, В. С. Пархоменко [12], В. Г. Петрова [255].

Химический состав нижнерифейских черных сланцев тейской серии Енисейского кряжа (панямбинская свита)

Компоненты	Кахитолит	Углеродистые силиты	Сульфидный углеродистый силит	Мио-силиты	Псевдо-силиты	Сиаллиты	Псевдо-сиаллит	Псевдо-гидролизат
	1	2	3	4	5	6	7	8
SiO ₂	70.12	69.17	62.56	69.40	71.32	60.44	57.04	48.82
TiO ₂	0.59	0.70	0.86	0.63	0.08	0.89	0.74	0.84
Al ₂ O ₃	9.79	12.41	11.25	12.87	10.64	19.72	15.63	17.56
Fe ₂ O ₃		1.06		0.50	1.15	3.72	0.89	5.78
FeO	2.13	3.14	6.54	2.64	2.31	3.10	4.96	12.35
MnO	0.01	0.05	0.04	0.03	0.08	0.02	0.06	0.06
MgO	1.00	1.35	1.60	1.82	3.34	1.49	6.78	4.63
CaO	0.33	0.92	0.61	1.54	2.53	0.42	1.54	0.49
Na ₂ O	0.17	0.35	0.52	0.45	0.93	0.83	1.87	0.20
K ₂ O	2.71	3.09	2.81	3.03	1.70	3.80	4.66	1.18
П. п. п.	12.3	7.64	11.48	3.57	4.18	5.45	3.71	7.72
CO ₂	(0.55)	(0.67)	(0.22)	(0.55)	(0.41)	(0.22)	(0.11)	(0.39)
P ₂ O ₅	0.20	0.25	0.35		0.34	0.13	0.08	0.49
S	(0.18)	(1.99)	(10.20)			(0.13)		
SO ₃				1.86	0.87		1.20	0.06
С _{орг}	(10.73)	(4.05)	(4.70)	(3.3)		(0.97)		
Сумма	99.35	100.13	98.62	98.34	99.47	100.01	99.16	100.18

Примечание. 1 — аспидный черный серицит-биотитовый сланец; 2 — черные биотит-серицитовые сланцы с пиритом, $n=2$; 3 — черный пиритизированный биотит-серицитовый сланец; 4 — углеродистые сланцы, $n=2$; 5 — черные углеродистые алевролиты, $n=2$; 6 — черные филлиты, $n=8$; 7 — черный углеродистый филлит; 8 — черный филлит. Использованы анализы В. А. Злобина [150], В. А. Злобина, В. С. Пархоменко [12], В. Г. Петрова [255].

тов — в юрматинии (5). В отличие от последних кремнистые породы проблематичного возраста с Ишимской Луки (6, 7) — несомненно аквагенные.

В табл. 21 сведены сильно усредненные нами данные десятков анализов (В. П. Парначев, А. Н. Раевский) кремнистых толщ саитовского комплекса Южного Урала. Самыми характерными являются силиты (1, 8) и углеродистые силиты — «графитистые кварциты» (2, 5, 9). Отличительной особенностью является массовое развитие высокоуглеродистых пород, обогащенных апатитом — фосфатных кахитолитов (3, 7), представляющих собою, скорее всего, метаморфизованные кремнистые фосфориты. Может быть, их следует сопоставлять с уникальными высокоуглеродистыми фосфоритами нагорья Сангилен в Туве (табл. 27). К сожалению, возраст и тех, и других достоверно не установлен.

Хотя представление о среднерифейском возрасте саитовского комплекса выглядит логичным, оно как будто противоречит новым идеям, выдвинутым уральскими геологами А. А. Прониным, А. А. Алексеевым, Д. С. Штейнбергом, В. П. Парначевым и в особенности С. Н. Ивановым. Суть их в том, что на Урале в рифее не было геосинклинали; байкальскую складчатость свя-

Химический состав черных сланцев бурзяния, юрматиния и венда Южного Урала, рифея-венда (?) Ишимской Луки

Компоненты	Алкалиты		Сиаллиты	Псевдо- сиаллиты	Фосфатный углеродистый эвсилит	Углеродистые сиаллиты		Эвсилиты	Гипосилит	Углеродистый карбонатный сиаллит
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
SiO ₂	53.41	52.54	62.15	56.44	82.56	62.99	63.85	96.90	82.40	41.20
TiO ₂	0.94	1.00	0.88	0.61	0.29	1.13	0.70	0.04	0.45	1.25
Al ₂ O ₃	21.18	22.68	15.41	12.38	4.51	19.68	17.45	0.40	8.25	8.30
Fe ₂ O ₃	3.44	5.45	5.01	4.72	0.62	2.85	0.17	2.00	8.38	
FeO	2.00	1.69	1.61	(2.23)	0.43	1.98	1.22	0.30	0.31	0.20
MnO	(0.02)	Сл.	Сл.	0.03	—	—	Сл.	Сл.	0.01	
MgO	4.70	2.80	3.15	5.75	0.10	0.40	1.54	0.15	1.00	1.50
CaO	0.76	0.93	1.46	6.20	4.36	0.19	0.89	0.52	0.40	15.69
Na ₂ O	0.54	2.31	0.72	0.90	0.06	0.33	1.42	0.04	0.11	0.10
K ₂ O	7.84	5.87	4.23	2.56	1.20	4.60	2.66	0.08	2.20	2.20
H ₂ O	(0.49)	(0.63)	(0.55)	(0.22)						
Н. п. п.	4.73	4.75	5.19	9.40	2.13	7.85	6.96	0.90	2.75	20.60
CO ₂					(0.16)	(0.27)				
P ₂ O ₅	0.12	0.08	0.11	0.22	3.50	0.004	0.02	0.05	0.10	0.25
S					(0.59)	(0.97)		(0.10)	(0.04)	(0.01)
C _{орг}					(1.60)	(4.08)		(0.5)	(0.85)	(5.8)
Сумма	99.66	100.10	99.92	99.21	99.76	99.15	99.56	99.55	99.97	99.68

Примечание. Большезерская свита: 1 — черные и темно-серые углито-глинистые сланцы, $n=5$. Юшинская свита: 2 — углито-глинистые сланцы, $n=2$; 3 — то же, $n=2$; 4 — то же, $n=3$. Зигальгинская свита: 5 — черный слюдяный кварцит; 6 — пиритизированный аспидный сланец. Бутонская свита: 7 — углито-глинистый сланец. Река Ишим: 8 — кремнисто-глинистый сланец; 9 — углито-кремнистые сланцы, $n=2$; 10 — то же. Использованы анализы Б. Д. Аблизина и др. [3], И. С. Боровской и др. [45], Э. З. Гареева, 1983 г., В. А. Злобина, В. С. Пархоменко [12], Г. Е. Ордынец [240]. Согласно Л. И. Салопу [298, с. 279], бутонская свита относится не к венду, а к более древним отложениям элипротозоя.

Таблица 21

Химический состав черных сланцев трех толщ саитовского комплекса Южного Урала: аракульской, саитовской, игишской

Компо- ненты	Эвситы	Углеро- дистые эвситы	Фосфат- ный кахи- толит	Сидиты	Углеро- дистые сидиты	Кахито- литы	Фосфат- ные кахи- толиты	Сидиты	Углеро- дистые сидиты	Фосфатные углеродистые сидиты	Щелочные сидиты
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
SiO ₂	84.84	87.13	63.83	81.62	82.49	80.11	50.18	83.02	80.21	67.83	62.03
TiO ₂	0.09	0.16	0.18	0.21	0.21	0.04	0.20	0.22	0.23	0.37	0.71
Al ₂ O ₃	3.05	2.96	3.78	4.92	4.40	0.94	3.17	4.90	5.11	7.10	16.28
Fe ₂ O ₃	0.95	0.42	2.85	0.76	1.01	4.71		0.44	0.87	1.23	0.92
FeO	2.59	1.64	1.09	2.32	1.11		1.76	2.41	1.83	2.13	6.12
MnO	0.02	0.02	0.07	0.09	0.05	0.04	0.06	0.09	0.05	0.06	0.12
MgO	0.25	0.38	0.66	1.09	0.70	0.21	0.69	1.16	1.07	1.48	2.60
CaO	2.92	1.10	8.89	2.50	2.13	0.74	14.36	1.98	2.20	6.12	2.13
Na ₂ O	0.23	0.34	0.13	0.24	0.21	0.15	0.27	0.57	0.44	0.48	1.83
K ₂ O	0.79	0.77	1.38	1.32	1.10	0.24	0.70	1.15	1.21	2.16	3.57
H ₂ O	0.34	(0.28)		(0.61)	(0.27)			(0.64)	(0.29)		(0.45)
П. п. п.	2.64	3.51	10.06	2.76	4.85	10.05	17.17	2.72	5.10	6.96	3.03
CO ₂		(0.06)			(0.64)		(0.48)	(0.54)	(0.49)	(0.88)	
P ₂ O ₅	0.47	0.62	6.87	1.22	1.01	0.59	10.04	0.69	1.06	3.50	0.28
S		(0.15)		(0.08)	(0.10)	(<0.05)	(0.57)	(0.46)	(0.42)	(0.75)	
Сумма	99.18	99.05	99.79	99.05	99.27	97.84	98.60	99.35	99.38	99.42	99.62

Примечание. Аракульская толща: 1 - углеродистые кварциты, $n=3$; 2 - углеродистые (графитистые) кварциты, $n=13$, $V_2O_5=0.09\%$. Саитовская толща: 3 - фосфорит; 4 - слюдяные углеродистые кварциты, $n=8$; 5 - слюдяные углеродистые (графитистые) кварциты и кварцито-сланцы, $n=20$. Игишская толща: 6 - углеродистые кварциты, $n=2$, $V_2O_5=0.015\%$. 7 - углеродистые кварциты и графитистые фосфориты, $n=11$; 8 - слюдяные углеродистые кварциты, $n=30$, $F=0.16$, $V_2O_5=0.03\%$; 9 - углеродистые и слюдяно-углеродистые кварциты, графитистые кварцито-сланцы, $n=30$, $F=0.03$, $V_2O_5=0.05\%$; 10 - то же, $n=4$; 11 - слюдяные углеродистые кварциты, $n=6$. Использованы анализы В. И. Паричева и др. [244], А. Н. Раевского (1985 г.).

зывают не с завершающим геосинклинальным орогенезом, а с процессами автономной активизации эпикарельской платформы. Но тогда «не должно быть» и рифейских геосинклинальных осадочных формаций, каковой несомненно является толща ванадиеносных метафтанитов с фосфором и марганцем («гондиты» — магнетит-спессартиновые кварциты на западном берегу оз. Иткуль). Выходит, что почти несомненно доордовикские саитовские черные сланцы не рифейские? Тогда они вендские или венд-кембрийские. Эта идея привлекательна: ведь тогда они оказываются в составе грандиозного Урало-Монгольского венд-кембрийского пояса ванадиеносных фтанитов (см. ниже).

В этой связи заметим, что в доуралидах Полярного Урала (ЮЗ края Енганэ-Пэ) сначала К. Г. Войновский-Кригер, а затем при геологической съемке 1966 г. М. А. Маслов описали черносланцевую карбонатно-кремнистую толщу; последний нашел в сланцах остатки радиолярий (?!), определенные впоследствии С. К. Садрисламовым как кембрийские! Это определение было встречено с недоверием и вскоре прочно забыто. Но в 1986 г. мы с В. В. Терешко обнаружили в карбонатах данной толщи характерные накопления Sr, достигающие 0.20—0.26 %. Этот древний *стронциевый геохимический горизонт* прослежен нами во всем регионе СВ европейской части СССР (Тиман, Пай-Хой, Полярный и Приполярный Урал), в верхах разреза рифея. Итак, существование на Урале верхнерифейских (?) геосинклинальных черных сланцев полностью исключить пока нельзя.

В табл. 22 приведены составы низкоуглеродистых черных сланцев Енисейского края. Типовыми являются сиаллиты (6). Любопытно присутствие силитов (1—3), квалифицируемых как «кварциты» и «сланцы». Видимо, как и на Урале, это терригенные породы — метаморфизованные кварцевые песчаники и алевролиты. Кахитолит устьильинской свиты Прианабарья (9) имеет сиаллитовую основу. Особенно характерны черные сланцы для юрматиния Енисейского края (табл. 23). Основа кахитолитов (1, 3) сиаллитовая, иногда с существенной примесью карбонатов. Повышенные содержания K_2O (6) отражают обилие гидрослюд.

Анализы черных сланцев юрматиния Патомского нагорья (табл. 24) показывают также преобладание сиаллитов. Силиты (1, 6) представляют собою, скорее всего, апо-алевролиты. Отмечаются мощные накопления серы, обязанные отчасти сингенетичной, отчасти наложенной пиритизации.

Весьма разнообразны составы черных сланцев жайминской свиты Восточного Саяна (табл. 25). Типовыми породами являются сиаллиты, в той или иной мере карбонатные (8, 9), но кроме них есть и силиты (6), и карбонатные породы (4, 5), а также породы с повышенной магнезиальностью (7, 8) и щелочностью (3). Кахитолиты (1, 2) имеют силитовую основу, иногда они марганцевистые (2). Все это показывает, что в составе жайминской свиты помимо нормально-осадочных имеется немало и вулканогенно-осадочных пород — туфов и туффитов основного и щелочного состава.

Таблица 22

Химический состав нижнерифейских черных сланцев сухопитской серии Енисейского края

Компоненты	Углеродистые эвсилиты	Углеродистый миосилит	Сульфидный миосилит	Сиаллит	Щелочной сиаллит	Сиаллиты	Углеродистые сиаллиты	Углеродистый карбонатный сиаллит	Кахитолит
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
SiO ₂	86.97	77.00	66.61	68.71	63.50	63.77	59.28	43.17	40.12
TiO ₂	0.34	0.70	0.70	0.84	1.09	0.85	0.77	0.56	0.62
Al ₂ O ₃	3.50	11.70	13.38	16.00	16.77	16.34	14.00	9.21	12.20
Fe ₂ O ₃	0.93					1.45	6.23	2.17	4.22
FeO	2.21	3.21	6.01	4.02	5.76	5.44	2.34	2.53	1.70
MnO	0.33	0.02	0.04	—	0.10	0.06	0.04	0.09	0.08
MgO	0.27	0.30	1.60	1.20	2.00	2.19	2.63	3.05	3.87
CaO	0.90	0.20	0.33	0.20	0.47	0.90	0.56	18.63	2.64
Na ₂ O	0.13	0.14	0.27	0.16	0.32	1.28	1.06	0.24	0.17
K ₂ O	0.81	2.36	3.78	4.21	4.74	3.10	3.72	3.20	0.12
П. п. п.	3.25	3.96	1.27	4.15	4.73	4.03	9.10	16.60	34.65
CO ₂		—	1.16	0.16	0.77	(1.09)	(0.39)	(12.74)	
P ₂ O ₅	0.12		0.15	0.09		0.19	0.31	0.14	0.10
S		—	5.39	0.04	1.57				0.02
SO ₃	0.09					0.30	0.05	0.08	
C _{орг}		(2.03)	1.27	0.82	0.73				
Сумма	99.85	99.59	99.94			99.90	100.09	99.67	100.50

Примечание. Кординская свита: 1 — углеродистые кварциты, $n=2$; 2 — черный биотитсодержащий сланец; 3 — черный сланец; 4 — то же; 5 — то же. Удурейская свита: 6 — черные углеродистые филлиты, $n=4$. Стрельногорская свита: 7 — черные углеродистые аргиллиты, $n=2$; 8 — черный углеродистый мергель. Устьильинская свита: 9 — углеродистый аргиллит. Использованы анализы В. А. Злобина, В. С. Пархоменко [12], В. Г. Петрова [255] и др. [257].

Химический состав среднерифейских черных сланцев потоскуйской, шунтарской и киргитейской свит Енисейского края

Компо- ненты	Кахитолит	Сиаллиты	Кахитолиты	Углеродистые сиаллиты	Карбонатный углеродистый сиаллит	Щелочные сиаллиты
	1	2	3	4	5	6
SiO ₂	61.85	60.18	52.22	56.04	44.97	63.93
TiO ₂	1.14	0.98	0.76	0.82	0.64	0.97
Al ₂ O ₃	17.50	19.43	13.99	15.23	12.25	19.15
Fe ₂ O ₃	1.06	2.82	3.04	2.74	4.80	2.11
FeO	0.72	5.62	0.94	1.21	0.76	1.95
MnO	—	0.08	0.11	0.14	0.08	0.05
MgO	0.51	1.78	1.47	1.69	1.11	1.01
CaO	0.59	0.19	8.95	7.09	12.81	0.28
Na ₂ O	0.68	0.33	0.66	0.68	0.55	0.23
K ₂ O	3.34	3.75	3.27	3.25	3.11	5.03
П. п. п.	12.02	3.96	12.81	10.43	16.36	4.08
CO ₂	(0.70)		(3.58)	(6.29)	(9.99)	
P ₂ O ₅	—	0.09	0.13	0.14	0.09	0.04
SO ₃	0.30	0.02	0.88	0.12	0.61	0.22
Сумма	99.71	99.23	99.23	99.58	98.14	99.05

Примечание. Потоскуйская свита: 1 — черный углеродистый филлит; 2 — темно-серые и черные аргиллиты, $n=3$. Шунтарская свита: 3 — черные углеродистые филлиты с пиритом, $n=2$; 4 — то же, $n=7$; 5 — черный углеродистый мергель. Киргитейская свита: 6 — черные аргиллиты, $n=2$. Использованы анализы В. Г. Петрова [255].

Таблица 24

Химический состав среднерифейских черных сланцев хомолхинской и джемкуканской свит Патомского нагорья

Компо- ненты	Углеро- дистый силит	Щелоч- ной сиаллит	Углеро- дистые сиаллиты	Углеродистые сульфидные сиаллиты	Углеродистый сульфи- додит	Углеро- дистый силит
	1	2	3	4	5	6
SiO ₂	65.78	62.93	55.70	51.56	55.37	66.96
TiO ₂	0.70	0.77	0.92	1.01	0.69	0.66
Al ₂ O ₃	12.30	13.14	18.49	18.28	10.41	13.83
Fe ₂ O ₃	3.03	5.51	2.02	4.48		
FeO	2.65	3.52	2.94	3.19	12.47	3.12
MnO	0.08	0.05	0.04	0.12	0.10	0.02
MgO	2.21	1.61	3.41	2.66	0.30	0.40
CaO	0.42	1.02	0.35	1.18	1.50	1.30
Na ₂ O	0.54	2.25	1.03	0.89	0.98	0.92
K ₂ O	2.71	3.40	3.74	3.65	2.12	2.60
H ₂ O		(0.05)				
П. п. п.	9.35	6.10	11.17	12.90	14.72	9.22
P ₂ O ₅	0.10	0.05	0.15	0.16	0.07	0.12
S		(0.10)	(1.36)	(6.68)	(22.30)	(0.56)
C _{орг}		(0.64)	(4.32)	(4.28)	(6.01)	(6.25)
Сумма	99.79	100.35	99.96	100.08	98.73	99.15

Примечание. Хомолхинская свита: 1 — углеродистый сланец с прожилково-вкрапленной минерализацией; 2 — углистый пелитонд; 3 — углеродистые сланцы с прожилково-вкрапленной минерализацией, $n=2$; 4 — то же, $n=2$. Джемкуканская свита: 5 — черный сланец притизированный биотитсодержащий; 6 — то же. Использованы анализы В. А. Злобина [150], В. А. Злобина, В. С. Пархоменко [12], М. П. Лобанова и др. [193].

Химический состав среднерифейских (?) черных сланцев жайминской свиты Восточного Саяна

Компоненты	Кахитолит	Марганцовистый кахитолит	Алкалит	Карбонатолиты	Углеродистые карбонатолиты	Силит	Псевдосилит	Углеродистые сиаллиты	Углеродистые карбонатные сиаллиты	Псевдогидролизат
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
SiO ₂	64.42	68.91	62.50	25.84	18.20	70.46	58.95	55.17	42.23	51.97
TiO ₂	0.73	0.64	0.59	0.50	0.17	0.86	1.54	1.23	0.86	1.88
Al ₂ O ₃	10.30	8.85	11.62	6.74	2.51	11.06	10.88	16.47	11.95	16.73
Fe ₂ O ₃	3.88	1.93	4.57	2.83	1.27	2.31	3.94	3.30	3.78	6.45
FeO	1.92	0.43	1.00	0.94	0.98	5.37	1.15	4.02	2.27	5.63
MnO		1.18	Сл.		0.05	0.12	0.13	0.05	0.08	0.16
MgO	1.35	1.48	1.17	1.67	6.36	2.12	9.84	3.02	2.01	7.18
CaO	0.25	1.12	1702	32.28	33.78	0.56	5.91	4.33	15.83	1.88
Na ₂ O	0.30	1.06	5.12	1.71	0.52	1.01	2.41	1.65	1.87	1.55
K ₂ O	2.76	2.16	7.98	1.23	1.34	1.81	1.15	2.22	1.99	0.05
П. п. н.	11.56	12.38	4.45	26.18	34.65	3.58	4.09	7.82	16.27	6.77
CO ₂			(1.32)		(30.52)			(4.14)	(13.27)	
P ₂ O ₅	0.20	0.13	0.12	0.16	0.09	0.18	0.13	0.17	0.20	0.20
SO ₃			0.32		0.08			0.65	0.55	
Сумма	97.67	100.27	100.46	100.08	100.00	99.44	100.12	100.10	99.89	100.45

П р и м е ч а н и е. 1 — углисто-кремнистый сланец; 2 — то же; 3 — черный углеродистый филлит; 4 — углисто-карбонатные сланцы, $n=3$; 5 — черные углеродистые доломитовые известняки, $n=5$; 6 — углисто-кремнисто-слюдистый сланец; 7 — углисто-кремнистый сланец; 8 — черные углеродистые филлиты и углисто-кремнисто-слюдистые сланцы, $n=10$; 9 — черные углеродистые филлиты и мергели, $n=4$; 10 — углисто-кремнистый сланец. Использованы анализы Л. В. Ждановой [137], В. Г. Петрова [255].

Составы «кварцитов» и «сланцев» ауминзинской и тасказганской свит Централъных Кызылкумов (табл. 26) позволяют считать эти породы первоначально фтанитами и глинисто-кремнистыми сланцами, но не терригенными. Примечательны накопления Ва — черта, характерная для палеозойских силицитов [392].

В табл. 27 сведены анализы черных сланцев Малого Хингана, Юго-Восточной Тувы и Восточного Китая. Для первых (1—3) характерна силитовая основа кахитолитов и углеродистых пород. Присутствие среди них щелочных разностей (2) позволяет думать, что это аквагенные кремнистые породы с наличием туфового материала, а не терригенные породы, богатые кварцем. Черные сланцы Восточного Китая представлены силитами (5, 7—10), в той или иной мере карбонатными, и весьма специфичными марганцевыми кахитолитами (6). Отсутствие в анализе щелочей не позволяет определить породу точнее.

Таблица 26

Химический состав рифейских (?) черных сланцев тасказганской и ауминзинской свит Централъных Кызылкумов

Компоненты	Силиты	Углеродистые эвсилиты	Углеродистые мносилиты	Углеродистые сналлиты
	1	2	3	4
SiO ₂	92.39	89.65	61.37	57.45
TiO ₂	Сл.	0.17	0.77	0.82
Al ₂ O ₃	1.30	3.30	13.08	14.64
Fe ₂ O ₃	0.61	2.18	2.19	1.41
FeO	0.99	0.05	3.56	6.07
MnO	0.02	Сл.	0.03	0.11
MgO	0.27	0.60	2.58	4.33
CaO	2.28	0.62	1.36	3.50
Na ₂ O	0.19	0.37	1.14	2.99
K ₂ O	0.15	0.73	2.33	1.33
H ₂ O		0.34		0.24
П. п. п.	0.84	2.42		6.19
CO ₂	(0.05)	(0.38)	0.13	(1.43)
P ₂ O ₅	0.05	0.07	0.13	0.24
S	(0.42)		2.06	
SO ₃	0.09	0.13	0.42	0.21
BaO	0.39		0.5	
C _{орг}	(1.68)		2.87	
Сумма	99.57	100.63		99.53

Примечание. Тасказганская свита: 1 — кварциты и кремнистые сланцы, $n=13$. Ауминзинская свита: 2 — кварциты, $n=4$; 3 — слюдистые сланцы, $n=20$; 4 — кристаллические сланцы и микросланцы, $n=12$.

Использованы анализы В. П. Лошинина, П. А. Чистякова [197], В. Ф. Савельева [296].

Таблица 27

Химический состав рифейских черных сланцев Малого Хингана, Юго-Восточной Тувы и Восточного Китая

Компо- ненты	Кахи- толиты	Щелочные кахи- толиты	Углеро- дистый миосилит	Фосфатные кахи- толиты	Кахи- толиты	Марганцо- вистый кахитолит	Углеро- дистые силиты	Сульфидный углеродистый силит	Карбонатный углеродис- тый силит	Марганцови- стый карбо- натный угле- родистый силит
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
SiO ₂	66.95	61.03	72.80	29.57	69.31	6.96	81.52	67.78	64.42	36.64
TiO ₂	0.40	0.76	0.75		0.75	0.56	0.39	0.64	0.50	1.27
Al ₂ O ₃	5.54	12.36	11.40	3.89	7.34	16.63	5.95	2.30	7.73	6.06
Fe ₂ O ₃	0.69	0.52	1.64	0.47	1.94	3.27	4.40	0.79	5.71	2.86
FeO	0.75	0.58	0.86	2.18						
MnO	0.06	0.05	—	Сл.	0.21	44.34	0.01	0.01	0.01	2.18
MgO	0.75	0.66	0.16	1.17	1.22	0.49	0.90	1.14	8.34	8.40
CaO	3.20	0.69	0.23	21.62	0.03	—	—	—	—	11.45
Na ₂ O	0.37	1.03	0.46	0.01						
K ₂ O	0.52	4.55	2.83	0.86						
H ₂ O				1.73	4.65	9.67	1.42	4.90	2.70	3.03
П. п. п.	20.77	17.84	8.25							
CO ₂	(.80)	(0.61)		0.33					14.00	17.80
P ₂ O ₅	0.08	0.05	—	14.84	0.01	0.05	0.007	—	0.01	0.03
S	(0.04)	(0.01)			0.10	0.16	0.11	3.18	0.22	0.11
C _{орг}	(18.75)	(15.71)	(6.71)	23.22	10.30	17.71	4.51	5.50	4.24	5.49
Сумма	100.08	100.12	99.38	100.24						

Примечание. Малый Хинган, союзенская свита: 1 — графитоносные сланцы, $n=3$; 2 — графитоносные слюдяные сланцы, $n=2$; 3 — графитоносный сланец. Юго-Восточная Тува, нагорье Сангилен: 4 — углеродистые фосфориты, $n=4$, $F=0.61\%$. Восточный Китай: 5 — черные сланцы, $n=4$; 6 — то же, $ВaO=1.91\%$; 7 — то же, $n=3$; 8 — то же, $ВaO=0.06\%$; 9, 10 — то же. Используются анализы И. С. Боровской и др. [45], В. А. Злобина [150], В. А. Злобина, В. С. Пархоменко [12], Хау Те-Фенга, Л.-Т. Йе [481].

ЭПИПРОТОЗОЙ (КАТАНГИЙ ИЛИ АДЕЛАДИЙ) (1000—650 МЛН. ЛЕТ)

В качестве самостоятельной эпипротозойская группа выделена Л. И. Салопом [298]; в других стратиграфических схемах ее отложения включают отчасти в верхний рифей, отчасти в нижний венд. Характерными для группы являются два глобальных уровня ледниковых отложений — тиллитов. Соответственно этому Л. И. Салоп выделяет в эпипротозое пять литостратиграфических (климатостратиграфических) комплексов: подледниковый (1000—850 млн. лет), нижний ледниковый (850—820 млн. лет), межледниковый (820—780 млн. лет), верхний ледниковый (780 млн. лет) и надледниковый (780—650 млн. лет).

На Среднем Урале к эпипротозою Л. И. Салоп отнес так называемый биарминский комплекс¹ в составе серий басегской, серебрянской и двух нижних свит сыльвицкой серии [298, с. 279]. Низкоуглеродистые, иногда фосфатоносные черные сланцы здесь известны в федотовской свите басегской серии (подледниковый комплекс), в бутонской свите серебрянской серии (межледниковый комплекс) и в переволокской свите сыльвицкой серии (надледниковый комплекс).

Как подчеркивает Л. И. Салоп [298, с. 286], «характерной особенностью нижних тиллитов эпипротозоя является частая ассоциация их с осадочными железорудными породами, состоящими из пластовых или линзовидных залежей обычно вблизи подошвы комплекса». В частности, такие отложения («спарагмитовая формация») описаны в Среднем Тянь-Шане. Замечательной чертой этих, в общем груботерригенных толщ является обилие ОВ — до 3.68 % $C_{орг}$ в разнородном матриксе тиллитоподобных конглобрекций и до 4, даже до 12.67 % — в аргиллитах. С углеродистыми породами непосредственно переслаиваются магнетитовые, гематитовые, силикатные и карбонатные железные руды, причем в первых содержания $C_{орг}$ достигают до 3.5 % [269].

На Патомском нагорье к эпипротозою относится миогеосинклинальная бодайбинская подсерия патомской серии; здесь в вачской свите есть низкоуглеродистые черные сланцы [298, с. 282].

В США (шт. Мериленд) возможно эпипротозойской является свита Кокисвилл серии Гленарм, перекрытая отложениями нижнего палеозоя.² Здесь в тонкослоистых известковых метаморфических сланцах содержится до 23 % графита [432].

ВЕНД (ЭОКЕМБРИЙ) (650—570 МЛН. ЛЕТ)

Л. И. Салоп [298, с. 301] в состав венда включает только валдайскую серию стратотипа Русской плиты, указывая, что она образует самостоятельный структурный ярус и подчеркивая, что

¹ По названию древнего государства Пермь Великая — Биармия.

² Сопоставление этой толщи с карелидами Финляндии [287, с. 152] представляется нам сомнительным.

вследствие присутствия в венде макроскопических остатков Metaphyta (вендотений и др.) и Metazoa (бесскелетной эдиакарской фауны) венд тяготеет к кембрию, а не к эппротозою. Л. И. Салоп именует его эокембрием: «Существенно, что эокембрий по длительности (80—100 млн. лет) вполне соизмерим с другими периодами палеозоя, в частности с кембрийским периодом (70—75 млн. лет). Это дает основание считать эокембрий первым палеозойским периодом (системой)» [298, с. 315].

В Прибалтике известны так называемые ламинаритовые слои, в которых присутствуют тонкие листоватые прослойки горючего сланца [343], который считали остатками бурой водоросли ламинарии. К числу наиболее известных черносланцевых толщ венда относится так называемый миньковецкий горизонт (или калюсские слои) ущицкой (или нагорянской + каниловской) свиты Приднестровья [75, 269]. Миньковецкий горизонт — это пачка черных (реже зеленых, фиолетовых) аргиллитов мощностью 16—30 м. с характерными радиальнолучистыми фосфоритовыми конкрециями и линзами известняков с текстурой «конус в конус».¹ Фосфоритовые конкреции, как давно известно, отличаются замечательной особенностью: присутствием в ядрах галенита и сфалерита, относительно образования которых много лет велись дискуссии [269].

По мнению В. И. Виноградова, полученные им данные по изотопному составу серы сульфидов из фосфоритовых конкреций кладут конец спорам: «... изотопный состав сульфидной серы из фосфоритовых конкреций Подолии однозначно указывает на эпигенетический характер оруденения. Наиболее вероятным источником сульфидной серы являются пластовые сульфатные воды, обогащенные органическим веществом» [62, с. 69].

Тонкий пелитовый состав пород миньковецкого горизонта, накопление фосфора, высокая битуминозность — позволяют предположить, что это была относительно глубоководная фация платформенного моря, с замедленным темпом седиментации, может быть, и со стагнацией придонных вод. Состав глинистого вещества показывает, что в это время на прилегающей суше Украинского щита формировались коры выветривания.

Низкоуглеродистые черные сланцы (до 2 % $C_{орг}$) описаны в редкинской свите Московской синеклизы, предположительно вендскими являются черные сланцы шотландских каледонид — в толще «средний Дальред» [298, с. 308]. Возможно, к венду относятся низкоуглеродистые черные сланцы сорнинской свиты енисейской серии Алтае-Саянской области [12]. На Сибирской платформе известна хатыспытская свита (западные и северные склоны Оленекского поднятия), где находили до 12—14 % $C_{орг}$ [225]. Ранее ее относили к рифею, но в последнее время считают венд-

¹ Кроме фосфоритовых конкреций здесь отмечали также прослои и линзы фосфатизированных известняков (2—18 % P_2O_5), аргиллитов и алевролитов и прослои с обломками фосфатизированных пород, содержащих 10—15, иногда до 20 % P_2O_5 [230, с. 65].

ской [269]. К числу «битуминозных карбонатно-кремнистых формаций» С. Ф. Бахтуров [21] относит также тинновскую свиту Патомского нагорья.

Однако данных о содержаниях $C_{орг}$ не приведено, поэтому не ясно, есть ли в ней черные сланцы.

В общем, достоверно вендских черных сланцев очень немного. Однако при этом необходимо иметь в виду, что доказанные отложения венда, так сказать, окружены широким ореолом пограничных толщ неясной стратиграфической принадлежности, которые датируются как «верхний рифей—венд» и «венд—нижний палеозой». В них и может быть скрыта основная масса собственно вендских черных сланцев. Характерным примером могут служить шарыкская и шинсайская свиты Казахстана [73, 240].

По данным Э. М. Спиридонова, в Северном Казахстане баимбетская свита $V-C_1$ включает черные аргиллиты с содержанием $C_{орг}$ до 7 % (в среднем 2 %); содержания в них пирита доходят до 8 %, V — до 250 г/т [91, с. 80].

В Юго-Восточной Туве (нагорье Сангилен) известны уникальные пластовые фосфориты, в кремнистых разновидностях которых содержится в среднем 31—32 % $C_{орг}$ и 20—23 % P_2O_5 [44, 269, 378]. Их считают вендскими, что согласуется с тяготением мощного фосфатонакопления в Азии к рубежу венд—кембрий [49, 124—127].

КЕМБРИЙ (570—505 МЛН. ЛЕТ)

Наиболее известными черносланцевыми толщами кембрия являются «квасцовые сланцы» C_3 Швеции, Норвегии и Дании, ванадиеносные сланцы $V(?)$ — ϵ_1 — O_1 в Средней Азии и отложения куонадской свиты ϵ_1^2 — ϵ_2^1 и ее аналогов на Сибирской платформе. Древнее название «квасцовые сланцы» обязано тому, что в них очень много сульфатов — продуктов сернокислотного выветривания пирита. Поэтому «квасцовыми» называют и другие выветрелые пиритоносные сланцы, например граптолитовые сланцы силура в Тюрингии [506].

Черносланцевые отложения верхнего кембрия в Средней и Южной Швеции выходят на изолированных платообразных возвышенностях, представляющих собой эрозионные останцы платформенного чехла, с несогласием лежащего на метаморфических породах карельского фундамента. Разрез чехла включает все три отдела кембрия, ордовик и силур и венчается пластовыми диабазами пермского возраста, залегающими в кровле силура.

Пачка верхнекембрийских черных сланцев имеет максимальную мощность всего 17.6 м, но в ней удается выделить 10 отдельных трилобитовых зон. Это позволяет трактовать ее как конденсированный разрез, образовавшийся при замедленной седиментации. Глинистые черные сланцы содержат многочисленные линзы и прослои известняков [439].

Нижние слои черных сланцев представляют собой «горючие» сланцы, так как дают 4—6 % смолы при пиролизе; они добывались с 1918 по 1965 г. [149]. Уже с 1919 г. стали известны высокие содержания урана, обнаруженные в стяжениях ОВ, называемых кольмом (3900 г/т или 1.3 % в золе) [572], а с 1945 г. уран начали добывать. Это, а также присутствие в сланцах высоких содержаний серы, калия, легко извлекаемого глинозема, V, Mo, Ni и некоторых других компонентов постоянно привлекало к квасцовым сланцам интерес геологов [229, 277, 485, 572, 580]. Кроме того, они служили излюбленным объектом анализа при изучении геохимии и отдельных элементов [572 и др.]. Ураноносные черные сланцы Швеции развиты в шести областях.

Характерной чертой одной из трилобитовых зон (*Peltura scarabaeoides*) является присутствие в сланцах многочисленных небольших включений так называемого кольма. В нашей литературе кольмом иногда именуют сами сланцы, что, конечно, неправильно. Это линзы длиной до 15—20 см, максимальной толщиной до 12 см, вытянутые вдоль наслоения; они образуют два горизонта (нижний и верхний), разделенные расстоянием около 1 м. Кольм представляет собою черный углеподобный блестящий материал с полураковистым изломом, содержащий до 80 % ОВ против 30 % во вмещающем сланце. Он характеризуется сильным накоплением U (до 0.65 %) и сопровождающих его ванадия, цинка, меди. Не вызывает сомнения хотя бы первоначальная приуроченность этих элементов к ОВ кольма. Кольм очень богат пиритом (до 10 % и более ?) и практически не содержит карбонатов [439]. Химический состав золы кольма не очень заметно отличается от золы вмещающего сланца (кроме накопления Fe, связанного пириту). Это позволяет нам предположить, что линзы кольма являются, может быть, своеобразными конкрециями органического вещества, наследующими минеральную часть захваченного ими сланца.

Вообще же природа кольма совершенно не ясна. По мнению В. Ветцеля (1947 г.), это седиментационное образование — результат заполнения органическим веществом (каким? — Я Ю., М. К.) небольших ямок в осадке. Несомненно, что приуроченность кольма к определенному стратиграфическому горизонту указывает, что его образование контролировалось какими-то первичными особенностями данного горизонта черных сланцев. Напрашивается мысль, что линзы кольма — это скопления миграционного органического вещества типа битума [445] или, быть может, гуматов [567]. Последнее привлекательно именно потому, что кольм показывает столь мощные накопления урана и ванадия: именно такая картина описана для миграционных гуматов в мезозойских отложениях Колорадского плато [381, с. 51] и подтверждается огромной емкостью природных коагулированных гуминовых веществ к металлам (до 11 % U, до 3.9 % V и т. д.) [568].

В пользу конкреционной природы кольма («аккреционной» по терминологии К. Дейвидсона [445] и Дж. Парнелла [533]) свидетельствует зональность кольма: от центра к периферии в нем

нарастает зольность и убывает содержание OB , U , S , P и всех элементов-примесей. Подобная зональность концентрации минеральных веществ-конкрециеобразователей характерна и для конкреций [199]. Может показаться, что гипотеза «гуматных конкреций» не годится вследствие отсутствия в кембрии исходного вещества гуминовых кислот — лигнина высших растений. Однако известно, что кембрий — это время появления в биосфере бурых водорослей. И с этим может быть связано не только повышенное содержание K_2O в квасцовых сланцах, но и накопление урана. Дело в том, что именно бурые водоросли выделяют среди прочих низших растений довольно высокими содержаниями лигнина в своих клеточных стенках [204, с. 56].

Вполне аналогичные шведским черные сланцы описаны также в Норвегии и Дании [298, 414, 485].

В районе Осло в разрезе нижнего палеозоя первые черные сланцы отмечены в слоях среднего кембрия (парадоксидовые слои), которые со стратиграфическим несогласием ложатся на древний фундамент. Судя по латеральным переходам в конгломераты и по ряду других седиментологических признаков, это были базальные трансгрессивные осадки, весьма мелководные. Бассейн питался терригенным материалом при размыве островов — поднятых блоков фундамента. Видимо, углеродистые илы — наиболее тихоходные образования, заполнявшие депрессии дна. Это низкоуглеродистые глинистые породы, содержащие всего 1—2 % $C_{орг}$ и до 3 % S . Верхнекембрийские отложения (оленидовые слои) мощностью 45 м — существенно черносланцевые, с подчиненными прослоями, линзами и «нодулями» известняков. Черные сланцы «квасцовые» и по составу весьма похожи на шведские. Скорость седиментации квасцовых сланцев оценивают цифрой 1 мм/1000 лет. Их накопление отвечает максимуму трансгрессии, когда все острова были затоплены и очень тонкий терригенный материал мог приноситься только издалека (водой или ветром). Литологические данные позволяют интерпретировать осадки как тихоходные и относительно глубоководные [414].

По мнению скандинавских геологов, источником урана при формировании квасцовых сланцев были коры выветривания древних гранитов с повышенными содержаниями урана. Как указывает С. В. Нечаев [230, с. 68], важным ресурсом урана могли быть месторождения уран-альбититовой формации, известные в фундаменте Балтийского щита.

В Великобритании «бассейновые» (т. е. только с граптолитовой фауной) черные сланцы описаны в основании ϵ_3 в Северном Уэльсе и Южной Ирландии, но особенно распространены «шельфовые» (т. е. с раковинной фауной) черные сланцы ϵ_3 в области бордерлэнда Уэльш и в Мидленде [505]. Данными об их составе мы не располагаем.

Горизонт ванадиеносных сланцев был обнаружен Н. А. Козловым в Северо-Западном Каратау в 1940 г. Кроме того, в тридцатых годах П. Л. Безруков открыл в Каратау месторождения

пластовых фосфоритов. Вследствие этого в 1960—1970-е годы черносланцевые толщи Средней Азии стали объектом интенсивного изучения. Наибольший вклад в это внесен казахскими и киргизскими геологами М. М. Адышевым [4—6, 337], С. А. Аматыным [269], С. Г. Анкиновичем [9—11], Е. А. Анкинович, Л. А. Детьненко [117], К. Е. Калмурзаевым [211, 269], С. К. Керимовым, В. Г. Королевым [337], Я. С. Левиным, а также М. Н. Альтгаузен, В. Н. Холодовым [359, 360, 377], В. В. Шабалиным [211, 366] и некоторыми другими геологами [263, 269, 270, 278, 337].

В последние годы стали углубленно изучать органическое вещество черных сланцев [73, 117, 269]. Поскольку ванадиеносные отложения находятся в парагенезисе с пластовыми фосфоритами, то изучение последних одновременно дает информацию и для познания черных сланцев [73, 125—127].

Ванадиеносные черные сланцы выявлены в пределах Центрального и Южного Казахстана, в Северном, Срединном и Южном Тянь-Шане, а с запада на восток они прослеживаются на колоссальном расстоянии около 2000 км: от Ишимской Луки в Казахстане до хр. Куругтаг в Китае (рис. 3). В. Н. Холодов еще более расширяет пространственные рамки развития этих отложений и выделяет в пределах Евразии четыре рудные провинции: Западный Тянь-Шань и Южный Казахстан; Алтай, Саяны, Монголия, Приморье; Южный Китай, Северо-Западный Вьетнам. За пределами Азии он считает гомологичными отложения фосфоритоносного бассейна Джорджина в Северной Австралии и фосфатоносной формации Кодьяри в Африке [377]. Хотя принципы выделения черносланцевой толщи в качестве «формации» редко обсуждались в литературе, у большинства геологов заметно единомыслие в этом вопросе: в черносланцевую (или же, чаще, в «углисто-кремнисто-глинистую ванадиеносную») формацию объединяют слои стратиграфического интервала от Є_1 до O_1 включительно с некоторым возрастным скольжением верхней границы. Заметим, что черносланцевая «формация» в Азии прослеживается в разных структурно-формационных зонах, обнимая толщи не только субплатформенные и миогеосинклинальные, но и геосинклинальные (например, майданская свита в Центральном Казахстане [263]) и орогенные (в Южном Тянь-Шане [337]). Это означает, что называть такой полиформационный комплекс отложений «формацией» едва ли правильно. К нему хорошо подходит понятие о *надформационном геохимическом горизонте*, выработанное нами при изучении палеозойских толщ Северного Урала [379]. Литологические рамки формации отчетливые. Внизу она с размывом ложится на поверхность эпипротозойских грубообломочных пород («тиллитоподобных»), сверху перекрывается флишевой терригенной формацией O_2 — O_3 . Как указывают М. М. Адышев и др. [6, с. 152—153], формация всюду имеет трехчленное строение. Ее нижняя часть (Є_1 или Є_{1-2}) существенно кремнистая, средняя — существенно карбонатная, верхняя — вновь кремнистая, с замет-

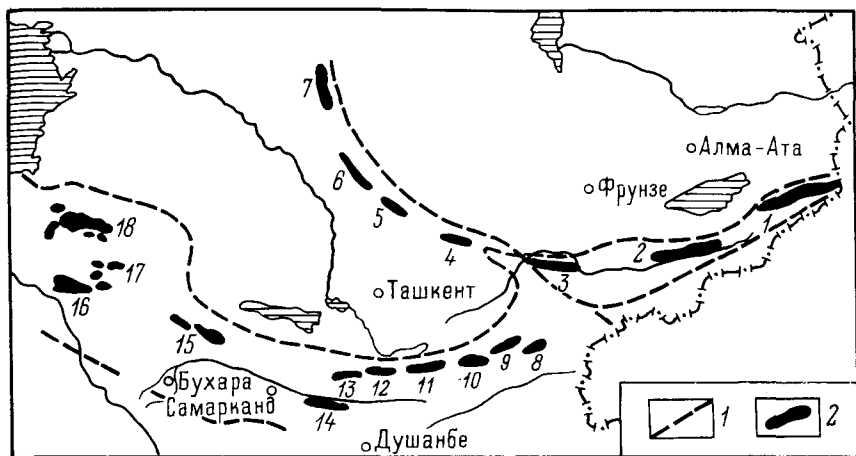


Рис. 3. Схема распространения ванадиеносных черных сланцев в пределах Тянь-Шаньской складчатой системы. По К. Е. Калмурзаеву [338].

1 — основные краевые разломы Тянь-Шаня, 2 — структурно-формационные зоны (на схеме: 1—7 — Северный и Срединный Тянь-Шань, 8—18 — Южный Тянь-Шань).

ным участием и глинистого материала. За этой обобщенной характеристикой скрывается весьма сложное строение отдельных разрезов с разнопорядковой ритмичностью. Нижняя и верхняя кремнистые толщи содержат в себе маломощные ванадиеносные горизонты, причем нижнекембрийский развит на обширной территории, а нижнеордовикский — только локально (рис. 4). По представлениям киргизских геологов [6, с. 156—157], накоплению черносланцевой формации предшествовал континентальный перерыв, о чем свидетельствуют находки кор выветривания по субстрату верхнедокембрийских тиллитоподобных пород. «Отсутствие базального слоя грубообломочных пород в подошве формации свидетельствует о быстром наступлении моря на понижения в сравнительно выровненном рельефе с развитой корой выветривания».

На востоке Сибирской платформы в нижнем и среднем кембрии (ленский и амгинский века) происходило накопление отложений «куонамского типа» — карбонатно-глинисто-кремнистых осадков, обогащенных ОВ [13]. Это собственно куонамская свита в Оленёкском районе и иниканская свита Юдомо-Майского района. Данные отложения имеют выдержанную и очень малую мощность — 30—50 м; к юго-западу, западу и северу они быстро, на расстоянии 20—25 км, замещаются карбонатной толщей, мощность которой почти в 10 раз больше. Средневзвешенное (по мощности основных литотипов) содержание $C_{орг}$ в куонамской свите составляет 2—6, чаще 3—4 %.

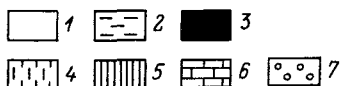
С. Ф. Бахтуров выделяет «куонамскую битуминозную карбонатно-глинистую формацию», в состав которой он включает от-

Баласаускандыкское
рудное поле

Пачки	Слой, индекс	Колонка	Мощность, м	V_2O_5 , ср., %
	Лидиты кварца			
	Рв		203	0.89
	Гв		0.10	
	Рн		1.53	1.22
	Гс		1.10	
	Рд		1.87	0.69
Ванадиевая	Сд		0.79	0.87
	Д		0.50	0.67
	Рнд		1.17	0.92
	Гн		0.98	
	Рф		0.73	1.59
	Сф			
	Рнф		0.86	1.00
	Рс		1.01	0.80
	Рн		0.49	0.57
	Лидиты почвы			
Кремнистая				

Курумсацкое
рудное поле

Пачки	Слой, индекс	Колонка	Мощность, м	V_2O_5 , ср., %
	Лидиты кварца			
	Рв		3.05	0.91
	Гв			
	Рн		1.85	0.95
	Гс			
	Рд		1.12	1.12
Ванадиевая	Сд		0.62	1.00
	Рф		1.34	1.08
	Сф			
	Рнф		0.72	1.08
	Рс		0.47	0.95
	Лидиты почвы			
	Кремнистая			



ложения шумнинской свиты на СЗ Сибирской платформы в Игарском районе, собственно куонамской свиты от бас. Оленёка до Алданского щита и иниканской свиты Юдомо-Майского междуречья. Таким образом, тело этой формации средней мощностью 40—70 м (местами до 125 м) распространено в огромной полосе длиной более 2500 км и шириной 150—200 км (до 600 км) — от Игарского района на СЗ до Алданского щита на ЮВ [21].

Высокоуглеродистые черные сланцы из нижних горизонтов куонамской свиты бас. р. Оленёк издавна известны как «оленёкские горючие сланцы». Геологические запасы их превышают запасы всех остальных горючих сланцев нашей страны, вместе взятых [162]. По данным сибирских исследователей [78, с. 91], в 13 пробах этих сланцев со средним содержанием ($\pm$ стандартное отклонение) $14 \pm 3.5\%$ $C_{орг}$ зафиксированы значительные накопления следующих элементов (в г/т): V — 2277 ± 1112 , Mo — 109 ± 44 , Zn — 500 ± 297 , Cu — 169 ± 53 , Ni — 211 ± 61 , Sb — 10.0 ± 4.5 , а также в надкларковых содержаниях U (34.1 ± 7.1 г/т), As (29.8 ± 8.2 г/т). Максимальные содержания V, Ni, Cu, Zn, Mo достигают соответственно 4706, 387, 1875 и 236 г/т, что для V и Mo уже близко к бортовым содержаниям в промышленных месторождениях редких металлов.

Палеогеографические реконструкции (рис. 5) показывают, что накопление глинисто-кремнисто-карбонатных осадков куонамского типа происходило в зоне, промежуточной от открытого морского бассейна на востоке к солеродному бассейну на западе. Вследствие этого, как полагают, происходило непрерывное течение воды в сторону солеродного бассейна, что обеспечивало высокую продукцию в переходной зоне [21, с. 98].

Литологическая, палеонтологическая и геохимическая специфика куонамской свиты и ее аналогов вызвали к жизни целый ряд работ, посвященных ей полностью [12, 22, 78, 89, 118, 122, 123, 226] или частично [12, 13, 170]; в числе последних — монография С. Ф. Бахтурова [21].

В табл. 28 сведены анализы квасцовых сланцев Швеции и Норвегии. Большинство анализов старые (неполные), но все же специфика пород видна: при ничтожной карбонатности они сильно обогащены серой и калием. Основа всех кахитолитов — алюмосиликатная (сиаллитовая).

В табл. 29 даны составы ванадиеносных черных сланцев Средней Азии. Это в основном кремнеземистые породы — силиты.

Рис. 4. Сложное строение ванадиеносной пачки в СЗ Каратау, на месторождениях Баласаускандык (слева) и Курумсак (справа). По С. Г. Анкиновичу и др. [11].

Основные литотипы, показанные на колонках: 1 — углисто-глинисто-кварцевые пелитолитовые ванадиеносные сланцы; 2 — углисто-глинистые пелитолитовые ванадиеносные сланцы; 3 — лидиты и фтаниты; 4 — тонкое переслаивание кремнисто-глинистых, углисто-кремнистых алевролитовых и пелоалевролитовых сланцев; 5 — углисто-глинистые аргиллиты; 6 — доломитовые известняки и доломиты; 7 — конкреции фосфатсодержащие.

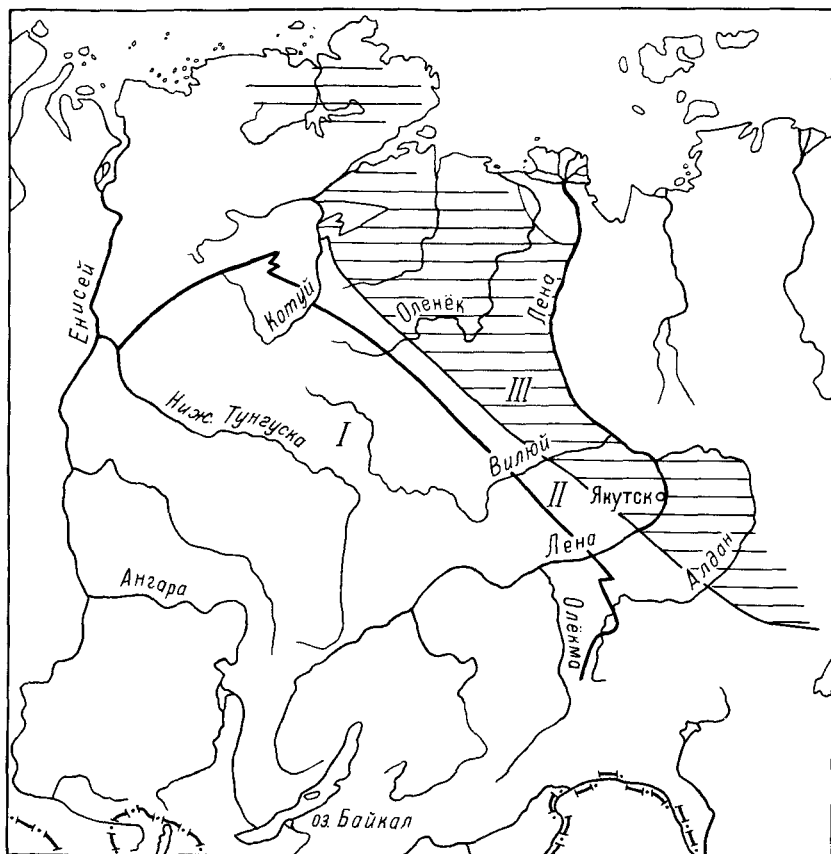


Рис. 5. Палеогеография Сибирской платформы в раннем кембрии. По А. Ю. Розанову [285, с. 75].

I — лагунный бассейн, II — переходная (рифовая) зона, III — открытый морской бассейн. В зоне III накапливались углеродистые осадки куонамской свиты и ее аналогов.

Однако основа кахитолитов — сиферлитовая, т. е. указанные породы заметно железистые, что хорошо согласуется с идеей терригенного источника ванадия (базиты в областях сноса) [360].

В табл. 30 приведены средние составы черных сланцев куонамской свиты. Самые типовые из них — углеродистые карбонатолиты (3, 11) или углеродистые карбонатные силиты (6). Соответственно и кахитолиты имеют основу либо существенно кремнистую — силитовую (1), либо кремнисто-карбонатную (2), но отличаются от менее углеродистых пород сильными накоплениями серы.

Химический состав черных сланцев верхнего кембрия Швеции и Норвегии

Компоненты	Кахитолиты	Сульфидные кахитолиты		Щелочные кахитолиты	Углеродистый сульфидный сналлит	Щелочные кахитолиты	Углеродистые щелочные сналлиты
		1	2	3	4	6	7
SiO ₂	44.12	43.3	43.3	46.72	44.02	53.78	61.25
TiO ₂			0.71		0.87	0.92	1.13
Al ₂ O ₃	12.48 *	13.03	12.1	13.62 *	13.11	16.64	19.14
Fe ₂ O ₃	8.32	13.62	9.6	8.66	1.68	4.73	3.14
MnO			0.02			0.01	0.03
MgO	0.81	1.20	0.81	0.89	1.19	1.28	1.54
CaO	1.95	0.64	0.90	0.93	0.56	0.39	0.19
Na ₂ O	0.38	0.50	0.48	0.56	0.17	0.84	0.90
K ₂ O	4.00	3.31	3.70	4.59	4.31	4.42	5.30
H ₂ O ⁻	1.01			1.08	0.72		
П. п. п.	24.51	17.7		21.64		17.39	7.92
P ₂ O ₅		Сл.	0.26		0.11	0.06	0.03
S		10.6	6.14				
C _{орг}			17.1		10.94		
Сумма		99.93			100.00	100.46	100.57

Примечание. Анализы, как правило, неполные, поэтому сумма не приводится; ввиду отсутствия определений серы не всегда можно судить о сульфидности пород. 1 — кварцевые сланцы, $n=14$; 2 — кварцевый сланец, в анализе дано $Fe = 9.28 \%$, пересчитанное нами и прибавленное к 0.36% Fe₂O₃; 3 — среднее для кварцевых сланцев Центральной Швеции из большого (?) числа анализов; определялись также $CO_2 < 0.1 \%$ и $F = 0.06 \%$; 4 — кварцевые сланцы, $n=11$; 5 — кварцевый сланец, в сумму включены FeS₂ = 16.99 %, H_{орг} = 1.50 %, N_{орг} = 0.35 %, O_{орг} = 3.48 %; 6 — черные сланцы, $n=16$, оленидовые слои; 7 — сланцы, $n=9$, парадоксидовые слои. Использованы анализы К. Бьёрликке [414], С. Ландергрена и Ф. Манхайма [502], К. Вестерберга [580]. Звездочкой помечено: Al₂O₃ + TiO₂ + P₂O₅.

ОРДОВИК (505—438 МЛН. ЛЕТ) И СИЛУР (438—408 МЛН. ЛЕТ)

Наиболее известными в ордовике являются так называемые диктионемовые сланцы O₁ и кукурситы O₂. Но если диктионемовые сланцы на рубеже С/О распространены глобально [457], то кукурситы — явление уникальное — это самые богатые органическим веществом горючие сланцы мира, обладающие целым рядом других специфических черт. В силуре мировым распространением пользуются так называемые граптолитовые черные сланцы. Нелогичность противопоставления «диктионемовых» сланцев (*Dictyonema* — род граптолитов) «граптолитовым» — вполне очевидна, но такова геологическая традиция.

На территории Советской Прибалтики широко распространены фосфатонесные отложения тремадокского яруса нижнего ордовика в составе пакерортского горизонта. В большинстве разрезов на размытой поверхности кембрийских отложений залегают (снизу вверх) три пачки или подгоризонта: ладожский (маардуская пачка

Химический состав черных сланцев среднего и нижнего кембрия Джетым-Тоо и Каратау

Компоненты	Углероди- стые эвсилиты	Углероди- стый ги- посилит	Углероди- стый си- ферлит	Кахи- толиты	Углероди- стые эвсилиты	Гипо- силиты	Высоко- углероди- стые сиаллиты
	1	2	3	4	5	6	7
SiO ₂	87.56	69.88	64.10	16.31	84.66	73.99	54.57
TiO ₂	0.10	1.70	0.35	0.15	0.14	0.43	0.64
Al ₂ O ₃	2.36	9.15	7.65	1.59	1.90	6.43	12.23
Fe ₂ O ₃	0.87	1.76	11.00	5.15	2.05	4.41	4.90
FeO	1.73	2.01	1.44			0.54	
MnO	0.02	0.01	0.02	0.05	Сл.	0.16	0.01
MgO	0.35	0.75	0.63	0.21	0.14	0.72	1.69
CaO	0.15	0.10	0.95	0.88	0.54	2.78	0.75
Na ₂ O	0.20	0.30	0.20	0.62	0.29	0.92	0.60
K ₂ O	0.85	1.20	2.00	1.50	0.41	1.95	3.00
H ₂ O	(0.46)	(1.08)	(1.91)	6.67	(0.90)	(2.22)	2.71
П. п. п.	4.55	7.96		66.62	8.43	5.18	18.67
CO ₂					(0.28)	(0.50)	
P ₂ O ₅	0.37	0.08	0.86	0.45	(0.46)	1.00	0.20
S	0.20	1.58	0.67	Сл.	(0.46)	(1.50)	
C _{орг}					(5.03)	(4.40)	
V ₂ O ₅	0.45	0.90	0.95		(0.21)	1.01	
Mo	0.001	0.037	0.037		(0.032)	0.02	
Сумма	99.69		99.52	100.20	99.27		99.97

Примечание. 1 — углисто-кремнистые сланцы, $n=2$; 2 — углисто-кремнисто-глинистый сланец; 3 — то же; 4 — углистые сланцы, $n=2$; 5 — фтаниты, углисто-кремнистые сланцы, $n=3$, в сумму входит 0.71 % BaO; 6 — углисто-кремнисто-глинистые сланцы и фтаниты, $n=4$, в сумму входят 1.74 % BaO и 0.16 % Cr₂O₃; 7 — глинисто-углистые сланцы, $n=2$. Использованы данные М. М. Адышева, К. Е. Калмурзаева [5], С. Г. Анкиновича, Е. А. Анкинович [10], Г. П. Полуаршинова и др. [263], Е. Г. Разумной [278], В. Н. Холодова [359], В. В. Шабалина [366].

мощностью 0.50—21.5 м), тосненский (суурыйеская пачка мощностью 0.3—0.8 м), тюрисалукский (пачка того же названия). Два нижних подгоризонта представлены кварцевыми песками с фосфатными раковинами брахиопод или с их детритом («оболовые пески»), причем в верхах ладожского подгоризонта много прослоев сланцевидных аргиллитов (таких же, как диктионемовые сланцы), а тюрисалукский подгоризонт сложен «диктионемовыми сланцами», т. е. темно-серыми и темно-коричневыми сланцевидными аргиллитами. Согласно описанию В. С. Ванчугова и Э. К. Кивимяги [352, с. 9], стратотипом пачки является разрез вблизи с. Тюрисалу в Эстонии, где мощность ее 4.7 м, но вообще она убывает с запада на восток и с севера на юг — от 7.0 до 0.1 м. Нижняя граница сланцев обычно резкая, если нет переслаивания; верхняя граница повсеместно четкая, так как сланцы перекрываются аренигскими кварц-глауконитовыми песчаниками лээтееского горизонта (0.1—4.0 м).

Таблица 30

Химический состав черных сланцев куонамской свиты Восточной Сибири по рр. Муне, Кюленке, Белой и др.

Компоненты	Сульфидные кахитолиты	Карбонатный сульфидный кахитолит	Углеродистые карбонатолиты	Силиты	Карбонатные силиты	Углеродистые карбонатные силиты	Углеродистые карбонатолиты	Углеродистый силлит	Силиты	Карбонатолиты	Углеродистые карбонатолиты	Силиты
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
SiO ₂	48.50	27.77	26.14	89.00	58.74	43.13	7.51	46.76	81.96	23.57	15.43	81.15
TiO ₂	0.44	0.37	0.16	0.05	0.15	0.41	0.05	0.55	0.12	0.19	0.05	0.09
Al ₂ O ₃	7.09	5.73	2.90	1.44	2.95	6.51	1.01	11.55	2.50	3.49	1.68	2.44
Fe ₂ O ₃	4.29	2.62	1.70	0.85	1.26	3.46	0.57	5.01	0.92	1.52	0.29	1.36
MnO	0.02	0.03	0.04	0.02	0.04	0.04	0.05	0.04	0.05	0.04	0.01	0.04
MgO	1.31	3.43	5.56	0.52	4.12	4.44	4.55	1.87	1.28	6.21	3.73	1.14
CaO	3.32	11.29	28.20	1.98	13.30	11.89	43.74	2.26	4.09	29.46	39.42	5.29
Na ₂ O	0.49	0.52	<0.1	<0.1	<0.1	0.46	0.50	0.52	0.38	0.59	0.08	0.32
K ₂ O	1.58	1.41	0.66	0.17	0.65	1.78	0.21	3.72	0.57	1.10	0.19	0.53
H ₂ O	(0.91)	(2.68)	(0.53)	(0.30)	(1.59)	(0.91)	(0.30)	(1.02)	(0.44)	(0.34)	(0.42)	(0.37)
П. п. п.	30.81	44.23	34.00	5.47	17.92	25.39	41.11	26.41	7.58	33.06	39.54	8.39
P ₂ O ₅	0.13	0.09	0.06	0.01	0.04	0.17	0.05	0.16	0.02	0.04	0.09	0.01
S	>2.5	>2.5	0.69	0.36	0.69	1.98	0.19	0.81	0.11	0.16	0.21	0.18
C _{орг}	(16.94)	(24.67)	(6.23)	(2.64)	(2.25)	(8.47)	(3.26)	(9.65)	(1.98)	(1.95)	(6.11)	(1.86)
SrO	0.05	0.03	0.03	0.04	0.06	0.04	0.05	0.03	0.04	0.03	0.04	0.04
Сумма			99.95	99.83	99.71	98.96	99.52	99.39	99.58	99.40	100.68	100.91

Примечание. Река Муня: 1 — $n=4$; 2 — $n=1$; сумма не приводится, так как неизвестно содержание серы; 3 — $n=14$; 4 — $n=3$; 5 — $n=2$; 6 — $n=3$. Река Кюленке: 7 — $n=4$; 8 — $n=1$. Река Белая: 9 — $n=4$. Реки Лена, Далдын, Салгыльы, Синяя, Кэрби, Толюопка: 10 — $n=2$; 11 — $n=2$; 12 — $n=3$. Использованы анализы Г. В. Лебедевой (1986 г.).

Содержание ОВ в сланцах колеблется от 4—5 до 18—20 % в зависимости от количества разбавляющих прослоев алевролита и обилия конкреций пирита и карбоната. Содержание ОВ выше на западе Эстонии — в среднем 12—14 % при средней мощности сланцев 3—5 м [352]. Диктионемовые сланцы развиты и в других странах Прибалтийского региона: в Швеции [403], Норвегии [414], Польше [488].

Диктионемовые сланцы издавна привлекали внимание своей металлоносностью (Мо, V и др.). Кроме того, сульфидоносные сланцы идут в отвал при добыче нижележащих оболочковых фосфоритов, что создает некоторые проблемы в охране среды [337, с. 213]. Все это служило стимулом к многочисленным исследованиям диктионемовых сланцев; изучали их геологию [31, 114, 174, 351, 352], органическое вещество [269, 301], минеральный состав [89, 242, 337, 345], геохимические особенности [89, 195, 201, 253, 337]. Кроме того, материалы, касающиеся диктионемовых сланцев, рассеяны в ряде других работ [31, 89, 203, 269, 339]. Наконец, эти сланцы были излюбленным объектом анализа на отдельные химические элементы; в них определяли изотопы серы [418, 572].

Под микроскопом в диктионемовых сланцах различимы органичноминеральная основная масса, рассеянные в ней минеральные зерна и микрокомпоненты ОВ. Первая близка к коллоальгиниту, форменные компоненты ОВ — в основном остатки колоний граптолитов — рабдосом. Они имеют вид ветвей, образованных соединяющимися между собой ячейками-теками (рис. 6). Попадаются также округлые тела — «оболочки яиц». Характерной сингенетической особенностью граптолитовых сланцев является «плита» — пластовое конкреционное образование, сложенное пиритом. Плита лежит на контакте сланцев и подстилающих их оболочковых песчаников, прослеживается на десятки километров; мощность ее 5—15 см [269]. Кроме преобладающих остатков граптолитов (приуроченных чаще всего к тонким алевроитовым прослойкам в нижней половине пласта сланцев) отмечались также единичные остатки цианей *Gloeocapsomorpha* (давших начало среднеордовикскому кукерситу), проблематичные микрофоссилии типа актритархов, иногда спикулы кремневых губок и единичные створки брахиопод-оболид, в изобилии развитых в подстилающих слоях оболочковых песчаников [339, с. 126].

В среднем составе сланцев на ОВ приходится 10—15 %, на рентгеноаморфную минеральную фазу¹ — около 20 %, остальное — минеральная фаза, представленная отчасти разбухающими глинистыми минералами, кварцем, ортоклазом, пиритом и небольшими примесями хлорита [337, 345]. Весьма замечательно высокое содержание ортоклаза (21—22 %) — минерала, далеко не обычного для пород, называемых аргиллитами. Распределение его по

¹ Впрочем, в других работах эстонских авторов [242] данные о наличии рентгеноаморфной фазы отсутствуют.

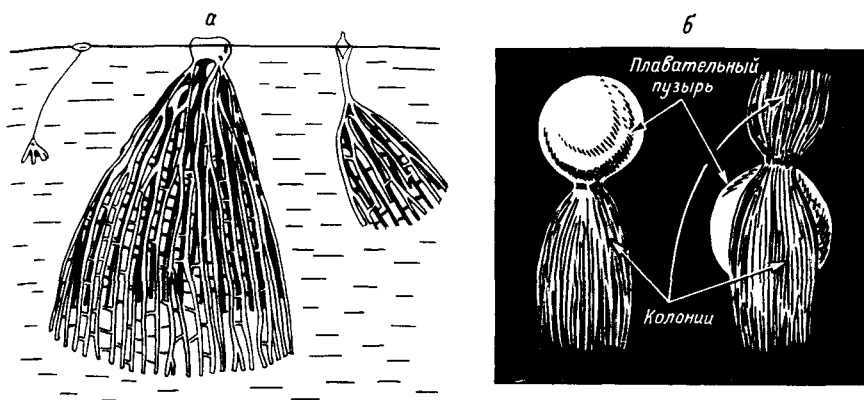


Рис. 6. Реконструкция граптолитов. Из книги Р. Хундта [483, S. 298].

а — образ жизни вида *Dictyonema flabelliforme*, согласно Л. Штюрмеру. По мнению Р. Хундта, так же мог плавать и вид *Monograptus weigelti* Hundt.; б — крупные колонии *Monograptus spec.* с плавательным пузырем.

фракциям в общем следует за распределением кварца, основная доля ортоклаза сосредоточена во фракции 2—10 мкм (~18 %) и в самой крупной фракции 10—100 мкм (~10 %), т. е. в крупнопелитовой и алевритовой. Это, по-видимому, исключает терригенную природу минерала. Во-вторых, необычно и высокое содержание аморфной фазы, что указывает на значительное участие в формировании осадка — аутигенных процессов. В совокупности оба этих признака, по-видимому, указывают на то, что диктионемовый аргиллит по своей природе является измененным пепловым туфом кислого состава.

Ключевыми для понимания особенностей геохимии диктионемовых сланцев являются материалы А. Джесцалика по Северо-Восточной Польше [488], в которых приведены данные количественных анализов двух выборок проб (кернов) диктионемовых сланцев, отличающихся по содержанию урана, а также пород почвы и кровли сланцев. Польские сланцы представляют собой настоящий геохимический феномен. Содержание Мо в них достигает 800, V — 2100, As — 1120, Cu — 460, Zn — 23000, Ni — 960, Co — 90, Pb — 2025, Ag — 25 г/т.

Чрезвычайно важно накопление характерных для сланцев элементов и во вмещающих породах. Концентрации U в известняках достигают 27 г/т (в среднем 16.3 г/т), в доломитах — 12 г/т (в среднем по двум выборкам 4.2 и 11.2 г/т), в глауконитовых породах — 203 г/т (в среднем 4.9 и 47.2 г/т), в песках 62 г/т (в среднем 9.3 и 13.4 г/т). Следовательно, не только сами сланцы, но и породы почвы и кровли явно обогащены ураном, а вместе с ним несомненно по крайней мере еще тремя его спутниками — Mo, F, As. Нам представляется, что концентрации U, F, As, Mo, V, а также Pb и других халькофилов были сингенетичными. Источ-

ником их были скорее всего продукты диагенетического разложения кислого вулканического пепла и отчасти, вероятно, эксгальции, попадавшие в морской бассейн.

Недавно эстонские геологи А. Р. Лоог и В. Х. Петерселль тоже уверенно высказались за синхронный вулканизм (или магматизм) в период накопления диктионемовых углеродистых осадков. Одним из свидетельств этого считают изотопный состав серы, близкий к мантийному [91, с. 32].

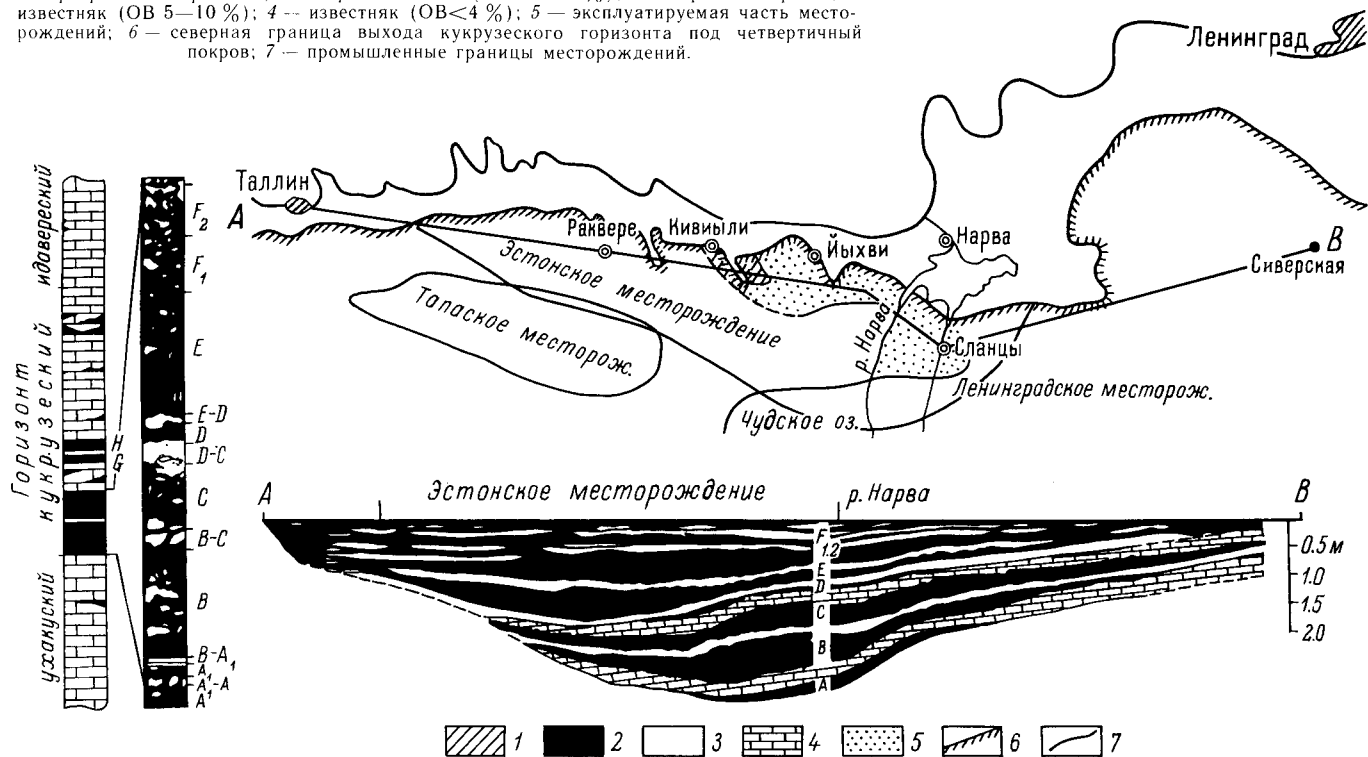
При наличии в осадке мобилизованных U и его спутников они могли прочно фиксироваться в ОВ, в частности в комплексах с меланоидинами [203], порфиринами [92] и в чрезвычайно обильных сульфидах. Высокий уровень концентрации элементов обусловлен длительностью процесса [114]: прослой диктионемового сланца является, по-видимому, «конденсированным», отвечавшим минимальной скорости седиментации [353]. Заражение ураном, мышьяком, фтором, молибденом пород почвы и кровли сланцев ясно показывает, что предпосылки для рудогенеза имелись в бассейне и раньше и позже (пирокластика + эксгальции), но они могли реализоваться лишь при «выключении» терригенной седиментации и при наличии подходящего геохимического барьера [250] в виде ОВ и диагенетических сульфидов.

Эстонский *кукерсит* известен в литературе с 1725 г., когда Э. Гульденштедт открыл в Йихви «горючий камень». В 1798 г. В. Энгельгардт получил из него смолу путем перегонки [149, с. 11]. В 1839 г. Г. П. Гельмерсен (с 1850 г. российский академик) доказал пригодность кукерсита для сжигания в печах при винокурении, обжиге известняка и кирпича [292]. В декабре 1924 г. начала работать первая сланцеперегонная фабрика в Эстонии [2].

Сланценосная карбонатная толща развита на территории Эстонии и Ленинградской области РСФСР, занимая в стратиграфической колонке два региональных горизонта среднего ордовика: ухауский и кукурузеский мощностью около 30 м. Площадь, занимаемая углеродистыми отложениями, — 40 тыс. км², запасы ОВ — около 50 млрд. т, из них на концентрированную форму — горючий сланец «кукерсит» — приходится около половины, на слабо концентрированную (5—10 %) и рассеянную (~3 %) — 16 и 9 млрд. т соответственно. Содержание ОВ в самих кукерситах уникально высоко для горючих сланцев: 20—50 %. Углеродистые породы закономерно распределены в разрезе — они приурочены к основанию седиментационных ритмов, а на площади концентрируются в центральной области площади своего распространения [337].

На площади сланцевого бассейна расположены три крупных месторождения: Эстонское на западе, Ленинградское на востоке и Тапаское на юго-западе; первые два эксплуатируются, причем в Эстонском месторождении сосредоточено 80 % промышленных запасов всех горючих сланцев СССР. Здесь сланцы добывают семью шахтами и четырьмя разрезами с общей производительностью около 30 млн. т/год товарного сланца [217] (рис. 7).

1 — разрез «Октябрьский»; 2 — горючий сланец (ОВ 15–40 %); 3 — керогенсодержащий известняк (ОВ 5–10 %); 4 — известняк (ОВ <4 %); 5 — эксплуатируемая часть месторождений; 6 — северная граница выхода кукурузеского горизонта под четвертичный покров; 7 — промышленные границы месторождений.



При изучении кукурситов уделяли много внимания их геологии, литологии и генезису [1, 163, 217, 219, 280, 339]; весьма углубленно изучали ОВ [31, 89, 277, 337], причем результаты многолетних работ химиков монографически обобщались под руководством проф. А. С. Фоминой [349, 350]. Исследовались минеральная часть сланцев [89, 269] и особенности геохимии элементов-примесей [358]. Часть материалов по геохимии кукурситов рассеяна по другим работам [106, 358]. Кроме того, кукурситы анализировались и на отдельные элементы: V, Zn, Ga, Re, Hg [212 и др.].

На меридиональном профиле от побережья Финского залива к югу обнаруживается уменьшение мощности кукурзеского горизонта (максимальная равна 17.4 м) в обе стороны — к северу и югу. Однако к югу происходит выклинивание нижних пачек и омоложение верхних, к северу же — по всем признакам — сингенетичный размыв верхних пачек. Эта картина однозначно интерпретируется как результат регрессии бассейна с севера на юг. Сланценакопление перемещалось вместе с отступающим морем, а в тылу регрессирующего бассейна двигалась зона нулевой седиментации — хардграунда, срезавшая верхние пачки сланцевого разреза. Регрессия началась еще в ухакское время, продолжалась весь период сланценакопления и сменилась трансгрессией только при образовании кровли кукурситов — карбонатов идавереского горизонта [219]. Однако существенно, что эта регрессия была л о к а л ь н о й («континентальной», по Дж. Леггетту [505]), обусловленной, по-видимому, воздыманием Балтийского шита. Она проявилась только на ЮЗ ограничении древнего океана Япетус, в частности в Уэльсе. На СЗ Япетуса (в Северной Ирландии, Шотландии) регрессии не было. В глобальном масштабе это была, наоборот, эпоха величайшей карадокской трансгрессии [505, р. 150—151].

Имеются надежные свидетельства тиховодности среды накопления кукурситов, которые интерпретируются как относительная глубоководность. «Море должно было иметь достаточную глубину. Только в таком случае могли остаться неповрежденными нежные раковины брахиоподов в вертикальном положении с открытыми створками и ножкой вниз. Глубину моря в 150—200 м нужно считать наиболее правдоподобной. Солнечный свет еще должен был проникать до дна — мы встречаем прикрепленную ко дну бентосную водоросль *Coeloespheridium kohlense* (Becker) (это цианея из класса хроококковых, — Я. Ю., М. К.), которая нуждалась в солнечном свете» [280, с. 72].

По данным тщательных рентген-дифрактометрических исследований кукурситов, содержание в них ОВ положительно коррелирует с терригенной и отрицательно — с карбонатной составляющими (в основном кальцитовой). Минеральная часть кондиционных сланцев с теплотой сгорания более 3000 ккал/кг содержит 50—75 % карбонатов, 11—22 % кварца + полевого шпата, 12—32 % глинистых минералов (гидрослюда, хлорит) и немного аутигенного пирита. Установлено, что пласты горючих сланцев на пе-

риферии месторождений постепенно переходят в нормальные известняки через промежуточные разновидности керогеносодержащих известняков. Как подчеркивают эстонские исследователи, «то, что неорганическая часть кукерсита отличается от окружающих пород только повышенным содержанием терригенного компонента, оставляет мало места для ранних гипотез о катастрофических изменениях солености или газового режима как причин, вызвавших образование кукерсита. Вероятней кажется расцвет биоса под влиянием резкого увеличения привноса питательных веществ с терригенным материалом. Источники и причины изменения привноса следует изучить специально» [89, с. 48]. Добавим к этому, что источником терригенного материала мог быть только континент Балтийского щита, а усиления привноса связаны скорее всего с эпизодами резкой гумидизации климата.

Казалось бы, большее содержание терригенных частиц в кукерситах противоречит допущению об его относительной глубоководности. На самом деле никакого противоречия нет. Дело в том, что детритовые карбонатные отложения очень мелководны; они образуются при энергичных движениях воды, уносящей илистый материал мелкоалевритовой и пелитовой размерности в затишные зоны, располагавшиеся дальше от берега. Именно в этих тихоходных фациях могли осаждаться как легкие слизистые агрегаты отмерших колоний цианей, так и карбонатные и силикатные частицы. Такая гидродинамическая дифференциация хорошо изучена в областях современных «карбонатных платформ» [416]. Именно так формировались многие депрессионные карбонатные отложения на шельфах палеозойских морей [382, с. 223].

Уникальной особенностью кукерсита является фазовая обособленность органической и минеральной частей. При самых крупных увеличениях «в микрочастицах керогена не обнаружено минерального карбонатного материала. Частицы керогена распределены в микробъеме породы почти равномерно и всегда четко отделены от нее. . . Они мало отличаются от современных сине-зеленых водорослей глоскапса, что согласуется со старой гипотезой Залесского» [349, с. 9—10]. Такой характер керогена кукерсита позволяет осуществить сильное концентрирование его при помоле до 40—80 мкм флотацией, центробежным обогащением в тяжелых жидкостях, флотониклонированием. «При этом в концентрат переходит 78—85 % керогена от потенциала в сланце с содержанием в концентрате до 88—90 % керогена, а при дополнительной обработке концентрата слабыми минеральными кислотами — до 92—93 %. Ни один из известных горючих сланцев не дает таких результатов» [349, с. 10].

Представление М. Д. Залесского о том, что кукерсит образован цельными колониями цианей *Gloeocapsomorpha* долгое время не вызывало никаких сомнений. При мацерации крупинки кукерсита в растворе хлорал-гидрата ему удавалось выделить из породы расправленные колонии в их естественном виде. Предполагалось, что желтое гомогенное вещество, окружавшее клетки, отвечает

периферической слизи или слизистым оберткам. В дальнейшем, однако, эти интерпретации были атакованы химиками. Глубокие исследования химического состава кукурсита показали, что ОВ несомненно претерпело сильнейшие превращения. В нем мало битумоидов, азота и серы, весьма мало изопреновых и порфириновых структур, из которых при пиролизе образуются алкилрезорцины и которые могут сохраниться в ОВ лишь в анаэробных обстановках диагенеза. Исходные мономеры керогена, как можно судить по продуктам его деструкции,— ненасыщенные жирные кислоты [163, с. 20]. Все это привело к допущению, что первичные биохимические компоненты фитопланктона разлагались *аэробными миксобактериями* с полной минерализацией углеводов и белков и сохранением липидных компонентов. Затем происходил *ресинтез* углеводов в бактериях и выделяемой ими слизи, жировая часть ОВ постепенно дезаминировалась [350, с. 188].

Казалось бы, что все это в корне противоречит морфологической сохранности биогенных структур. Поэтому А. Я. Аарна [1] и Х. Т. Раудсепп [280] стали трактовать кукурсит как гомогенный продукт глубокого разложения остатков разных организмов. Позже к такой трактовке присоединились Л. Ш. Давиташвили [112, с. 215] и многие другие химики и геологи. Например, Л. Ф. Ажгиревич квалифицирует кероген кукурсита как коллоальгинит [7]. В самое последнее время И. Р. Клесмент предложил новый вариант «гомогенной смеси ОВ». Наличие корреляции между содержанием в кукурсите терригенных частиц и ОВ он толкует как свидетельство аллохтонии ОВ. «Исходный для образования кукурсита материал... на одной из стадий аллохтонной (водной) транспортировки предположительно находился в полужидком состоянии в виде округлых комочков, сохранивших свою форму и после керогенообразования. Никаких форм исходных водорослей не сохранилось» [163, с. 20]. Однако все эти возражения несостоятельны.

Во-первых, исключительное постоянство химического состава ОВ кукурситов, где содержания С, Н и О изменяются в пределах всего лишь 0.5—1.5 %, решительно противоречит идее о «смеси» разных биологических предшественников керогена. Ибо там, где такая смесь действительно имела место (например, в доманике), состав керогена от места к месту крайне изменчив [105]. Привлечение неизвестного процесса тотальной гомогенизации разнородных остатков ОВ выглядит явно искусственным.

Во-вторых, исследование кукурсита с помощью электронной микроскопии полностью подтвердило биоморфную структуру керогена и наибольшее сходство ее с колониями современных цианей *Gloeocapsa* [337].

В-третьих, нет никакого сомнения в том, что первичные морфоструктуры ОВ могут превосходно сохраняться при глубоких изменениях химического состава. Достаточно вспомнить углефицированные древесные стволы, которые сохранили тонкие структурные элементы древесины, но ОВ которых весьма далеко от целлю-

лозы и лигнина [381], находки определимых клеток цианей в карельских шунгитовых породах [69], глубокие превращения хитина в остатках трилобитов, граптолитов и птеропод при отличном сохранении морфологических особенностей экзоскелета. Еще убедительнее примеры из минерального царства: полные псевдоморфозы одного минерала по другому, структурно ему чуждому, в особенности замечательные процессы трансформации арагонит → кальцит в раковинах беспозвоночных, при полном сохранении тонких деталей анатомических структур раковин [391, с. 123].

Убедительным примером консервации эфемерных образований является сохранение арагонита под защитой слизистых секретов альгров, обнаруженное в плейстоценовых карбонатных осадках подо дном Персидского залива [391, с. 111]. Этот пример важен именно тем, что присутствие слизи в первичном осадке кукурсита, как мы видели, — существенный элемент и представлений М. Д. Залесского, и концепции, развитой проф. А. С. Фоминой [350]. Следовательно, представления А. С. Фоминой, исходящие из данных органической геохимии кукурсита, отнюдь не противоречат трактовке его как талломоальгинита (а не коллоальгинита)! Действительно, была ли бактериальная слизь первичной (Залесский) или выделялась миксобактериями в аэробном диагенезе (Фомина) — в обоих вариантах наличие слизистого покрытия должно было способствовать консервации морфоструктуры колоний *Gloeocapsomorpha*.

Как указывает Л. Ш. Давиташвили [112, с. 216], граптолитовые сланцы ордовика и силура пользуются широчайшим распространением почти везде, где известны отложения этого возраста: в Европе (Великобритания, Швеция, Бельгия, Франция, ФРГ, Польша, СССР), Азии (Урал, Казахстан, Восточная Сибирь, Тянь-Шань), Северной Африке, Америке (США, Канада, Перу, Боливия, Аргентина), Гренландии, Западной Австралии, на Тасмании, в Новой Зеландии. Только проблеме фациальной интерпретации этих пород посвящено несколько работ сибирских и ленинградских геологов [24, 156] и отчасти крупная монография Р. Хундта [483]. Геохимии граптолитовых сланцев и заключенного в них ОВ посвящен ряд работ по Северному Казахстану [91, с. 80], Средней Азии [235], Сибири [205], Северо-Восточному Саяну [12], Уралу, Чехословакии, ФРГ [506], Шотландии, Канаде. Нашими исследованиями были охвачены черные граптолитовые сланцы силура харотской и оюской свит Полярного Урала и Пай-Хоя [133, 231, 385, 388—390 и др.]. Много данных по геохимии граптолитовых сланцев рассеяно в других работах [230, 238, 247, 248, 582].

В течение многих лет ломались копыта в дискуссиях о фациальной интерпретации граптолитовых сланцев: одни геологи приводили совершенно бесспорные факты их мелководности (напр., [24, с. 37]), другие — вполне убедительные доказательства их глубоководности (напр., [156]). Расхождение во взглядах имело отчасти объективную, отчасти субъективную причины. К первой

нужно отнести то, что в течение многих лет «парадигмой» геологии было утверждение о мелководности геосинклинальных морей. Поэтому и граптолитовые сланцы складчатых областей зачисляли в мелководные. Вторая — это ограниченность регионального материала. Геологи, работавшие на платформах, просто никогда *не видели* в своих разрезах глубоководных кремнистых черных сланцев. Поэтому и глобальные обобщения, построенные на ограниченном материале, неизбежно оказывались ограниченными.

В настоящее время стало очевидным, что среди граптолитовых сланцев есть и крайне мелководные и пелагические. В общем, с большим усреднением можно принять, что платформенные глинистые граптолитовые сланцы в основном мелководные, а миогеосинклинальные (и эвгеосинклинальные) кремнистые — чаще всего глубоководные. Например, Дж. Легетт на материалах по Великобритании выделяет фации шельфовые (присутствует бентосная раковинная фауна), «бассейновые» — предположительно, океанические (только граптолиты) и смешанные, отвечающие глубокому шельфу [505]. Столь же широк и подход Б. Эрдтмана, изучавшего диктионемовые сланцы. Анализируя большой набор признаков, например появление новых таксонов, распределение акритархов (которые считаются индикаторами содержания в среде элементов — биогенов), наличие кремней, турбидитов, ихнитолитов, содержания в породах Р, As, U, V, Си и др., он заключает, что эпикратонных диктионемовых сланцев больше, чем глубоководных («океанических»), но наличие последних вовсе не отрицается [457].

Касаясь факторов накопления ОВ в граптолитовых сланцах, Дж. Легетт называет два: а) резкое расширение высокопродуктивных шельфовых акваторий вследствие глобальных трансгрессий в карадоке и лландовери; б) широкое распространение зоны кислородного минимума в водных массах. В современном океане эта зона находится высоко над осадком, но в раннепалеозойских эпикратонных морях она могла опускаться до самого дна, исключая обитание бентоса и обеспечивая повышенную степень фоссилизации ОВ. Этому способствовало и общее ослабление океанской циркуляции в лландовери, когда глобальная трансгрессия наступила вследствие таяния полярных льдов [505]. Необходимо подчеркнуть, что многие особенности состава черных граптолитовых сланцев связаны с их малыми мощностями — следствием крайне низких скоростей седиментации [344]. Это легко объясняет, отчего во многих граптолитовых сланцах так заметна примесь пеплового материала [24] и отражает вовсе не какую-то необыкновенную интенсивность вулканизма (которую могли переносить одни граптолиты), а просто слабое разбавление пеплового материала терригенной кластикой.² Причина этого — широкое распро-

² Так, черные сланцы силура Пай-Хоя по сравнению с другими (например, карбоновыми) отличаются как раз минимальной примесью пирокластики [388].

странение пенепленов с развитыми на них корами выветривания, на что всегда указывали сибирские литологи (напр., [205]).

В табл. 31 приведены анализы диктионемовых сланцев Эстонии, Норвегии и Швеции. Все анализируемые породы однотипны; для них характерны высокая калиевая щелочность вплоть до уровня алкалитов (4), иногда повышенные содержания фосфора. Анализы кукурситов (7) показывают, что основа их глинисто-карбонатная, а глинистое вещество — существенно гидрослюдистое.

Таблица 31

Химический состав диктионемовых (O_1) черных сланцев Советской Прибалтики, Норвегии, Швеции и среднеордовикских кукурситов

Компоненты	Щелочные углеродистые силиты	Углеродистые силиты	Щелочной углеродистый силлит	Углеродистые алкалиты	Щелочной углеродистый силлит	Фосфатный сульфидный углеродистый силлит	Карбонатные кахитолиты
	1	2	3	4	5	6	7
SiO ₂	54.96	49.86	55.08	50.92	58.38	36.20	17.24
TiO ₂	(1.03)	0.73	0.88	0.73	0.95	0.35	0.24
Al ₂ O ₃	10.21	15.35	16.14	12.33	18.17	8.02	3.90
Fe ₂ O ₃	3.17	6.01	6.35	0.98	3.32	0.66	2.14
FeO	3.45			2.36		2.26	
MnO	(0.02)	0.07	0.06	0.02	0.03	0.035	0.02
MgO	0.74	2.96	2.57	1.19	1.84	1.73	1.39
CaO	0.51	4.71	2.29	0.74	2.41	16.50	15.07
Na ₂ O	0.55	0.16	0.70	1.30	0.88	0.73	0.10
K ₂ O	5.56	4.19	4.59	6.90	4.90	2.29	1.91
H ₂ O ⁺	1.57			0.98		0.86	
H ₂ O ⁻	1.74	(0.50)	(1.04)			0.28	(0.82)
П. п. п.	(20.46)	13.90	10.06		7.86		57.52
CO ₂	(0.29)			0.24		5.07	(14.46)
P ₂ O ₅	0.67	0.38	0.09	0.28	0.15	9.34	0.05
S	1.65	1.32	1.33				0.83
S _{орг}	15.10*	(3.83)		11.22		3.57	(32.36)
Сумма	99.26	99.19	99.69	100.00	98.89	99.73	100.10

Примечание. 1 — диктионемовые сланцы, граптолитовые аргиллиты, $n=4$; 2 — диктионемовые сланцы, $n=2$, $SrO=0.04\%$; 3 — диктионемовые сланцы, $SrO=0.05\%$; 4 — диктионемовые сланцы фосфоритового месторождения Маарду, $n=11$, $FeS_2=3.89$, $SO_3=0.83$, $S_{орг}=0.43$, $N_{орг}=1.36$, $N_{орг}=0.6$, $O_{орг}=2.7\%$; 5 — диктионемовые сланцы, $n=21$; 6 — фосфат-глауконитовый алевроит, $FeS_2=11.2$, $F=1.09\%$; 7 — кукурситы, $n=6$. Использованы анализы А. Я. Аарна [1], Г. В. Лебедевой (1986 г.), Н. Луцковской, Н. Поликарпова (по А. Р. Лоогу [195, с. 282—283]), Р. Палваде и др. [242], А. Андерсона [403], К. Бьёрликке [414]. Звездочка — ОВ.

Анализы граптолитовых черных сланцев Тюрингии, Севера Урала и Пай-Хоя (табл. 32) свидетельствуют о том, что среди них есть и существенно глинистые — силлитные — и существенно кремнистые разновидности. Последние могут нести высокие содержания фосфора; это очень бедные (но развитые на большой площади в виде горизонта мощностью в десятки метров) пластовые фосфориты [132, 133].

Химический состав граптолитовых сланцев силура Тюрингии, Пай-Хоя и Лемвинской зоны Урала

Компоненты	Кахитолит	Углеродистые силиты		Углеродистый карбонатный силит	Фосфатный силит	Углеродистый силлит
	1	2	3	4	5	6
SiO ₂	45.51	75.51	76.14	56.88	63.86	57.94
TiO ₂	0.57	0.18	0.35	0.34	0.58	0.90
Al ₂ O ₃	12.10	3.52	7.44	5.25	11.15	15.93
Fe ₂ O ₃	2.56	1.75	0.69	1.01	3.89	1.68
FeO		(0.87)	2.46	0.47	0.50	0.15
MnO		0.01	0.02	0.01	Сл.	0.02
MgO	0.51	0.83	1.58	1.51	1.28	2.68
CaO	Сл.	6.25	2.41	14.73	3.68	2.45
Na ₂ O	0.29	0.08	0.52	0.21	0.07	0.14
K ₂ O	3.32	0.92	2.20	1.75	3.26	4.08
H ₂ O ⁺		(3.72)	(2.33)	(2.09)	(5.43)	(7.98)
H ₂ O ⁻	3.60	0.25	(0.38)	(0.34)	(1.30)	(2.29)
П. п. п.		(7.43)	6.40	16.38	7.42	12.63
CO ₂		2.48	(1.55)	(10.43)	(0.29)	(0.33)
P ₂ O ₅	0.21	2.17	0.12	0.66	3.96	1.06
S	0.40	0.51	(0.32)	(0.40)	(0.07)	(0.04)
C _{орг}	29.19	5.45	(3.36)	(6.06)	(1.69)	(5.31)
Сумма	99.85	99.72	100.33	99.20	99.65	99.68

Примечание. Тюрингия: 1 — черный сланец, SO₃=1.74 %, Пай-Хой, оюская и ливановская свиты; 2 — кремнистые сланцы с примесью карбонатного материала, N=2, n=13, FeO и H₂O⁺ не вошли в сумму, так как определены только в одной пробе; 3 — глинисто-кремнистые сланцы, N=2, n=11; 4 — карбонатные глинисто-кремнистые сланцы, N=2, n=11. Лемвинская зона, харотская свита: 5 — кремнисто-глинистый сланец; 6 — глинистый сланец, BaO=0.02 %. Использованы наши данные и анализы Р. Хундта [483]. Здесь и далее N — число сборных проб, n — число частных проб, входящих в эти сборные.

ДЕВОН (408—360 МЛН. ЛЕТ) И КАРБОН (360—286 МЛН. ЛЕТ)

Среди черных сланцев девона наиболее известны доманик Русской платформы и ураноносные сланцы Чаттануга (и их стратиграфические аналоги) на Северо-Американской платформе. В последние годы основательно изучались также припятские горючие сланцы фамена в Белоруссии. Обширные материалы по литологии и геохимии черносланцевых толщ D₃—C₁¹ и C₁—C₂ в регионах Полярного Урала и Пай-Хоя получены нами. За рубежом лучше других изучены черные сланцы угленосных толщ пенсильвания (C₂—C₃) в США.

Слово «доманик» употребляют в нескольких смыслах. Во-первых, это географическое название — ручей Доманик, правый приток р. Ухты. В настоящее время он уже попал в черту г. Ухты. Коми АССР. Во-вторых, это старинное местное название горючих сланцев, обнажающихся на этом ручье и в окрестном районе.

В-третьих, это название регионального стратиграфического горизонта франского яруса D_3^1 (доманиковый горизонт), синонимом которого является *семилукский* горизонт Унифицированной стратиграфической схемы Русской платформы. В-четвертых, в более широком смысле, это *особая фация* существенно карбонатных пород не только франских, но и фаменско-турнейских, отличающихся повышенными содержаниями ОВ. Наконец, в-пятых, термин «доманик» употребляют в еще более расширительном смысле для обозначения *доманиковых фаций любого возраста*, непременной особенностью которых является не только накопление ОВ, но и образование в обстановке замедленной, некомпенсированной седиментации. В последнее время геологи-нефтяники [118, 228] предпочитают употреблять термин «доманикиты» или «доманикоиды», что, конечно, предпочтительнее, нежели просто «доманик».

Доманиковые фации D_3 востока Русской платформы (мы будем употреблять термин «доманик» только в этом смысле) издавна привлекали внимание геологов, так как считались нефтематеринскими. Основательно изучены стратиграфия, фауна, литология и палеогеография доманика; этому посвящены монографии С. В. Максимовой [200], Н. М. Страхова [320] и ряд других серьезных исследований [164, 214, 300, 332]. Особое внимание уделяли изучению ОВ доманика и его нефтематеринскому потенциалу [89, 90, 93, 105, 327]. Две монографии посвящены геохимическим особенностям доманика [105, 327]. На материале доманика изучали также геохимию Mo, Ga, Au [212], В [90] и некоторых других элементов [164]. Много геохимических данных, касающихся доманика, рассеяно по другим работам [93, 284, 325, 343]. Изучали также геохимию доманикоидов D_3-C_1 востока Русской платформы [90]. Согласно последнему обобщению М. Л. Ключиной [164], доманик представляет собой специфическую ассоциацию пород — известняков, мергелей, глинисто-карбонатных сланцев и кремней, находящихся в тонком, частом переслаивании и характеризующихся высокой битуминозностью.

В разных разрезах доманика количественные соотношения карбонатного, глинистого и кремнистого материала меняются. Породы обычно тонкослоисты и часто чередуются, толщина слоев от нескольких миллиметров до 10—20 см, а прослои известняков иногда достигают 0.5—1 м. Наименее мощные слои состоят из глинисто-карбонатных сланцев и кремней. Поверхности наслоения пород ровные, гладкие. Скопления раковин тентакулитов и стилиолин чаще всего приурочены к верхним поверхностям наслоения тонких глинисто-карбонатных сланцев и маломощных известняковых прослоев. Тиличный (ухтинский) доманик представляет собою кремнисто-карбонатную толщу с незначительной примесью глинистого материала. В южноуральских разрезах больше глинистого вещества и меньше органического и кремнистого.

Многие видные геологи отдали дань палеонтологическому изучению доманиковых отложений. Они выяснили, что в доманике по контрасту с соседними по разрезу отложениями нет водорослей,

губок, криноидей, кораллов, мшанок, строматопор и почти нет фораминифер. Зато тентакулиты-кониконхий, головоногие, пелециподы и радиолярии представлены в доманике несравненно богаче, чем в подстилающих и покрывающих отложениях. По мнению С. В. Максимовой [200], доманиковый бассейн имел нормальные соленость и кислородный режим, глубины были небольшими — около 100 м, на грунте могла обитать и донная фауна. Считают, что большое сходство отложений доманика Урала, Волго-Уральской провинции и Южного Тимана по литологии, геохимии и палеоэкологии фауны свидетельствует о единой «доманиковой» фации. Исследователи единодушны в том, что накопление доманиковых осадков происходило в депрессиях, не компенсированных осадконакоплением.

Наиболее интересным результатом изучения доманика в последние годы можно считать обнаруженные М. Л. Ключиной отчетливые доказательства существования в доманиковом бассейне палеотечений. Последние выявлялись путем массовых замеров ориентировки раковин кониконхий на поверхности наложения сланцев. Генеральное направление течений было западнее Урала субмеридиональным, а на северо-западе Русской платформы — субширотным, с признаками волновых возвратно-поступательных движений, т. е. течения были ориентированы примерно вдоль края континента. В итоге своих исследований М. Л. Ключина заключила [164, с. 51—52], что «генеральное направление течений в доманиковом бассейне, по-видимому, может быть приравнено к таким, которые в современных условиях окаймляют побережья материков... В доманиковом бассейне наименьшие мощности отложений, а следовательно и наименьшие скорости осадконакопления, фиксируются в тех местах, где накапливались типичные доманиковые фации. По-видимому, внутренние участки доманиковой впадины могут быть приравнены к халистазам, а их периферические части ... могут соответствовать гидродинамическим активным зонам с течениями, обрамлявшими халистазы. Вероятно, эти зоны мы и наблюдаем, изучая ориентировку кониконхий». Новейшие исследования сланцев типичного ухтинского доманика со средним содержанием $OB\ 22\%$ ($16-27\%$), серы 2% , $CO_2\ 19\%$, выходом смолы 9% и калорийностью 2000 ккал/кг позволили квалифицировать кероген как фитогенно-зоогенный. Это доказывается преобладанием в нем *коллохитинита* с примесью *коллоальгинита* и сильно гелифицированного Δ -хитинита. Считают, что исходным материалом этих микрокомпонентов послужили хитиновые оболочки тентакулитов и фитопланктон (ближе не определенный) [89, с. 56—57].

Весьма характерной особенностью OB доманика является изменчивость его химического состава. Так, в OB доманика Волго-Уральской области сильно колеблется содержание $ХБ$: при средней, очень высокой битуминозности OB составляют около 20% , по отдельным образцам она колеблется от 6 до 34% , а в среднем по типам пород — от 18.5 до 27.5% . Степень битуминоз-

ности вычислялась в форме $(C_{ХБ}/C_{орг}) \cdot 100 \%$. Наиболее битуминозны самые карбонатные породы (известковые мергели и глинистые известняки) с относительно пониженными содержаниями $C_{орг}$, т. е. и для доманика выполняется известная закономерность Успенского—Вассоевича. Состав ХБ сравнительно стабилен (C 77—81 %, H 8.53—8.57 %), но зато состав остаточного ОВ заметно колеблется: C 63—71, H 4.6—5.8 %. Несмотря на сходство состава остаточного ОВ с ОВ бурых углей, оно не содержит гуминовых кислот. Соответственно колеблется и состав валового ОВ: C 55—81 %, H 4.4—7.8 %. Конечно, это отчасти может объясняться просто меняющимися вкладами ХБ: при столь высокой битуминозности это должно уже влиять на валовый состав ОВ. Однако изменчивость состава остаточного ОВ требует объяснения. По мнению Л. А. Гуляевой, оно образовалось в результате разложения мелкого фитопланктонного детрита. Напротив, битуминозные компоненты ОВ произошли главным образом из более крупных остатков организмов (например, птеропод), быстрее опустившихся на дно и вследствие этого лучше сохранивших от разложения свою липидную часть. К этому только добавим, что причиной лучшей сохранности битуминозного ОВ зоопланктона и нектона несомненно являлось и наличие у них защитной минеральной оболочки, как это было недавно подчеркнуто Л. А. Кодиной и Э. М. Галимовым [167]. Приведенные соображения позволяют сделать «обратное» заключение, полезное для диагностики исходного состава ОВ: не являлись ли вообще изменчивость состава ОВ в черных сланцах признаком именно такого — смешанного — состава его биопродуцентов?¹

Как указывал Н. М. Страхов [325, с. 146], домаников и век был веком самого грандиозного накопления органического вещества в морях Русской платформы и одной из самых больших эпох образования наплатформенных морских битуминозных толщ вообще. Ширина полосы, занятой доманиковыми отложениями, не менее 700 км (от западного склона Урала до Уфы), а длина ее по меридиану — не менее 1000—1200 км.

Согласно представлениям Н. М. Страхова, накопление ОВ в осадках доманика контролировалось двумя факторами: а) повышенной биопродукцией бассейна; б) аномально слабым терригенным сносом. Первое доказывается просто — массовым развитием зоопланктона и зоонектона: птеропод, радиолярий, гониатитов и др., т. е. животных, которые должны были чем-то питаться. Для этого требовалась повышенная биопродукция фитопланктона; предполагается, что величина биопродукции планктона была в 5—10 раз выше нормы для других частей раннефранского моря. Второе доказывается анализом состава пород.

¹ Укажем еще на одну возможную причину изменчивости состава ОВ доманика — диагенетическое окремнение, «консервирующее» ОВ на разных стадиях его деградации. Такая идея выдвигалась А. М. Обухом [235] для истолкования изменчивости состава ОВ силурийских граптолитовых сланцев Средней Азии.

Типичными доманикоидами являются черные сланцы восточных и центральных штатов США в стратиграфическом интервале от франского яруса до низов миссисипия включительно. Они образуют грандиозный «черносланцевый пояс» (напоминающий полосу нашего доманика) шириной не менее 300 миль, протягивающийся параллельно Аппалачам от шт. Нью-Йорк на СВ до северной части шт. Техас на ЮЗ [543]. Самые характерные здесь стратиграфические единицы — это Нью Олбани, Охайо и собственно Чаттануга в штатах Охайо, Кентукки и Теннесси. Их стратиграфическими аналогами в других штатах являются Марцеллус, Генези и т. д. Для краткости мы будем именовать их все «сланцами типа Чаттануга».

До середины 1940-х годов эти черные сланцы не привлекали особого внимания. Исключением была только работа С. Кроуза, проанализировавшего черные сланцы шт. Кентукки на содержание Ag и Au [443]. Однако в 1944 г. обнаружили повышенную радиоактивность сланцев типа Чаттануга. Начались исследования, которые вылились в широкую программу обследования на уран всех черных сланцев США. Результаты этих работ с перерывами публиковались почти 20 лет, но затем лет на 10 наступило затишье, связанное с открытием богатых урановых руд в штатах Колорадо и Вайоминг. Видимо, в эти годы (конец 1960-х—конец 1970-х годов) исследования сланцев типа Чаттануга не велись.

В связи с заметным истощением богатых месторождений урана «песчаникового типа» на западе США, в конце 1970-х годов вновь оживился интерес к наиболее крупным запасам бедных урановых руд, сосредоточенных в сланцах Чаттануга. Геолого-экономические оценки, сделанные в 1976 г. для 12 округов шт. Теннесси, показали, что в верхней пачке Гассауэй с горной массой 76—91 млрд. т геологические запасы урана составляют 4.2—5.1 млн. т. Хотя извлекаемые запасы существенно меньше, но и они могли бы обеспечить чуть ли не всю мировую потребность в уране до 2000 г.

Наконец, в последние годы в этих толщах обнаружили месторождения газа. Сланцы типа Чаттануга вновь стали изучаться геологами-нефтяниками; попутно добывалась и новая информация в отношении их геохимии (в отличие от прошлых лет в основном по керновым пробам).

Таким образом, история изучения сланцев Чаттануга насчитывает в общей сложности не менее 30 лет. За это время публиковались работы, освещающие геологию, литологию и генезис черных сланцев: [438] — шт. Иллинойс, [485, 566] — штаты Теннесси, Кентукки и Алабама, [508] — Аппалачский бассейн, [543] — весь черносланцевый пояс. Одновременно проводили тщательные палеонтологические и минералогические исследования черных сланцев с выяснением тонких деталей фазового распределения в них урана [408, 409, 572]. Специально изучали состав ОВ и связь с ним урана, возможность извлечения смолы [422, 423, 567]. При геохимических исследованиях больше всего, естественно, занимались ураном [523], но одновременно определяли Ge, Be [572]

Свита (мощность в футах)	Пачка	Колонка	Мощность, фт	Описание пород
Кремни Форт- Лейн (200)			200	Переслаивание кремней и известняков
Маури (2.3)			1.9	Аргиллиты с рассеянными фосфоритовыми стяже- ниями, особенно обильными в нижней части пачки
Чаттануга (32.1)	Гассауэй	Верхняя	0.4	Слой фосфатных стяжений изменчивой мощ- ности с неровным верхним рельефом
			6.9	Черные сланцы. В верхнем слое мощностью 0.4 фт — рассеянные фосфатные стяжения. В сланцах — очень тонкие прослои алевролитов, пленки и тонкие линзочки марказита
		Средняя	2.3	Переслаивание черных сланцев с серыми алевро- литами. В основании — „слой барв“ мощностью 0.05–0.20 фт, представленный чередованием светло-коричневых алевролитов с черными слан- цами. Нижний контакт — резкий
		Нижняя	7.5	Черные сланцы. В основании — тонкие прослои серого алевролита, доказывающие, что нижний контакт — постепенный
	Дауэллтаун	Верхняя	9.2	Прослой бентонита Сентер-Хилл мощностью 0.9 фт
				Переслаивание светло-серых алевролитов и темно-серых сланцев в слойках мощностью 0.1–0.4 фт
		Нижняя	6.2	Черные сланцы. Местами в основании — слой 0.02 фт мощностью плохо сортированных пес- чанников. Нижний контакт резкий, но несколько неровный, срезающий известняки под углом 1° и менее
Известняк Лейперс (50)				Несоогласие — Известняки и аргиллиты

Рис. 8. Нормальный стратиграфический разрез свиты Чаттануга в составе пачек Дауэллтаун и Гассауэй. Около 7 миль к востоку от Смитвилл, округ Де Калб, шт. Теннесси [440, р. 24].

и другие элементы-примеси. Наконец, информация, касающаяся сланцев Чаттануга, рассеяна в ряде других работ, в том числе обобщающих — [460], [485] (Техас, Теннесси, Оклахома), [581] (Теннесси, Алабама), [585] (Техас).

Средний минеральный состав верхней (наиболее ураноносной) пачки сланцев Чаттануга в Теннесси (рис. 8), согласно Т. Бэйтсу

и Э. Штралю [409], следующий (в %): кварц — 22, полевой шпат — 9, иллит и каолинит — 31, органическое вещество — 22, пирит и марказит — 11, хлорит — 2, окислы Fe — 2, акцессорные турмалин, циркон и апатит — 1.

Весьма детальное изучение сланцев Чаттануга позволило Дж. Шопфу различить в них остатки планктонных морских водорослей *Foerstia thalli*, фрагмент крупного альгоида *Prototaxites*, а также обломки витринизированной древесины *Callixylon*. Кроме того, он описал два типа спороподобных тел: а) «аномальные», напоминающие род *Tasmanites*, и б) гораздо более редкие споры наземных растений. Зола концентрата *Foerstia thalli*, выделенного из сланца Хурон, обогащена Cu, Mo, Mn, V, Y, U по сравнению с золой вмещающего сланца. Это позволяет допускать приуроченность перечисленных металлов к скоплениям ОВ планктонного происхождения.

И. Брегер и А. Браун [423] подметили, что содержание U на площади распространения сланца Чаттануга² уменьшается от юго-восточной части палеобассейна к северо-западной. Согласно палеогеографической реконструкции (рис. 9), такое уменьшение отвечает удалению от береговой линии моря. Это проинтерпретировано как указание на терригенный источник урана. Содержания U жестко коррелировали с содержанием ОВ в сланце.

Представления о генезисе сланцев Чаттануга претерпели характерную эволюцию. В 1951 г. В. Рич опубликовал блестящую статью, в которой доказывал глубокоководную природу черных сланцев всего Предаппалачского пояса [543]. В числе свидетельств этого он называл следующее: само обилие легкого ОВ, которое не должно осаждаться на месте в зоне волнений; наличие маркирующих тонких прослоев измененного вулканического пепла (раньше они ошибочно принимались за песчаники) — признак тихоходной (глубоководной, по Ричу) седиментации; наличие очень тонких конденсированных прослоев, состоящих из фосфатных конкреций, конодонтов, фосфатизированной чешуи рыб (lag concentrates) — указание на перерывы в седиментации глубоководного типа. Наконец, состав фауны, также указывающий скорее на пелагические, чем на прибрежные условия. Однако ни идеи Рича, ни его новая «эксперантская» терминология не были приняты. Для обозначения топофаций дна он предложил термины unda (мелкий шельф в зоне волнений), clino (крутой склон, глубокий шельф) и fondo (пелагическая равнина). Сланцы Чаттануга, как он утверждал, накапливались в фации fondo. Геологи, изучавшие впоследствии ураноносность сланцев Чаттануга, в частности Л. Конент и В. Суэнсон [440], утверждали, что они мелководные. Крайним выражением «мелководной» концепции Конента и Суэнсона является модель Брегера и Брауна [422]. На месте современного «бассейна» Нэшвилл в центральной части шт. Кен-

² В основном они изучали верхнюю, наиболее углеродистую и ураноносную пачку Гасссауэй.

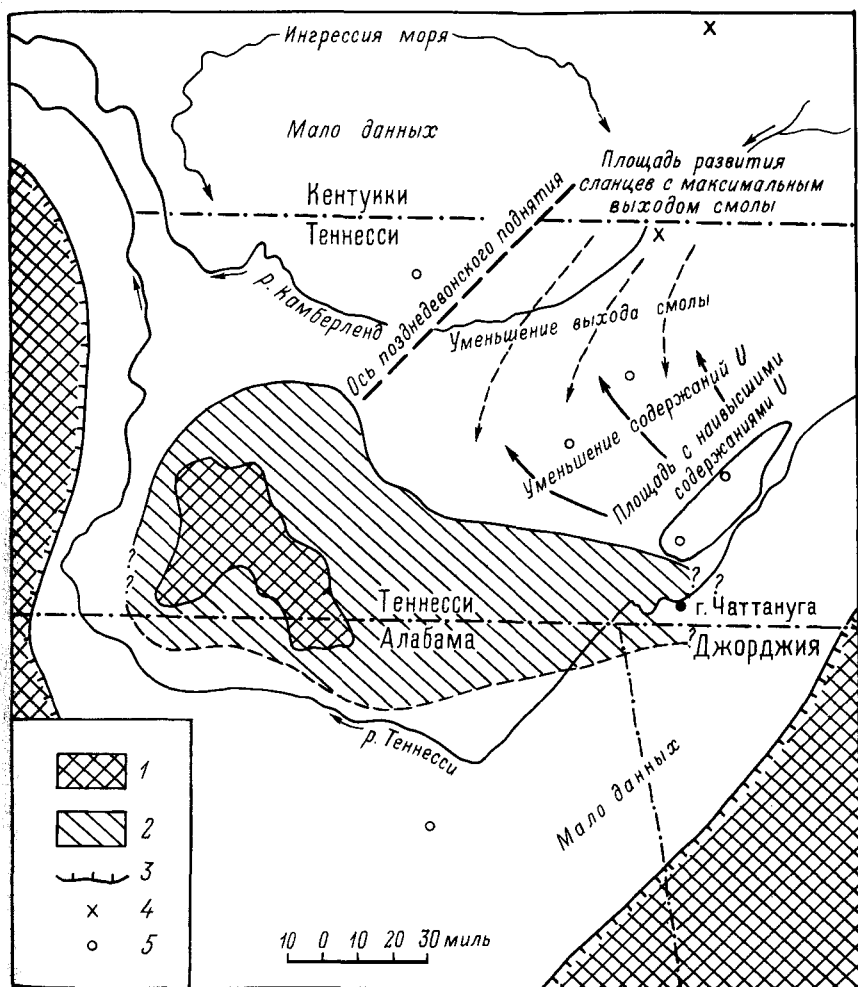


Рис. 9. Схема палеогеографии позднедевонского морского бассейна Чаттануга. По И. Брегеру, А. Брауну [423].

1 — суша в период накопления пачки Гассуэй; 2 — суша в период накопления нижней пачки Дауэллтаун (предположительно); 3 — предполагаемая береговая линия моря Чаттануга в максимуме трансгрессии; 4 — обнажения; 5 — скважины.

тукки, где нет чаттанугских сланцев, начиная с ордовика существовало поднятие, которое начало покрываться водами трансгрессирующего с севера моря только в позднем девоне. Тем не менее длительное время сохранялся барьер северо-восточного простиранья, разделявший чаттанугское море на два полузамкнутых эвксинных бассейна: северо-западный (Теннесси, Кентукки) и юго-восточный (Теннесси, Алабама). Море, затопившее пенепленизированную сушу, было крайне мелководным; обстановки седимен-

тации, как полагают, весьма напоминали современные соляные марши у берегов Луизианы.

Нам представляется, что между представлениями Рича и его оппонентов нет непримиримых противоречий. Ведь Рич (исходя из волнового базиса в 200 футов или около 60 м) определял глубины чаттанугского бассейна не более чем в 200 м. Такие глубины вполне допустимы для депрессионных зон эпикратонного моря.

Недавно стратиграфический аналог сланцев Чаттануга — сланец серии Нью-Олбани — стал объектом тщательного литологического изучения [438]. С использованием большого материала бурения удалось выявить фациальные переходы черных сланцев и предложить правдоподобную реконструкцию морского бассейна в D_3 — C_1 на территории шт. Иллинойс (рис. 10). Как видим, палеогеографические реконструкции Р. Клаффа [438] подтверждают представление Рича о том, что черные сланцы — это образования относительно глубоководные. По аналогии с домаником можно допускать, что сланцы типа Чаттануга накапливались в условиях значительной недокомпенсации погружения седиментацией. Крайне вялая седиментация изредка прерывалась эпизодами слабого глубоководного перемыва, уносившего из осадка тонкую фракцию и оставлявшего на месте «конденсированный» фосфатный шлик. Причина почти выключенного терригенного сноса (тонкая кластика в сланцах Чаттануга имеет в основном золую природу) — развитие коры выветривания на ближайших островных сушах; на это указывает и присутствие «законсервированного» в пиритовых конкрециях каолинита в сланцах [409].

При явном сходстве Чаттануга имеет и два существенных отличия от доманика: а) сланцы почти бескарбонатные, б) они крайне бедны фауной. Чаттанугское море, видимо, представляло собой стагнированный бассейн с доходящей почти (?) до дна зоной кислородного минимума с высоким содержанием в ней CO_2 , а может быть, и периодическим присутствием H_2S .

Из других черных сланцев D_3 — C_1 лучше изучены горючие сланцы Припятского прогиба в Белоруссии, описанные в монографии Л. Ф. Ажгиревич и в ряде статей [7, 358 и др.]. Есть некоторые данные и о геохимии сланценосной толщи [102].

Припятский прогиб вытянут в субширотном направлении на 280 км при ширине до 130 км и ограничен крупными разломами. Он заложился в теле Русской платформы в конце D_2 —начале D_3 . Сланценосная толща занимает в основном западную часть прогиба, имеет возраст D_3^2 — C_1 (в основном озерско-хованский горизонт фамена) и достигает мощности 400 м. Горючие сланцы сосредоточены на двух основных стратиграфических уровнях (горизонтах), лучше изучены четыре пласта промышленного значения. По мнению Л. Ф. Ажгиревич, они представляют собою глинистые, мергелистые, известковистые и туфогенные породы, содержащие $ОВ$ от 2—3 до 15—30 %. По составу минерального вещества она выделяет две группы сланцев: с мергельной и с глинистой основой. Минеральная часть сланцев представлена глинистым веществом, карбонатами, обломочным материалом алевритовой размер-

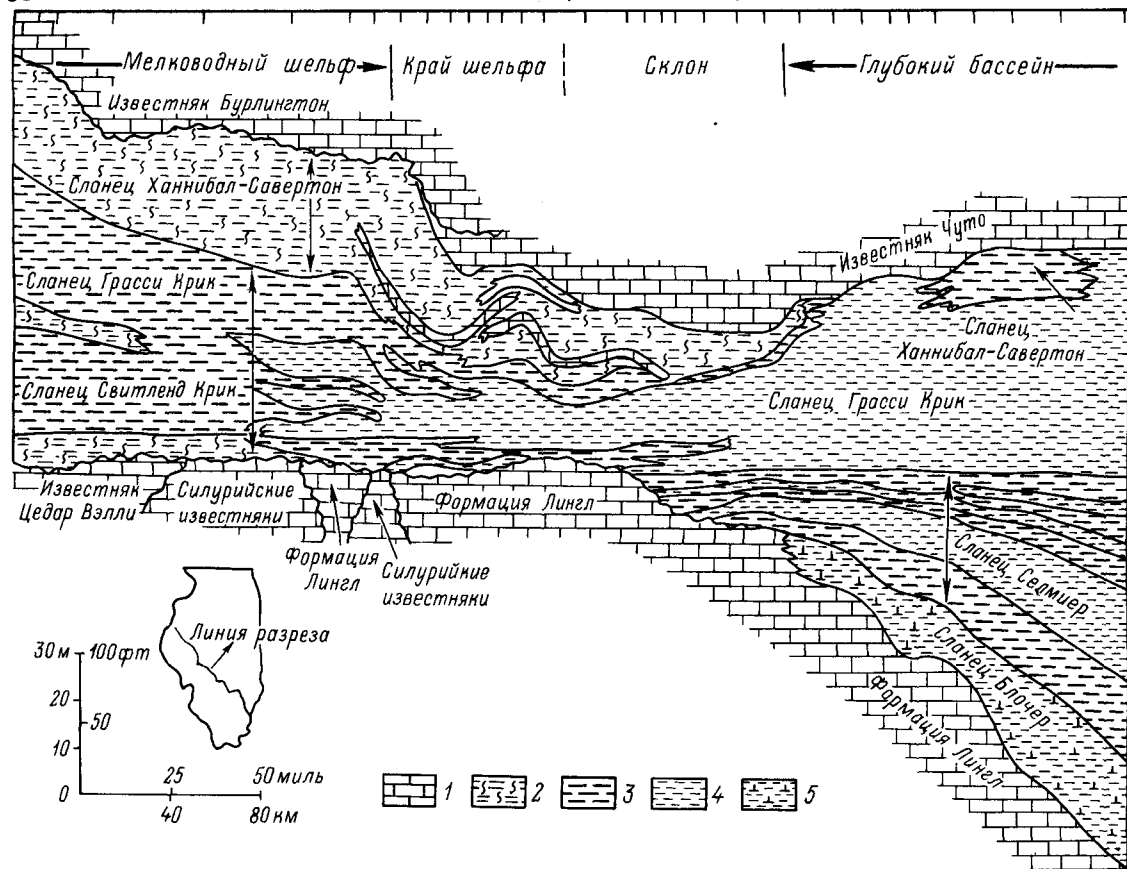


Рис. 10. Профиль через толщу сланцев Нью-Олбани в шт. Иллинойс, на котором дана фациальная интерпретация отложений с ССЗ на ЮОВ: мелкий шельф, край шельфа, склон, глубоководный бассейн. По [438, fig. 10].

Литофаии: 1 — богатые фауной известняки; 2 — биотурбированные аргиллиты; 3 — сланцы с плохо выраженной слоистостью и пластовой отдельностью; 4 — тонкослоистые сланцы; 5 — известковистые сланцы.

ности и пирокластикой. Среди глинистых минералов преобладают гидрослюда и монтмориллонит, но присутствует (в туфогенных мергельных сланцах), иногда в изобилии, и палыгорскит. В обломочном материале преобладает кварц, есть малая примесь К-полевого шпата. На карбонаты (кальцит, меньше доломита) приходится до 45 % породы. Карбонаты в основном хемогенные (тонко- и мелкозернистые и пелитоморфные).

В составе ОВ сланцев преобладают коллоальгинит и его сорбированный дериват — сорбоколлоальгинит. В подчиненном количестве присутствуют талломоальгинит и красновато-коричневые в шлифе фрагменты псевдовитринита — вероятно, детрит бурых водорослей. Характерно довольно значительное количество фюзенизированных микрокомпонентов, есть также макро- и микроспоры. ОВ отвечает стадиям катагенеза Д или Б—Д. Комплекс признаков (в основном химических) позволяет заключить, что главным продуцентом ОВ были цианеи.

Предполагают, что сланцы накапливались в морском бассейне с повышенной соленостью, в условиях субаридного и аридного климата, о чем кроме состава глинистых минералов и залегания сланцев непосредственно выше соленосной толщи может свидетельствовать и наличие фюзенизированных остатков терригенных растительных тканей: «вероятно, они попали в бассейн седиментации уже в виде фрагментов фюзинита, главным образом бесструктурного» [7, с. 183]. Само сланценакопление связывают с повышенной биопродукцией. Средняя скорость седиментации, однако, была очень высокой — около 1 мм/10 лет. Положение самых богатых пластов в палеоструктуре, а именно приуроченность их к присводовым частям конседиментационных поднятий, объясняют тем, что приподнятые участки дна располагались в пределах фотической зоны, необходимой для фотосинтезирующей биоты.

В последнее десятилетие проводились обширные регионально-геохимические исследования черносланцевых толщ Лемвинской зоны Полярного Урала и гомологичной ей сланцевой (или Карской) зоны Пай-Хоя. Кроме силурийских отложений (табл. 32) массовым развитием черных сланцев отличаются еще две выделяемые А. И. Елисеевым формации: фтанитовая D_3-C_1 и толеровая D_3-C_2 ; на Полярном Урале к ним относятся соответственно няньворгинская (или колокольненская, хойлинская) и воргашорская свиты, а на Пай-Хое — путьюская, громышорская и толща C_{2+3} , выделенная А. С. Микляевым [129, 131].

На крупных коллекциях, охватывающих тысячи проб и образцов, изучали особенности литологии этих толщ [241], в том числе конкреционные комплексы и отдельные типы конкреций [169, 384]; исследовали геохимию Sr, Ba, Mn, Se, Hg, B и проблемы рудогенеза [132, 133, 241, 385]; выясняли изотопный состав карбонатного углерода; разрабатывали методы петрохимической диагностики вулканогенной примеси в породах [388, 389]. Недавно стали публиковаться и первые результаты изучения ОВ, находящегося на стадиях антрацита—графита [390]. Наконец, с этими толщами связана разнообразная и специфичная минерализация

как гидротермальная, так и гипергенная; она изучалась проф. Н. П. Юшкиным и его коллегами [394—400 и мн. др.]. В отношении геохимии других черных сланцев D_3 — C_1 , C_2 — P_1 на территории СССР имеются только ограниченные данные по Центральному Тянь-Шаню, СВ Якутии, Казахстану [89, 339 и др.].

В период массового радиометрического обследования черных сланцев США была выявлена и повышенная радиоактивность черных сланцев пенсильвания — угленосного на востоке и морского на западе. Эти породы содержат фосфатные стяжения и зерна, иногда также скопления костей динозавров [572]. Вопросам геохимии пенсильванских черных сланцев посвящены работы по группе штатов Мидконтинента [442, 583], особенно по шт. Канзас [572, 584, 585], а также по шт. Иллинойс, где черные сланцы лежат в кровле угольных пластов.

Настоящим геохимическим феноменом являются фосфатоносные и ураноносные («конденсированные») черные сланцы Миссури и Канзаса, которые на большой территории сильно обогащены цинком, в среднем до 0.1—0.3, максимально до 0.95 % [442].

Палеоэкологический анализ ассоциаций конодонтов в верхнепенсильванских черных сланцах Канзаса дает свидетельства их относительной глубоководности [479].

Особый фациальный тип представляет черносланцевая пачка Парадокс в эвапоритовой пенсильванской свите Хермоза, шт. Юта. Здесь насчитывается до 30 слоев низкоуглеродистых черных сланцев мощностью 10—40 футов, обогащенных хлором, отчасти также бором и литием [581]. На Западе США заслуживают упоминания и более древние сланцы миссисипия — ванадиеносные в Юте [572] и ураноносные в Монтане [513].

Геохимическая информация о черных сланцах D_3 , C_1 , C_2 — 3 Западной Европы довольно скудна. Имеются некоторые данные о черных сланцах Рейнских сланцевых гор, об ураноносных сланцах Вогезов [572] и озерных горючих сланцах C_1 Шотландии, добывавшихся еще с XVII века [277, 572]. В угленосной толще карбона Англии имеются выдержанные на площади слои с морской фауной, служащие хорошими маркирующими горизонтами. Они отвечают периодам быстрых, но непродолжительных морских трансгрессий. Наиболее известен углеродистый ураноносный прослой Мэнсфилд³ в Йоркшире [402, 560].

В табл. 33 сведены составы черных сланцев Чаттануга и доманика. Первые представляют собой алюмосиликатные породы (сиаллиты) или железисто-силикатные (сиферлиты) и отличаются мощными накоплениями серы. Присутствие сиферлитов (2) может указывать на примесь базитовой пирокластике.

Для доманика характерно присутствие кахитолитов (горючих сланцев), содержащих до 20 % $C_{орг}$. Основа их либо кремнисто-карбонатная (5, 8), либо существенно кремнистая (7). Такой же состав, определяемый соотношением между $SiO_{2\text{ св}}$ и $CaCO_3$, имеют

³ Не путать с мансфельдскими медоносными сланцами (Купфершифер) в основании цехштейна (P_2) в ГДР и ФРГ.

Химический состав черных сланцев D_3^2 Чаттануга (США), доманика D_3^1 Тимано-Печорской провинции и Волго-Уральской области

Компо- ненты	Сульфидные углеродистые сиаллиты	Сульфидные углеродистые сиферлиты	Сульфидные углеродистые сиаллиты	Кахи- толит	Карбонат- ные кахи- толиты	Углероди- стые сиал- литы	Кахи- толиты	Карбонат- ные кахи- толиты	Углероди- стые кар- бонато- литы	Карбонатный углеродистый силит	Углероди- стые кар- бонато- литы
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
SiO ₂	52.80	47.60	57.75	55.41	29.95	63.42	51.04	38.83	23.55	42.30	31.24
TiO ₂	0.76	0.68	0.85	0.18	0.24	0.16	0.32	0.13	0.01	0.23	0.08
Al ₂ O ₃	12.20	10.87	14.35	3.77	3.27	2.28	3.37	2.97	1.89	2.34	2.60
Fe ₂ O ₃	7.96	10.80	4.65	0.95	—	0.24	0.08	0.26	0.42	—	1.18
FeO					0.97	0.77	1.71	1.37	0.97	2.06	
MnO	0.03	0.02	0.07	0.02	0.04	0.03	0.04	0.08	0.09	0.04	0.02
MgO	1.20	1.06	2.58	0.80	1.03	0.89	0.91	0.81	1.09	1.17	2.23
CaO	0.84	0.60	2.37	8.91	22.21	10.58	9.06	17.23	28.04	20.05	33.00
Na ₂ O	0.56	0.42	0.56	<0.1	0.17	0.18	0.24	0.13	0.15	0.21	1.17
K ₂ O	3.68	3.67	4.41	0.75	0.68	0.48	0.63	0.54	0.29	0.57	1.34
H ₂ O		(1.38)		(1.02)	(1.62)	(1.01)	(1.59)	(0.94)	(0.81)	(0.92)	
П. п. п.	19.70	23.67	11.53	28.29	40.25	20.66	31.97	36.05	41.58	30.89	27.17
CO ₂		(0.20)			(16.83)	(7.93)	(4.97)	(12.74)	(21.84)	(16.80)	
P ₂ O ₅	0.34	0.30	0.20	0.32	0.34	0.18	0.37	0.27	0.26	0.29	0.29
S	5.71	(7.59)	(3.15)	0.65	(1.19)	(0.48)	(1.16)	(1.59)	(1.36)	(0.58)	(0.07)
C _{орг}		(14.50)	(13.73)			(6.51)					(6.79)
SrO				0.04	0.05	0.05	(0.01)	0.05	0.05		0.02
Сумма	100.07	99.69	99.32	99.90	99.21	99.92	99.74	98.74	98.44	100.15	100.34

Примечание. Чаттануга, пачка Гассауэй: 1 — черные сланцы, $n=7$; 2 — то же, $n=5$; пачка Дауэлтаун: 3 — черные сланцы, $n=4$. Тимано-Печорская провинция, руч. Доманик: 4 — черный сланец, $n=2$; 5 — то же, $n=2$; в сумме 0.01 % BaO; 6 — черные сланцы, битуминозные мергели, $n=6$; р. Чуть: 7 — черные сланцы, $n=3$, в сумме 0.01 % BaO; 8 — битуминозный черный сланец, горючий сланец, $n=2$, в сумме 0.02 % BaO; 9 — горючие сланцы, $n=3$, в сумме 0.05 % BaO; 10 — коричневый известко- вистый сланец. Волго-Уральская область: 11 — черные сланцы, $n=5$. Использованы анализы Г. В. Лебедевой (1986 г.), Я. Э. Юдо- вича (1986 г.), Л. Конента и В. Суэнсона [440], П. Мучлера и др. [523].

и другие, менее углеродистые породы доманика. Заметим, что низкие содержания железа и щелочей, как правило, пониженные значения титанового модуля — все это свидетельства против наличия в доманике существенных количеств вулканогенного материала. Только ан. 11, характеризующий доманик Волго-Уральской области, отличается повышенным модулем $\text{HM} + \text{KM} = (\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})/\text{Al}_2\text{O}_3$, что может указывать на примесь полевошпатовой пирокластики. Но в типовом ухтинском доманике только самые кремнистые породы (6) имеют слегка повышенное значение этого модуля (0.44). Очень низкая железистость (модуль ЖМ), низкие содержания Ва, Мп и других «эксгальтивных» элементов-примесей заставляют также отклонить идею о каких-то эксгальтициях, якобы поступавших в доманиковый бассейн [200].

В табл. 34 даны составы пайхойских черных сланцев D_2 , D_3 и $D_3\text{—C}_1$. Это существенно кремнистые породы — силиты. Присутствие щелочных разновидностей (6) указывает на вклад пирокластики. В них иногда повышен железный модуль ЖМ, что является другим указанием на такой вклад [388].

Более разнообразны составы черных сланцев карбона Пай-Хоя и Сев. Урала (табл. 35, 36), где кроме силитов есть и сиаллиты.

Т а б л и ц а 34

Химический состав черных сланцев D_2 , D_3 и $D_3\text{—C}_1$ Пай-Хоя и Лемвинской зоны Полярного Урала (6)

Компо- ненты	Силиты	Углеродистые силиты				Щелочные углероди- стые силиты	Углероди- стые силиты
	1	2	3	4	5	6	7
SiO_2	77.85	82.56	88.66	87.70	70.65	59.76	89.39
TiO_2	0.37	0.23	0.29	0.11	0.57	0.56	0.20
Al_2O_3	7.85	5.62	2.66	3.07	11.71	11.89	2.95
Fe_2O_3	3.46	2.38	0.73	0.79	1.34	0.85	0.24
FeO			1.01	1.29	1.21	1.30	0.77
MnO	0.10	0.02	0.02	Сл.	0.03	0.02	0.02
MgO	1.21	1.31	0.42	0.49	1.21	1.18	0.42
CaO	0.80	0.89	0.24	0.31	0.55	0.59	0.47
Na_2O	0.06	0.04	0.11	0.47	1.40	3.81	0.06
K_2O	2.04	1.64	0.41	0.67	2.63	1.65	0.77
H_2O^+	3.34		(1.72)	(3.06)	(5.72)	(5.80)	1.37
H_2O^-	0.72	(0.32)	(0.46)	(0.55)	(1.07)	(1.10)	0.32
П. п. п.	(3.83)	4.23	5.07	5.56	8.33	18.04	(4.10)
CO_2	0.07	(0.35)	(0.20)	(0.15)	(0.23)	(0.23)	0.27
P_2O_5	0.16	0.21	Сл.	0.18	0.11	0.05	0.03
S	0.48	(0.24)	(0.06)	(0.10)	(0.03)	(0.17)	0.15
$\text{C}_{\text{орг}}$	2.87	(2.97)	(3.30)	(3.78)	(3.91)	(13.86)	3.27
Сумма	101.20	99.13	99.69	100.64	99.74	99.77	100.64

Примечание. D_2 , падейская свита: 1 — глинисто-кремнистые сланцы, $N=3$, $n=13$; D_3 , путьюская и громашорская свиты: 2 — кремнистые сланцы, $N=1$, $n=3$; 3 — туффит, $\text{BaO}=0.07\%$; 4 — кремнистые сланцы, $N=1$, $n=9$; 5 — глинисто-кремнистые сланцы, $N=1$, $n=11$; 6 — углеродистый глинисто-кремнистый сланец, $\text{BaO}=0.06$, $\text{PbO}=0.012\%$. $D_3\text{b—C}_1$, громашорская свита: 7 — кремнистые сланцы, $N=6$, $n=28$.

Химический состав черных сланцев С₁ Пай-Хоя и Лемвинской зоны Полярного Урала

Компоненты	Углеродистые слиты							Сиаллиты	Углеродистые слиты		Сиаллиты
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
SiO ₂	88.82	81.09	86.34	82.82	73.37	64.81	79.86	60.69	73.81	62.56	64.56
TiO ₂	0.07	—	0.10	Сл.	0.29	0.13	0.40	0.86	0.59	0.40	0.63
Al ₂ O ₃	1.75	2.78	1.74	2.42	6.21	3.62	6.28	15.41	7.59	12.99	13.65
Fe ₂ O ₃	0.94	1.33	1.45	0.37	2.95	5.15	0.31	1.92	1.92	2.73	4.01
FeO	0.51	0.78	—	6.97	—	—	0.46	5.09	1.36	0.50	1.98
MnO	0.02	0.01	0.01	0.06	0.04	0.01	0.01	0.08	0.05	Сл.	0.03
MgO	0.15	0.25	0.38	0.15	1.18	2.32	0.97	3.40	1.26	1.28	1.63
CaO	0.88	2.52	2.64	0.80	3.66	9.74	0.63	1.04	1.18	0.48	0.67
Na ₂ O	0.04	0.07	0.04	0.03	0.92	0.32	0.14	2.30	0.40	2.64	2.97
K ₂ O	0.26	0.34	0.37	0.27	1.14	0.50	1.26	2.24	1.95	2.21	1.38
H ₂ O ⁺	2.18	2.44	(1.42)	1.19	—	(2.32)	—	—	(2.96)	(5.64)	(6.19)
H ₂ O	0.36	1.87	(0.34)	0.24	(0.93)	—	0.52	(0.27)	(1.00)	(1.02)	(1.43)
П. п. п.	(8.18)	(8.80)	7.63	—	7.13	13.57	(2.11)	4.69	8.10	13.40	7.75
CO ₂	0.60	0.58	(1.87)	0.53	(1.88)	—	Сл.	Сл.	(1.56)	—	(0.17)
P ₂ O ₅	0.25	1.07	0.13	0.08	0.17	0.15	0.04	0.15	0.21	0.23	0.22
S	0.29	0.97	(0.22)	0.22	(1.56)	(0.08)	0.74	0.31	(0.12)	(0.15)	(0.11)
C _{орг}	3.45	3.79	(4.80)	6.34	(3.28)	(7.02)	8.15	(2.30)	(4.94)	(8.11)	(2.04)
Сумма	101.02	100.08	100.83	102.41	97.06	100.36	99.61	97.87	100.25	99.60	99.56

Примечание. Пай-Хой: 1 — фаниты, $N=2$, $n=14$, $BaO=0.59\%$; 2 — выщелоченные пористые кремнистые сланцы, $n=7$, $BaO=0.63\%$; 3 — кремнистые сланцы, $N=5$, $n=24$; 4 — глинисто-кремнистый сланец; 5 — глинисто-кремнистые сланцы, $N=1$, $n=3$; 6 — глинисто-кремнистые сланцы с карбонатным материалом, $N=1$, $n=7$, $SiO_2=0.04\%$; 7 — углеродистые глинисто-кремнистые сланцы, $N=2$, $n=4$, $V_2O_5=0.12\%$; 8 — глинистые сланцы, $N=1$, $n=4$. Лемвинская зона Полярного Урала: 9 — кремнисто-глинистые сланцы, $N=1$, $n=5$, $Ni=0.01$, $V_2O_5=0.07\%$; 10 — углеродистый кремнисто-глинистый сланец, $ZnO=0.03$, $BaO=0.13$, $NiO=0.02\%$; 11 — глинистый сланец, $Zn=0.019$, $Cu=0.014$, $BaO=0.05\%$.

Химический состав черных сланцев C_2-C_3 Пай-Хоя и $C_3(?)—P_1$ Лемвинской зоны Полярного Урала

Компоненты	Углеродистые фосфатолиты	Углеродистые силиты		Углеродистые карбонатные силиты	Углеродистые силиты	Щелочные углеродистые силиты		Сиферлит
	1	2	3	4	5	6	7	8
SiO ₂	29.30	73.05	71.08	36.02	65.74	58.47	54.64	54.44
TiO ₂	0.05	0.45	0.56	0.13	0.58	0.89	0.75	0.77
Al ₂ O ₃	1.96	8.16	10.38	4.39	11.84	17.90	17.70	10.84
Fe ₂ O ₃	3.76	1.60	1.03	1.46	2.76	2.49	2.63	3.68
FeO		2.71		0.47	1.36	3.28	4.74	10.54
MnO	0.87	0.16	0.01	0.22	0.06	0.05	0.05	0.08
MgO	0.72	1.41	1.71	4.41	1.89	1.98	1.85	2.42
CaO	31.46	1.96	0.44	20.96	0.30	0.77	0.48	4.32
Na ₂ O	0.49	0.83	0.39	0.04	0.82	2.09	1.54	0.88
K ₂ O	0.19	1.93	2.69	0.25	3.01	3.50	3.36	0.90
H ₂ O ⁺		(2.93)	(2.41)	4.41	3.39	(4.91)	(6.74)	(5.57)
H ₂ O [—]	0.25	(0.55)	(0.70)	3.14	0.86	(0.53)	(0.88)	(0.40)
П. п. п.	(3.09)	8.08	10.28	(26.75)		7.97	11.32	7.53
CO ₂	Сл.	(1.63)	(0.28)	12.34	0.28	(0.38)	(0.20)	(0.46)
P ₂ O ₅	19.84	0.22	0.08	0.70	0.13	0.19	0.31	2.79
S	2.16	(0.53)	(0.61)	2.62	0.90	(0.02)	(0.03)	(0.003)
C _{орг}	5.58	(3.47)	(8.80)	5.77	7.67	(3.09)	(5.46)	(2.21)

Примечание. Пай-Хой: 1 — фосфоритовые конкреции, $N=2$, $n=10$, $F=1.43\%$; 2 — глинисто-кремнистые сланцы, $N=7$, $n=36$; 3 — углеродистые глинисто-кремнистые сланцы, $N=1$, $n=9$; 4 — карбонатный глинисто-кремнистый сланец, $BaO=0.08$, $ZnO=0.24$, $CuO=0.41$, $CoO=0.02\%$; 5 — углеродистые кремнисто-глинистые сланцы, $N=1$, $n=3$; Лемвинская зона Полярного Урала: 6 — аргиллиты, $N=4$, $n=39$, $BaO=0.02\%$; 7 — аргиллиты из почвы конкреционного кремнистого прослоя, $BaO=0.26\%$; 8 — глинистый сланец, $ZnO=0.05\%$.

Многие из них характеризуются повышенными содержаниями Ba. Примесь пирокластики здесь также вполне вероятна (6—8 в табл. 36), но характерно, что настоящие туфы, переслаивающиеся с черными сланцами, — это породы практически безуглеродистые. Вероятно, пеплопады периодически убивали радиолярный планктон [389, 390].

ПЕРМЬ (286—248 МЛН. ЛЕТ) И ТРИАС (248—213 МЛН. ЛЕТ)

Из пермских черных сланцев лучше всего изучены медистые сланцы Европы (Купфершифер), фосфоритоносная свита Фосфория в западных штатах США и горючие сланцы Австралии, а из триасовых — горючие сланцы Австрии.

Верхнее подразделение перми Западной Европы, называемое цехштейном (Zechstein — рудный камень), представляет собою в формационном отношении верхнюю молассу. В основании ее залегают грубообломочные красноцветы, затем следуют медистые

мергелистые сланцы — Купфершифер,¹ которые выше перекрываются «цехштейновым известняком». Выше залегает эвапоритовая толща [20]. Таким образом, Купфершифер — это второй слой снизу в разрезе германского цехштейна. Он представляет собою темную тонкозернистую существенно мергелистую породу, обогащенную ОВ и сульфидами меди, свинца и цинка, за что и получил свое название Kupferschiefer (нем.) — медный сланец. Органическое вещество находится по немецкой классификации на стадиях газовых — жирных — углей, что соответствует, по донецкой классификации, примерно марке Ж. Купфершифер заметно битуминозен, содержание битумоидов составляет от 2 до 15 % на ОВ. Кроме того, много твердых асфальтоподобных битумов — продуктов местной миграции в пределах пласта.

Снизу вверх по разрезу пласта Купфершифер уменьшаются его глинистость (соответственно сланцеватость), содержание ОВ (соответственно и битуминозность), увеличиваются карбонатность и содержание терригенных примесей. В итоге многолетнего изучения список минералов Купфершифер (кроме рудных) включает в себя кальцит, доломит, кварц, полевошпат, биотит, серицит, каолинит, иллит, хлорит, гипс, ангидрит, глауконит (!), а из акцессорных тяжелых минералов — циркон, турмалин, апатит, рутил, анатаз.

Тонкий пластик Купфершифер, необыкновенно богатый Cu, Zn, Pb, Ag и другими металлами-халькофилами и бывший в течение столетий основой горнорудной промышленности Германии, — настоящий природный феномен.² Ему посвящена значительная литература, в том числе и на русском языке [20, 54, 151, 208, 273, 337]. Много лет изучают Купфершифер в районе предгорьев Гарца (Мансфельд—Зангерсхаузен) [424, 496, 572]. В последние годы крупный вклад в изучение Купфершифер внесен польскими геологами, работавшими на месторождении Предсудетской мульды [477, 498, 572]. Кроме того, образцы Купфершифер, попавшие во все геологические музеи мира, служили излюбленным объектом анализа на отдельные элементы. В них определяли Li [572], Tl [489], Sr [572], Ti, V, Mo [418], Re [151, 496, 572], Cu, Zn, Pb, Ag (во всех работах), а также Cd, Hg, Bi [489, 490, 572], Se, As, Sb [490] и платиноиды [572]. Рудоносная зона в основании цехштейна, которая представлена самим Купфершифер и отчасти подстилающими и перекрывающими породами с запасами Cu, Pb, Zn, измеря-

¹ В Англии (Восточный Дархэм) их стратиграфическим и фаціальным эквивалентом является Marl Slate (мергелистый сланец) [572].

² Показательны средние данные, вычисленные нами для района Зангерсхаузена по анализам Г. Кницшке [496]:

$C_{орг}$ — 8.17 %,	Zn — 1.25 %,	Co — 93 г/т,	Mo — 201 г/т,
S — 2.71,	Pb — 0.64,	Ni — 107,	Ge — 8.4,
Cu — 2.95,	Ag — 106 г/т,	V — 600,	Re — 21.

К этому добавим вычисленные нами по данным В. Юнга и др. [489, 490] средние содержания Se, Cd, Tl: 32, 18 и 10 г/т соответственно.

емыми многими миллионами тонн, протягивается из Юго-Восточной Англии через Нидерланды, ФРГ и ГДР в ПНР и далее в СССР. В Предсудетской моноклинали (ПНР) расположено самое крупное медное месторождение Европы. Подмечено, что медное оруденение встречается только там, где имеются выступы поднятия варийский-ского складчатого фундамента под молассой [20].

Как отмечает К. Ведеполь [54, с. 406], от южной части ранне-цехштейнового бассейна к северу, т. е. по мере удаления от древней области сноса, убывают содержания Cu , Zn и Pb . Эта важная закономерность указывает на терригенный источник цветных металлов в Купфершифер.

Й. Пауль [364, с. 432] выделяет три главные фации Купфершифер: бассейновую, склоновую и группу фаций поднятий, включающую три разновидности (рис. 11).

Важные данные об условиях образования Купфершифер получили польские геологи, изучавшие Предсудетские месторождения [477]. В отличие от месторождений ФРГ и ГДР здесь медная минерализация заходит далеко в подстилающие красноцветы нижней перми. Зоны минерализованных песчаников в подошве Купфершифер имеют вид протяженных полос длиной до 8 км, с многочисленными карманами глубиной до 45 м. В перекрывающих карбонатах минерализованные зоны образуют «холмы» высотой до 4 м и протяженностью также до 8 км. Если в красноцветах содержания Cu редко превышают 1 %, то в карбонатах кровли они могут быть и выше, чем в самих Купфершифер.

Палеофациальный анализ проводился здесь путем построения так называемой редокс-карты, где за меру редокс-потенциала было принято отношение форм серы в породах: $\text{S}^{6+}/\text{S}^{2-}$. Интерпретация этой карты с учетом литологических данных позволила реконструировать обстановку накопления Купфершифер (рис. 12). Юго-восточную часть территории занимало эпиконтинентальное море, а северо-западную — соленая лагуна, отделенная от моря песчаным баром, на котором в дальнейшем (при углублении бассейна, связанном с трансгрессией) развивались карбонатные биогермы. В лагуне вначале сидились доломиты, затем сульфаты. Углеродистые осадки формировались только в краевых, самых мелководных частях лагуны. В ее центральной части высокая концентрация солей подавляла всякую жизнь. Часть морского бассейна с внешней стороны бара характеризовалась застойными водами вследствие галоклина. Последний создавался путем периодического перетока вод в лагуну и противотока по дну рассолов из лагуны. На дне моря накапливались углеродистые илы, в них шла сульфат-редукция, и выделявшийся сероводород заражал воду бассейна. Разница физико-химических условий осаждения сульфидов привела к резкой дифференциации Pb и Cu ($\pm \text{Zn}$) на фациальном профиле. В соленой лагуне сидел только галенит, а в застойном море — только халькозин и халькопирит ($\pm$ сфалерит); в лагуне формировались смешаннослойные глинистые минералы типа монтмориллонит-иллит, в море — только иллит.

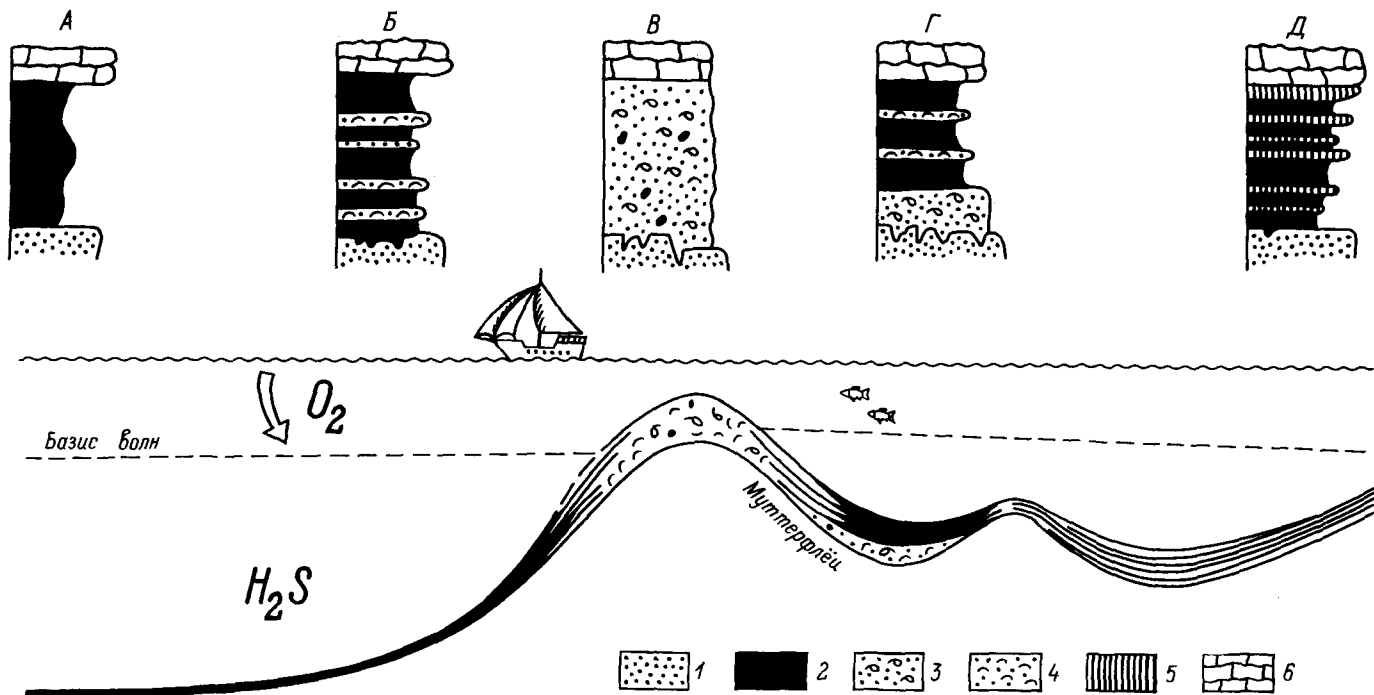


Рис. 11. Фациальная модель на период образования Купфершифер. По В. Паулю [364, с. 432].

Фациальные типы разреза: А — бассейновая черносланцевая фация, Б — склоновая фация, В — фация поднятий выше хемоклина, Г — то же, в мелких депрессиях с карбонатами (рудоносный пласт «Муттерфлёт»), Д — то же, ниже хемоклина. 1 — докембрийские отложения, 2 — тонкослоистые черные сланцы. 3 — карбонаты с автохтонной фауной, 4 — ракушники, 5 — частое переслаивание карбонатов и глинистых сланцев, 6 — известняки докембрия.

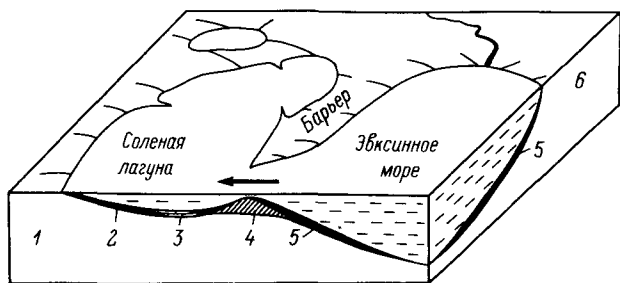


Рис. 12. Блок-диаграмма, показывающая прибрежную часть раннецехштейнового моря в период накопления пачки Купфершифер (черное). По С. Харанжику [477, р. 492] с упрощениями.

1, 6 — доцехштейновые красноцветы, 2 — свинцовоносные черные сланцы, 3 — минерализованные доломиты с включениями ангидрита, 4 — минерализованные песчаники (на контакте с доломитами — с ангидритовым цементом), 5 — меденосные черные сланцы.

Черносланцевая свита Фосфория привлекала внимание геологов как крупнейшее месторождение фосфоритов и ванадия; в ней также повышено содержание урана, хотя возможности его извлечения расценивают не слишком оптимистически.

Богатые фосфориты (в пластах мощностью более 3 футов) содержат 31 % P_2O_5 , 0.012—0.024 % U_3O_8 [460].

Этой толще (формации по терминологии американских геологов) посвящен ряд работ, в том числе и на русском языке [50]. Освещались геология и литология фосфатоносных толщ [475, 572], геохимия U и V [485, 558, 572], изотопная геохимия карбонатного углерода. Кроме того, геохимическая информация отчасти рассеяна по другим работам [581 и др.].

В свите Фосфория, развитой на огромной территории западных штатов США (главным образом Монтаны, Айдахо, Вайоминга и Юты, но захватывающей и часть Невады), выделяют три пачки (member): Мид Пик, Рекс черт (существенно кремнистую) и Риторт (существенно терригенную). Нижняя свита Мид Пик по составу силикатно-фосфатно-карбонатная. В разрезе Коал Каньон (крайний запад шт. Вайоминг) из общей мощности свиты 268 футов на нее приходится 143 фута. Эта пачка представляет собою уникальный геологический объект, ибо средневзвешенное по мощности содержание P_2O_5 составляет в ней 10.6 %, что соответствует 28 % фосфата (карбонатного фтор-апатита). Таким образом, вся пачка может рассматриваться как один громадный пласт фосфорита мощностью около 45 м! На этом фоне выделяются три высокопроцентных пакета мощностью соответственно 11, 3 и 15 футов с содержаниями P_2O_5 23, 28 и 23 % соответственно. Вся эта пачка должна квалифицироваться как черносланцевая, с максимальными содержаниями ОВ в кремнисто-силикатных сланцах (в скобках число анализов):

	ОВ, %
Карбонатные породы (15)	2.9
Фосфориты (15)	4.4
Кремнисто-силикатные породы (77)	6.1
Средневзвешенное по мощности	4.8 %

Накопление фосфора в свите Фосфория связывают с древним апвеллингом. Продолжительность накопления фосфатно-углеродистых илов в зоне апвеллинга оценивают в 5—15 млн. лет [364, с. 396—397]. Примечательной геохимической особенностью свиты Мид Пик является «ванадиеносная зона», представляющая собою в Вайоминге пачку карбонатно-фосфатных черных глинисто-кремнистых сланцев мощностью 3.5 фута, со средними содержаниями P_2O_5 2 % и V_2O_5 — 0.68 % (0.14—1.75 %). Эта пачка выделяется особо высоким содержанием ОВ (10—17 %, по нашей оценке), серы, селена (90—150 г/т), а также аномальными содержаниями Cu, Zn, Pb, Sr и Mo. По мнению Р. Гулбрандсена [475, р. 85], не исключено присутствие ванадия в сульфидной форме.

По оценке Б. И. Когана [166, с. 183], по запасам ванадия (4.5 млн. т металла, или 8 млн. т пятиокиси) месторождения формации Фосфория должны квалифицироваться как гигантские: они сопоставимы лишь с другим гигантом — Бушвелдским комплексом в ЮАР (18 млн. т при содержании V_2O_5 в титаномagnetитах 1.5—1.7 %), на долю которого приходится 43 % запасов V в промышленно развитых и развивающихся странах.

Горючие сланцы Нового Южного Уэльса добывались в Австралии с 1860 по 1952 г. Всего было добыто более 3.842 тыс. т, из них максимум добычи (около 141 тыс. т) был достигнут в 1947 г.

Особенностью этих сланцев является их тесная связь с угольными пластами как по разрезу, так и по площади. Очевидно, что обстановка их образования была пространственно связана с углеобразующими торфяниками: это были озера или лагуны, причем некоторые из лагун имели периодическую связь с морем. Короче говоря, эти черные сланцы — не что иное, как сапропелитовые угли. Типичные *торбаниты* представляют собою очень легкую (уд. в. всего 1.0—1.35 г/см³) гомогенную черную или темно-зеленую (!) породу с раковистым изломом, весьма напоминающую внешне витреновый уголь. В шлифе видно сложение ее из множества желтых и оранжево-желтых телец, составляющих до 90 % по объему и окруженных непрозрачными в основном минеральными пленками. Эти тельца — остатки ныне живущей зеленой водоросли *Botryococcus braunii* в двух формах, которым раньше ошибочно приписывали статус двух родов: *Reinschia* (одионочная форма) и *Pila* (колонияльная форма). Современной моделью «торфяной стадии» древнего торбанита является *куронгит* — углеродистый осадок, образующийся в лагуне Куронг в Южной Австралии из остатков той же самой водоросли. Он представляет

собою твердое, весьма эластичное резиноподобное вещество. *Кеннели* (кеннельские угли) похожи на торбаниты, но представляют собою как бы переход от последних к нормальным углям. Они отличаются обилием спор и пыльцы; в них больше минеральных примесей, соответственно выше зольность. Если торбаниты дают при перегонке высокопарафинистую нефтеподобную смолу, то смола кеннелей более тяжелая, богаче ароматикой и для превращения в моторное топливо требует дополнительной гидрогенизации. Наконец, *тасманиты* (р-н р. Мерсей на о-ве Тасмания) являются разновидностью кеннелей, содержащей раковинки морской фауны, что доказывает накопление их в приморских лагунах [510].

Минеральная основа пермских черных сланцев на 50—80 % сложена каолинитом, что указывает на поступление в бассейн продуктов размыва коры выветривания. Содержания элементов-примесей невысокие (кроме геохимических аномалий по Cu и Pb), но значительная доля таких элементов, как Cs, Co, Ni, Cu, Zn, Pb, приходится на ОВ [514].

Наиболее крупные на Земле скопления пермских горючих сланцев (сотни миллиардов тонн) расположены в Бразилии, однако изученность их оставляет желать лучшего. Здесь в основании P_2 развита сланценосная формация Ирати, протянувшаяся почти непрерывно на 1700 км из шт. Сан-Паулу на севере до шт. Рио-Гранде на юге и далее уходящая в Уругвай [277].

На огромном протяжении от шт. Минас-Жераис на севере до границы с Уругваем на юге разрез свиты Ирати сохраняет характерное двучленное строение. Нижняя часть представлена пачкой темных доломитов «банко» мощностью до 4.5 м. Выше во многих местах наблюдается «переходная зона» — пласт обломочных карбонатных пород (калькаренитов) с многочисленными остатками рептилий *Mesosaurus brasiliensis*. Выше лежит черносланцевая пачка, представленная чередованием дециметровых слоев горючих сланцев и доломитов, также содержащих редкие остатки тех же рептилий. Мощность ее до 11 м, но местами в ее нижней и верхней частях появляются два пласта горючих сланцев — верхний средней мощностью 6.5 м и нижний — 3.2 м [149, 466].

В отдельных штатах формация приобретает отличительные литологические признаки; таковы тонкие (1—15 см) прослои монтмориллонитовых глин (видимо, типа бентонитов, — Я. Ю., М. К.) на юге или кремнистые прослои и конкреции — на севере. Имеющиеся публикации [277] дают слабое представление о литологии сланценосной толщи и самих сланцев. Сообщают, что средний горючий сланец Ирати, по наблюдениям в шлифах, содержит 20—30 об. % ОВ и 60—70 об. % слюдисто-глинистого материала. На долю кластики (кварц, полевые шпаты, акцессории — циркон, сфен, рутил), видимо, аутигенных пирита (лимонита), опала, халцедона, хлорита приходится в сумме 1—8 об. %. Однако эти цифры представляются нам сомнительными, так как не согласуются с химическими анализами сланцев. Характерны

очень низкие значения модуля АМ ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$), высокое значение КМ ($\text{K}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$) при резком преобладании K_2O над Na_2O и нередко повышенные содержания железа.

Все это позволяет нам считать, что минеральная основа горючих сланцев Ирати соответствует либо щелочным силитам, либо алкалитам; в ней много аутигенного кремнезема и щелочей, по-видимому существенно вулканогенных. Видимо, сланцы Ирати можно трактовать как относительно глубоководные образования некомпенсированных прогибов — «доманикоиды»; возможна ощутимая добавка зольной части ОВ в минеральное вещество сланцев, что объяснило бы избытки щелочей.

По имеющимся крайне скудным данным [458], можно отметить некоторое накопление в сланцах Pb (45—50 г/т) и Rb (~200 г/т), что явно отражает высокое содержание в них К-полевых шпатов.

Данные, касающиеся других черных сланцев пермского возраста, отличаются фрагментарностью. Некоторая геохимическая информация имеется в отношении горючих сланцев Франции (нижнепермское месторождение Отён), черных сланцев Англии (мергели — стратиграфические аналоги Купфершифер) [572], о позднеартинских битуминозных мергелях Уфимского плато [326], о докунгурской депрессионной толще Астраханского свода [92], о весьма своеобразных черных сланцах флишевой кечпельской свиты Полярного Урала [65, 132]. Довольно хорошо изучены пермские углеродистые силициты Дальнего Востока [71]; есть некоторые данные по Японии, Индии и Аляске [572]. Особого рассмотрения заслуживает минералого-геохимический феномен — так называемый акантодиевый горизонт в нижней перми Тюрингии. По свидетельству проф. Х. Ю. Рёзлера [549], сульфидные руды этого горизонта, имевшие в районе Верхнего Лаутерталя горняцкое название «Похверксgrund» (Pochwerksgrund), периодически добывались по крайней мере начиная с XVI в. и вплоть до середины XIX в.

Разрез Р₁ («Ротлигенде») в Тюрингии начинается вулканогенной геренской свитой, выше лежат угленосная манебахская и отчасти угленосная гольдлаутерская свиты и затем вновь вулканогенная эберхофская свита. В существенно красноцветной свите Гольдлаутер общей мощностью до 100 м имеется пачка глинистых сланцев максимальной мощностью 30 м, а в ее составе — черносланцевый, так называемый акантодиевый горизонт, переполненный отпечатками растений и остатками рыб, среди которых особо обильны представители древней группы акулообразных из вида *Acanthodes Bronni*. Вмещающие породы свиты Гольдлаутер — красноцветные песчаники и конгломераты, обломки в которых представлены явно местными породами — вулканитами, глинами и глинистыми сланцами.

Замечательной особенностью акантодиевого горизонта являются многочисленные плоские фосфатные образования — копролиты, поперечником 5—10 см, содержащие обильную сульфидную мине-

рализацию (пирит, арсенопирит, теннантит, блеклые руды, самородное серебро). Они легко выделяются из вмещающих их тонко-слоистых черных сланцев. К сожалению, никакой другой информации о самих черных сланцах нет. Оруденелые копролиты издавна назывались «рудные почки» (Erzknien). Они имеют струйчатую текстуру, часто содержат обильную чешую рыб. Сульфидная минерализация находится также вне копролитов — чаще непосредственно над ними. Содержания S в копролитах доходят до 3 %, но особенно удивительны экстраординарные содержания As на уровне 2—3 %.

Происхождение самого акантодиевого горизонта вместе с его уникальной минерализацией далеко еще не ясно, хотя повышенный геохимический фон Cu и As во вмещающих сланцах мог бы объяснить диагенетическое стягивание этих металлов в «рудные почки». Морской бассейн, по всей видимости, представлял собой мелководный интракратонный водоем. Нам кажется привлекательной идея о том, что черные сланцы **суть морские эквиваленты одновозрастных углей на фациальном профиле**, т. е. отвечают эпохе гумидизации.

В отложениях триаса издавна известны горючие сланцы Австрии, Швейцарии и черные сланцы Сицилии [402, 420, 572]. «Зеефельдские сланцы» Западной Австрии приурочены к отложениям норийского яруса, т. е. к средней части верхнего триаса. Вмещающими породами являются доломиты и известняки («хаупт-доломит»). Сами сланцы представляют собою битуминозные доломитовые мергели; мощность сланценосной толщи значительная — 700 м, но суммарная мощность шести горизонтов с промышленными пластами сланцев меньше — 120 м при среднем содержании $C_{орг}$ в сланцах всего 4 %; лишь в богатых сланцах содержится 10—45 % $C_{орг}$. В сланценосной толще часто попадаются остатки рыб и растительности; с первыми связаны находки гидроксил-апатита. Сланцы считают планктоногенными (Botriosoccus), но глубину моря оценивают небольшой. Частая смена в разрезе «сланец—карбонат» указывает на постоянное чередование условий расцвета и подавления планктона. По приведенным Ф. Хольцером анализам, содержание V в сланцах достигает 1100 г/т в образце с $C_{орг}=28.71$ %, но в других образцах не превышает 300 г/т даже при содержании $C_{орг}=11.1$ % [277].

В верхнетриасовых отложениях Британской Колумбии (Канада) описаны черные сланцы с очень высокими содержаниями ванадия, превышающими 3 % [572]. На СВ СССР изучены черные сланцы триаса, среди которых есть и горючие [341]. Наиболее убедительная фациальная реконструкция этих сланцев сделана М. Е. Капланом и М. Н. Вавиловым [157].

В табл. 37 сведены составы немецких и польских Купфершифер. Эти составы исключительно специфичны, так как свинец и медь выступают здесь как порообразующие компоненты. Помимо мощных накоплений Pb, Zn и S мансфельдские сланцы (3) вдобавок щелочные. Это может указывать на их медленное накоп-

Химический состав медистых сланцев Р₂ Западной Европы и черных сланцев пермской формации Ирати Бразилии

Компоненты	Сульфидный углеродистый сиаллит	Карбонатный углеродистый сиаллит	Щелочной углеродистый карбонатный сиаллит	Щелочной сульфидный кахитолит
	1	2	3	4
SiO ₂	31.66	26.94	36.83	43.65
TiO ₂	0.58	0.31	0.56	0.37
Al ₂ O ₃	14.34	9.91	11.78	2.89
Fe ₂ O ₃	0.41	0.34	1.29	8.02
FeO	0.51	0.89	2.03	1.48
MnO	0.09	0.15	0.14	
MgO	1.44	4.54	3.00	1.05
CaO	3.99	11.45	13.81	1.42
Na ₂ O	0.43	0.58	1.80	3.63
K ₂ O	2.97	2.56	3.40	3.86
H ₂ O ⁺	1.06	4.38		
H ₂ O ⁻	3.48	0.45		
П. п. п.			22.90	(31.10)
CO ₂	4.38	13.81		
P ₂ O ₅	0.10	0.16	0.13	0.29
S	5.21	2.69		3.98
C _{орг}	10.77	9.18	(6.97)	28.50
CuO	21.05	0.68		
PbO	0.06	9.86		
Сумма	100.58	97.87	100.09	97.65

Примечание. Юго-Западная Польша: 1 — меденосные сланцы, $n = 2$; 2 — свинцовоносные сланцы, $n = 2$. ГДР, шахта Мансфельд: 3 — медистый сланец, $SO_3 = 2.42\%$. Бразилия: 4 — горючий сланец. Использованы анализы В. Т. Падулы [277], К. И. Псаломщиковой [273], К. Харанжика [477].

ление, при котором повышалась доля пирокластики в составе осадка. О специфике состава пермского горючего сланца Ирати (4 в табл. 37) уже говорилось.

Большим разнообразием составов отличаются черные сланцы фосфатоносной толши Фосфория (табл. 38). Здесь представлен широкий спектр пород, включающий фосфатолиты (1, 2), карбонатолиты (3—5), существенно кремнистые породы — силиты (6—9) и существенно глинистые породы — сиаллиты (10—12). Это отражает близкородственные связи всех разновидностей. Присутствие в этом спектре щелочных разновидностей (9) и наличие в разрезе сульфидного горизонта, обогащенного ванадием, селеном и другими элементами-примесями, показывает, что в период накопления фосфатных осадков были эпизоды вулканизма.

ЮРА (213—144 МЛН. ЛЕТ)

В юре происходили грандиозные накопления аквагенного ОБ в эпикратонных морских бассейнах. Наиболее известны черные сланцы J₁ Западной Европы (посидониевые), верхнеюрские черные

Химический состав черных сланцев свиты Фосфория, P₁

Компоненты	Фосфатолиты	Углеродистые фосфатолиты	Карбонатолиты	Фосфатные карбонатолиты	Фосфатные углеродистые карбонатолиты	Фосфатные силиты	Углеродистые силиты	Фосфатные углеродистые силиты	Щелочные силиты	Фосфатные углеродистые силалиты	Карбонатные фосфатные углеродистые силалиты	Сульфидные углеродистые силалиты
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
SiO ₂	12.98	15.25	21.07	16.94	13.89	55.42	51.74	42.42	65.86	28.54	17.10	43.64
TiO ₂	0.16	0.18	0.12	0.17	0.10	0.37	0.35	0.38	0.14	0.35	0.22	0.21
Al ₂ O ₃	1.94	2.42	3.44	1.63	2.53	10.52	9.33	6.27	9.60	7.94	5.25	9.70
Fe ₂ O ₃	0.95	1.29	1.24	1.15	1.18	3.15	3.40	2.86	3.63	2.52	2.00	4.00
MnO		(0.01)										
MgO	1.07	0.49	11.03	8.46	11.25	1.84	2.35	1.68	1.50	1.47	3.90	2.50
CaO	41.45	38.72	25.87	31.16	26.53	9.63	8.35	15.86	3.87	23.85	31.43	5.13
Na ₂ O	0.85	0.99	0.90	0.66	0.77	0.69	1.17	0.90	0.27	0.89	0.90	0.89
K ₂ O	0.94	0.92	1.00	1.12	1.06	2.86	2.43	2.40	4.81	2.17	1.36	2.67
H ₂ O	1.14	1.12	0.48	0.72	1.08	0.87	0.67	1.61	1.02	1.46	1.30	0.68
П. п. п.	8.05	9.86	32.86	25.65	35.25	8.98	15.19	14.69	9.15	15.64	22.20	23.80
CO ₂	4.01	2.48	29.81	22.42	29.25	4.05	6.55	4.77	2.25	4.93	14.20	5.50
P ₂ O ₅	27.28	25.67	1.62	10.14	4.09	4.34	1.43	7.54	0.39	13.27	12.39	0.27
SO ₃	2.42	3.17	0.67	1.42	1.63	0.84	4.73	3.33	1.98	2.40	2.35	11.60
C _{орг}	(2.44)	(5.60)										
F	2.83	2.65	0.19	1.09	0.46	0.49	0.23	0.85	0.24	1.32	1.30	0.19
V ₂ O ₅	0.14	0.14	0.05	0.07	0.08	0.06	0.26	0.16	0.11	0.09	0.14	1.60

Примечание. 1 — фосфориты коричневато-серые и коричневато-черные, $n=19$; 2 — то же, $n=25$; 3 — доломиты коричневато-серые, $n=8$; 4 — доломиты, фосфориты коричневато-серые, $n=11$; 5 — доломиты коричневато-черные, $n=4$; 6 — кремнистые породы серовато-коричневые, $n=6$; 7 — кремнистые породы коричневато-серые и серовато-черные, $n=4$; 8 — кремнистые породы, $n=9$; 9 — то же, $n=4$; 10 — фосфориты и кремнистые породы коричневато-серые, $n=5$; 11 — карбонат, фосфорит, $n=2$; 12 — кремнистые породы серовато-черные, $n=2$. Использованы анализы Г. Эмиха [50], Р. Гулбрандсена [474, 475], К. Якоба и др. [50].

и горючие сланцы Великобритании, горючие сланцы J_3 Русской платформы и черные сланцы J_3-K_1 баженовской свиты в Зап. Сибири. Согласно А. Хэллему [363], на территории Англии и ФРГ битуминозные глинистые сланцы известны в виде тонких прослоек в геттангских (J_1^1), а в Юго-Западной Англии — в синемюрских слоях (J_1^2). Выше по разрезу ими сложены мощные толщи плинсбаха (а именно: аммонитовые зоны *dovoei* и *margaritatus*, т. е. J_1^{3-3} и J_1^{3-4}) в восточной части Кантабрийских гор на севере Испании и в западных районах Центральной Португалии. Особенно широко прослеживается горизонт тоарских битуминозных сланцев (в основном в зоне *falciferum*, т. е. J_1^{4-2}): от Центральной и Южной Англии до Южной Франции (департамент Аверон) и ФРГ. Выше по разрезу в Южной Англии известны пачки черных сланцев в среднем и верхнем келловее (так называемая нижняя оксфордская глина, т. е. J_2^{4-2} и J_2^{4-3}) и особенно в кимеридже (J_3^2).

Особенно детально изучались знаменитые посидониевые сланцы тоара в ФРГ, известные также во Франции, Швейцарии и Австрии [572]. Им посвящены монография немецких ученых [463] и серия статей, освещающих вопросы геологии и генезиса [493], битуминозности и состава ОВ [277, 402], литологии [208] и геохимии [499, 572, 579]. Посидониевые сланцы служили постоянным объектом анализа на отдельные элементы. Посидониевые сланцы, названные так за присутствие в ряде пунктов массовых скоплений планктонных моллюсков *Posidonia*, являются по составу глинисто-карбонатными, давая почти непрерывный ряд от существенно глинистых сланцев до мергелей и даже известняков (рис. 13, 14). В среднем они содержат 43 % карбоната (в основном кальцита), 27—30 % глинистого вещества (гидрослюда с подчиненным количеством каолинита), 10—12 % кварца (отчасти аутигенного), 5—7 % пирита и 10—12 % ОВ. Остальное приходится на фосфаты и другие второстепенные минералы [277, 463].

Любопытно, что куски древесины, занесенные в осадок с суши, подобно губке стягивают в себя ОВ из окружающего сланца, образуя вокруг себя ореолы пониженного содержания ОВ.¹ В то же время часть ОВ обнаруживает небольшую по дальности миграцию от места fossilизации; так, ореол битуминозного ОВ хорошо заметен в светлых известняках кровли сланцев, а в окрестностях раковин аммонитов, в радиусе до 40 см от жилой камеры фиксируются содержания $C_{орг}$ на 5—8 % более высокие, чем в окружающем сланце. Это однозначно доказывает захоронение раковин не пустых, а вместе с моллюском [402].

¹ Так образовались включения гагатов в посидониевых сланцах и разновозрастных слоях в Южном Йоркшире (Англия). Как и все вообще изолированные угольные включения в осадочных породах, они обладают замечательными геохимическими особенностями, которые здесь усугубляются геохимической спецификой вмещающих их черных сланцев [381, с. 17, 40—41].

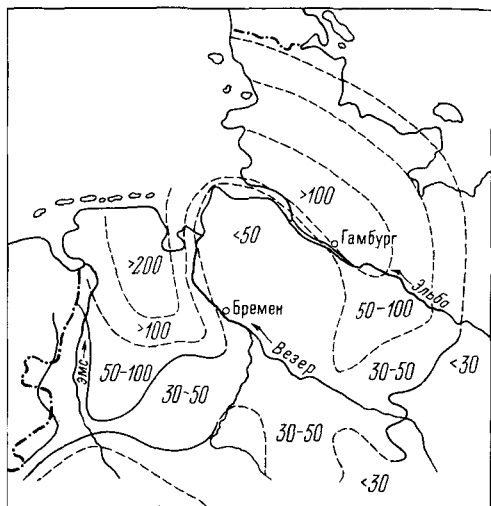


Рис. 13. Распределение мощностей посидониевых сланцев на СЗ ФРГ. По Х. фон Гертерну [463, S. 268].

Цифры — мощности в метрах.

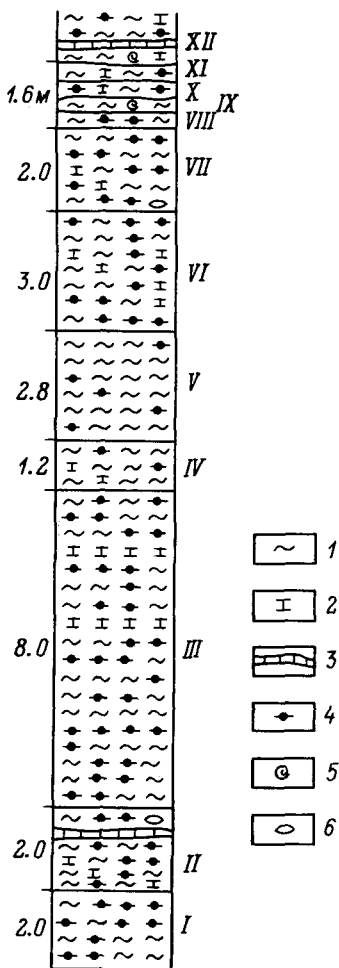


Рис. 14. Разрез посидониевых сланцев в шахте «Георг», на шестом горизонте. По Х. Шмитцу [463, S. 107].

Римские цифры — местная нумерация пачек. 1 — мергели, 2 — известняки, 3 — известняковые (ракушечные) банки, 4 — ОВ, 5 — остатки фауны, 6 — линзы пирита.

В минеральном составе посидониевых сланцев можно отметить две особенности: а) присутствие каолинита, указывающее на размыв кор выветривания; б) наличие, хотя и в небольших количествах, аутигенного кремнезема явно биогенной природы. В шлифах замечали, что мелкие выделения кварца находились с хлопьями ОВ в настолько тесных срастаниях, «как если бы оно нарастало на кварц» [463, S. 682]. Из геохимических особенностей сланцев можно отметить накопление в них В, Си, Мо, V, иногда Sr [499].

Исследователи посидониевых сланцев единодушны в том, что первичный осадок отлагался в стагнированных придонных водах. Именно этим объясняют отсутствие зарывающегося бентоса, который разрушал бы тонкие прослойки ОВ, наличие в породах обильного пирита, отсутствие следов окислительного распада ОВ и

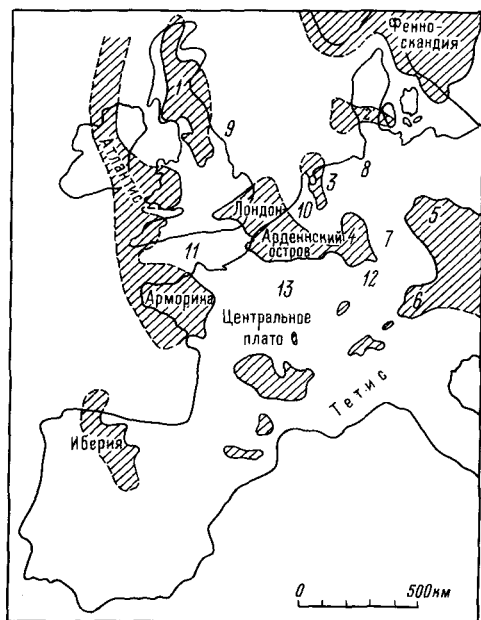


Рис. 15. Палеогеография поздне-лейасового моря Западной Европы. По К. Хоффману [463, S. 476].

1 — Шотландско-Пеннинский остров; 2 — Южноютландско-Финский остров; 3 — Восточно-Голландское поднятие; 4 — Рейнский массив; 5 — Геринско-Богемский массив; 6 — Финдильиншская суша; 7 — Гессенский пролив; 8 — седиментационный бассейн СЗ ФРГ; 9 — Йоркширский бассейн, СВ Англия; 10 — Западно-Голландский бассейн; 11 — Придорсетский бассейн, ЮЗ Англия; 12 — седиментационный бассейн ЮЗ ФРГ; 13 — Парижский бассейн.

прекрасную сохранность ископаемых позвоночных. Все же, по мнению А. Хэллема, обстановки придонных вод не обязательно были полностью бескислородными [363, с. 50]. Такого же мнения придерживаются и немецкие ученые [463 и др.].

В колонках посидониевых сланцев было обнаружено параллельное изменение величин $\delta^{13}\text{C}$ как для $\text{C}_{\text{орг}}$, так и для $\text{C}_{\text{карб}}$. Полагают, что убывание величин $\delta^{13}\text{C}$ объясняется эвксинными обстановками в бассейне [364]. Если такое объяснение корректно, то согласованные колебания величин $\delta^{13}\text{C}_{\text{орг}}$ и $\delta^{13}\text{C}_{\text{карб}}$ по разрезу можно интерпретировать как колебания «степени эвксинизации» бассейна [364, с. 448] (рис. 15).

На востоке европейской части СССР расположены два крупных бассейна верхнеюрских горючих сланцев — Волжский и Тимано-Печорский. Так как в пределах этих бассейнов сланцы разновозрастны и однотипны, то можно говорить, вслед за проф. А. И. Егоровым [128], о «нижневолжской мегаформации горючих сланцев».² Формация развита на территории от побережья Баренцева и Печорского морей на севере до Каспийского моря на юге, в ее пределах известно более 90 месторождений горючих сланцев. Мощность формации 1—55 м, она содержит 1—5, иногда до 15—20 пластов и пропластков горючих сланцев. По составу сланцы в основном

² Лучше говорить просто о «волжской» (J_3^3), так как в Тимано-Печорском регионе возраст сланцев не нижневолжский (J_3^{3-1}), а средневолжский (J_3^{3-2}).

карбонатные, но дают все переходы от существенно глинистых до существенно карбонатных ($\text{CaCO}_3 > 25\%$). К горючим сланцам относят обычно породы, содержащие не менее 20 % ОВ, прочие углеродистые породы называют керогенсодержащими глинами. ОВ сланцев относят к «сапропелево-гумусовому» типу [149, с. 71], но отмечают сильную изменчивость его состава даже в пределах одного пласта. Очень характерны высокие содержания S (обычно более 3 %), причем в формах серы доминирует $S_{\text{орг}}$ [89].

Сланцы Поволжья добываются с 1860 г. [149, с. 12], добыча Тимано-Печорских сланцев возможна в недалеком будущем [116]. Вследствие этого самим сланцам и сланценосной толще J_3^3 посвящена довольно значительная литература. Изучали геологию и генезис сланцев [116, 128, 289, 319, 351], состав ОВ и его технологические свойства [74, 89, 274, 358], литологию и минеральный состав сланценосной толщи [89, 234]. Есть некоторые данные о геохимии сланцев; в них изучали распределение серы и малых элементов [89]. Кроме того, в сланцах определяли отдельные элементы [212]. Часть геохимической информации рассеяна по другим работам; она касается изотопии $S_{\text{орг}}$, элементов-примесей [106, 358] и тонких деталей химической структуры ОВ сланцев [301].

В 1934 г. в своей кандидатской диссертации Н. М. Страхов [319] разработал концепцию генезиса сланцев J_3^3 . Она опиралась на четыре надежно доказанных им факта.

1. Региональное распространение сланценосной толщи.
2. Тонкая гранулометрия вмещающих сланцы глин.
3. Чрезвычайное обилие в сланцах отпечатков раковин бентонской фауны, из которых четыре формы по своему обилию превосходят все прочие: брахиоподы *Orbiculoidea*, *Lingula* и моллюски *Astarte ovoides*, *Inoceramus*. Правда, все известковые раковины в сланцах несут следы сильнеешего растворения; от них остаются только отпечатки с тончайшей кальцитовый пленкой: «часто они кажутся только нарисованными на породе тончайшей акварелью» [319, с. 208].

4. Качественное сходство палеонтологических остатков самих сланцев и вмещающих пород, хотя количественная характеристика последних иная — она определяется брахиоподами-теребратулидами, другими родами моллюсков и иглокожих. Фауна здесь чрезвычайно обильна, но уже без следов растворения. Значит, переход от известковых глин к сланценакоплению не имел характера принципиального изменения условий седиментации.

Первые два факта заставили его отклонить идею о сланцеобразовании в узких лагунах, прижатых к берегу; сланцы трактовались как осадки обширной акватории открытого моря.

В итоге Н. М. Страхов заключил, что углеродистые осадки формировались на подводных лугах, занятых водорослями и густо населенных зообентосом. В дальнейшем он выделил изученные им сланцы в особый генетический тип — *бентогенные*, противопоставив им *планктоногенные*, например доманиковые.

Долгое время блестящие построения Н. М. Страхова были общепризнанными. Однако накопление новых фактов вынуждает отказаться от них частично или полностью. Среди этих фактов особое значение имеют два доказательства: а) широкого участия в составе сланцев известкового нанопланктона; б) большого вклада цианей как продуцентов ОВ [74, 89, 91, 146].

Характерно присутствие в горючих сланцах сильно истонченных известковых раковин или только их отпечатков. По мнению Н. М. Страхова, раковины растворились в диагенезе под влиянием обильно выделявшегося CO_2 ; первоначально они захоронялись в своем нормальном виде. Эта идея разделяется и саратовскими литологами, описавшими псевдоморфное замещение кокколитов глинистым веществом [91, с. 128].

Но возможно и другое объяснение. Известно, что современная инфауна, обитающая в дизаэробной обстановке (моллюски, иглокожие и полихеты) «использует» свой известковый скелет в качестве буферного вещества для нейтрализации органических кислот, выделяемых ею в периоды анаэробного гликолиза. Чем длительнее анаэробизм, тем сильнее растворяются раковины! При возвращении аэробизма инфауна вновь переходит на кислородное дыхание и «ремонтирует» раковины — растворенный известковый слой вновь восстанавливается до нормальной толщины [542]. Не является ли присутствие «теневых» известковых скелетов верхнеюрского бентоса свидетельством периодического возникновения длительных дизаэробных обстановок в наддонной воде? Это помогло бы разрешить очевидное противоречие между мощными накоплениями ОВ в юрских горючих сланцах и обилием в них бентосной фауны («... это настоящие ракушняки, в которых остатки донных форм, обычно сильно истонченные, насыщают породу» [322, с. 323]). Ведь в «настоящих ракушняках», как это можно видеть на примерах биоморфных карбонатных пород, содержания ОВ крайне малы — очевидно, что органический детрит весьма эффективно перерабатывался бентосом, так что цикл углерода был хорошо замкнутым.

Приведенные факты и соображения позволяют нам присоединиться к тем исследователям, которые трактуют условия сланцеобразования не в терминах «пышного цветения» всех форм жизни, а усматривают в них признаки стрессовых, аномальных экосистем [227]. Согласно реконструкции В. В. Романовича [289], в средневожское время на территории Северо-Востока СССР существовали три сообщающихся друг с другом крупных морских бассейна (рис. 16): к западу, востоку и югу от Тимана. По восточному краю южного (Сысольского) и восточного бассейнов с юга на север проходило течение, что устанавливается по ряду литологических признаков. Совокупность их (и тафономические наблюдения) указывает также на седиментацию в мелководных (не глубже 50 м) участках бассейнов с ограниченной связью с палеоокеаном. **В этих участках периодически происходили непродолжительные опреснения, имевшие катастрофический характер для морской**

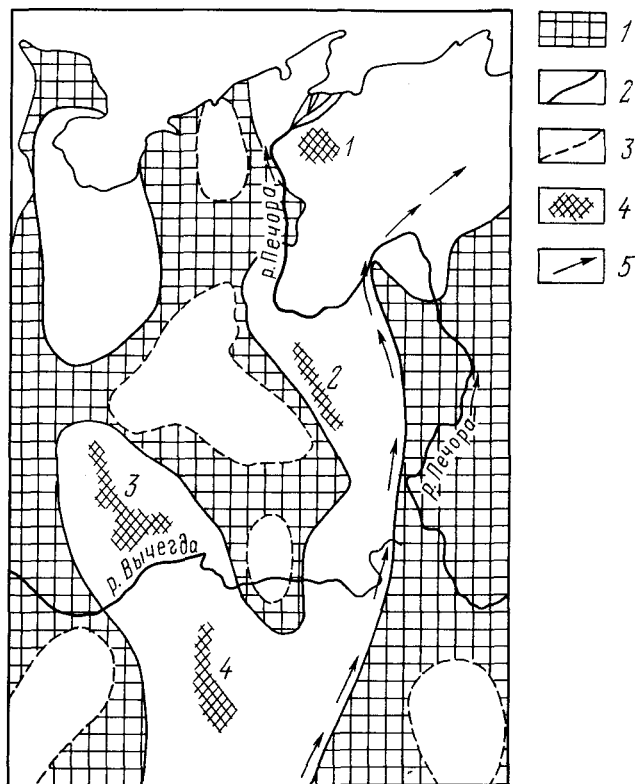


Рис. 16. Схема палеогеографии волжского века на СВ европейской части СССР. По В. В. Романовичу [289, с. 33], сильно упрощено.

1 — суша; 2 — море; 3 — границы опресненных бассейнов; 4 — сланцевые области (на схеме: 1 — Нарьян-Марская, 2 — Ижемская, или Восточно-Притиманская, 3 — Яренгская, 4 — Сысольская); 5 — направление течений.

фауны. Зато цианеи и некоторые другие примитивные формы могли в таких обстановках наращивать свою биомассу. Известно, что в таких стрессовых экосистемах цикл углерода сильно разомкнут [569], что и могло обеспечить усиленную фоссилизацию ОВ.

На территории Западно-Сибирской низменности на глубинах более 2 км развита черносланцевая баженовская свита J_3-K_1 (тутлеймская свита на западе). Масштабы ее развития огромны; только по данным γ -каротажа скважин она прослеживается с ЮВ на СЗ на 1200 км, полосой шириною 600 км [258]. Кровля баженовской свиты вскрыта скважинами на глубинах 2100—3400 м, мощность ее составляет в среднем 15—30 м. Увеличение мощности до 50—95 м отмечено на севере плиты, а убывание до 5 м — на локальных поднятиях в пределах сводов (Сургутского и др.). Следовательно, палеорельеф начала баженовского времени сущест-

венно влиял на распределение терригенного материала в бассейне [348].

По данным И. Н. Ушатинского [91, с. 110], в толще баженовской свиты различаются три пачки. Верхняя сложена преимущественно листоватыми высокоуглеродистыми битуминозными кремнистыми глинами, средняя — глинистыми силицитами, нижняя — субгранулярными силицитами (радиоляритами). Сверху вниз увеличивается открытая пористость, нарастает радиоактивность, изменяются другие параметры. Согласно оценкам московских литологов, основная часть разреза свиты представлена аргиллитами, которые правильнее было бы называть кремнисто-глинистыми сланцами. Прослой кремнистых пород-радиоляритов составляют 7—8 %, а прослой известняков 2—3 % общей мощности разреза [348].

В связи с обнаружением в ней промышленной нефтеносности в последние годы баженовская свита интенсивно изучается. Уже вышла монография московских литологов-нефтяников [348]: в расшифровке генезиса толщи стали обращаться к геохимическим индикаторам, в частности к урану [108, 260], усиленно изучаются ОВ и его нефтематеринский потенциал [74, 177]. Далеко продвинулось познание вещественного состава минеральной части черных сланцев [176, 118, 185, 346—348]. Значительная информация, отчасти уже обобщенная, получена в отношении геохимии элементов-примесей [12, 118]. Особое внимание уделяли распределению радиоэлементов U, Th, K, которое можно изучать с помощью гамма-спектрометрии скважин [89, 258, 259]. Кроме того, многочисленные данные о литологии и геохимии баженовской свиты содержатся и в других работах, в частности в трудах А. Э. Конторовича [170—172, а также, напр., 228].

Высокоуглеродистые сланцы, содержащие более 10 % $C_{орг}$, занимают 10—15 % общей площади развития баженовской свиты, однако и минимальные содержания $C_{орг}$, как правило, не падают ниже 3 %. Баженовская свита представляет собой одно из самых грандиозных скоплений ОВ в осадочных толщах фанерозоя: по оценке С. М. Филиной и др. [348, с. 22], среднее содержание $C_{орг}$ составляет 10.2 %.³ ОВ присутствует в дисперсном состоянии, окрашивая породу в шлифе в бурый цвет; по плоскостям наложения ОВ часто концентрируется в тонких прослойках толщиной до 0.2 мм. Источником ОВ были, как полагают, преимущественно радиолярии и планктонные водоросли; есть и небольшая примесь терригенного ОВ — углефицированного растительного детрита и спор наземных растений.

Недавно Т. А. Федорова, Р. А. Бочко и М. Ю. Зубков [92] описали интенсивно пиритизированный карбонатный прослой мощ-

³ При средней мощности свиты 25 м, площади 1200×600 км, объемном весе сланцев 2.6 т/м^3 , среднем содержании $C_{орг}$ 10 % получим 4680 млрд. т $C_{орг}$ или около 7500 млрд. т ОВ. Эта величина соизмерима с геологическими запасами углей СССР (8670 млрд. т, подсчет 1954 г.).

ностью около 1 м, состоящий из карбонатов Ca, Mg и Fe ($\sim 50\%$), пирита ($\sim 40\%$), ОВ (4%) и глинистого вещества ($1-2\%$). Фрамбоидные и мелкокристаллические микроструктуры пирита навели исследователей на мысль, что данный прослой — не что иное, как продукт жизнедеятельности древнего цианобактериального мата на дне баженовского моря. Думается, что правильное рассматривать пирит и карбонаты как продукты диагенеза высокоуглеродистого осадка. Видимо, далеко зашедшая сульфат-редукция привела здесь к мощному сопряженному процессу сульфидизации и карбонатизации. Но при этом вполне возможно, что аномально высокая концентрация исходного ОВ была на самом деле не планктоногенной, а бентогенной, созданной циано-бактериальным сообществом.

Минеральная часть сланцев, по данным московских геологов, состоит из глинистых минералов ($50-60\%$), биогенного кремнезема ($5-25\%$), пирита ($3-10\%$), обломочных кварца и полевых шпатов ($1-10\%$). Глинистые минералы представлены гидрослюдами, смешаннослойными минералами ряда гидрослюда — монтмориллонит и в подчиненных количествах (в прибрежных районах палеобаженовского бассейна) — каолинитом и хлоритом [348]. По оценке ленинградских литологов [228, с. 66], средний минеральный состав баженовских черных сланцев выражается несколькими иными цифрами (в об. $\%$): глинистое вещество — 30, аутигенный кремнезем — 30, карбонаты — 10 (доломит — 7, кальцит — 3), алевритовая примесь — 4, пирит — 3.

Баженовские черные сланцы характеризуются мощными геохимическими аномалиями по Ba, Mo, V, а также по Cr, Ni, Cu [185], P, Zn [259].

Палеогеографические реконструкции показали, что образование осадков баженовской свиты происходило в период максимальной трансгрессии. Глинистые илы, обогащенные ОВ, накапливались во внутренней относительно глубоководной области, занимавшей около 1 млн. км², т. е. более 50% площади верхнеюрского морского бассейна [348, с. 24—25].

В последнее время сибирские геологи, исходя из геохимии урана и актуалистических сопоставлений баженовского бассейна с Черным морем, высказываются за возможность сероводородного заражения наддонных вод баженовского моря [260].

Юрские глинистые толщи Большого Кавказа вмещают колчеданные месторождения и многими авторами именуются «черносланцевыми формациями». Однако, по данным Т. М. Гурешидзе, лишь в верхнеплинских (J_3^1) и ааленских (J_2^2) слоях максимальные содержания $C_{орг}$ достигают уровня низкоуглеродистых черных сланцев — 1.18 и 1.77% соответственно. В других слоях юры содержания $C_{орг}$ не превышают 0.89% . Правда, сами рудовмещающие толщи Филизчайского и Катехского месторождений содержат $C_{орг}$ заметно больше, чем под- и надрудные (в среднем соответственно 1.23 и 1.15%), но все же едва ли следует такие толщи относить к черносланцевым.

В Англии, кроме маломощных тоарских «гагатовых сланцев» (Jet Rock Shales), гомологичных посидониевым сланцам ФРГ, массовым развитием черные сланцы пользуются в отложениях J_2 и J_3 . Это слои среднего—верхнего келлового («нижняя оксфордская глина») ⁴ [363, 482, 521] и кимеридж J_3^2 .

«Нижняя оксфордская глина» — это в основном низкоуглеродистые (2—3 %), реже углеродистые (до 4—6 % $C_{орг}$) черные сланцы с обильными карбонатными конкрециями. Самые крупные скопления аквагенного ОБ сосредоточены в кимеридже; они следятся и подо дном Северного моря, где являются основной нефтематеринской толщей. Кимериджские слои мощностью около 500 м хорошо обнажены и богаты палеонтологическими остатками в Дорсете, Южная Англия. Они издавна интересуют геологов и в настоящее время изучены довольно хорошо.

Кимериджская толща имеет цикличное строение, в каждом цикле повторяются слои глинистого сланца (2—3 % $C_{орг}$), «битуминозного сланца» (до 10 % $C_{орг}$?) и «нефтяного сланца» (до 35 % $C_{орг}$), который соответствует нашим «горючим сланцам» (рис. 17). В интервале разреза мощностью 200 м насчитывается 141 полный или редуцированный цикл, а, кроме того, в разрезе кимериджа известно 11 маркирующих горизонтов карбонатных пород, сложенных в основном кокколитами. Считают, что среди продуцентов ОБ значительная роль принадлежала динофлагеллятам. Кимериджские глины богаты остатками фауны мелких двустворок, аммонитов, гастропод; в них много фосфатизированных остатков рыбных скелетов и фекалий, обильны фораминиферы, на некоторых уровнях — криноиды [521]. Все же К. Моррис подчеркивает явное преобладание эпифауны, бедный видовой состав инфауны, причем последняя представлена только формами, приспособленными к дизаэробной среде. Он заключает, что граница кислородной и бескислородной зон колебалась очень близко от поверхности осадка; изредка она поднималась в воду над осадком, в придонной воде появлялся сероводород, и это приводило к массовой гибели бентоса. Скорость накопления кимериджских черных сланцев была хотя и небольшая (50 м/млн. лет), но все же более высокой, чем в тоаре и келловее. Этим (быстрым выходом осадка из зоны активной сульфат-редукции) К. Моррис объясняет сравнительно небольшое количество карбонатных конкреций — гораздо меньшее, чем в тоарских и «оксфордских» глинах [521]. По-видимому, сходные с английскими черные сланцы J_3 — K_1 описаны на Шпицбергене [452].

Обширные материалы по низкоуглеродистым сланцам Сихотэ-Алиня (среди них есть и юрские) приведены в монографии Ю. Г. Волохина. Это отложения иного формационного типа — геосинклинальные, в основном радиотариевые силциты, напоминающие миогеосинклинальные толщи палеозоя [71].

⁴ Хороший пример «ложного друга переводчика» — возраст «оксфордских глин» — оказывается вовсе не оксфордским (т. е. J_3^1), а келловейским (т. е. J_2^1).

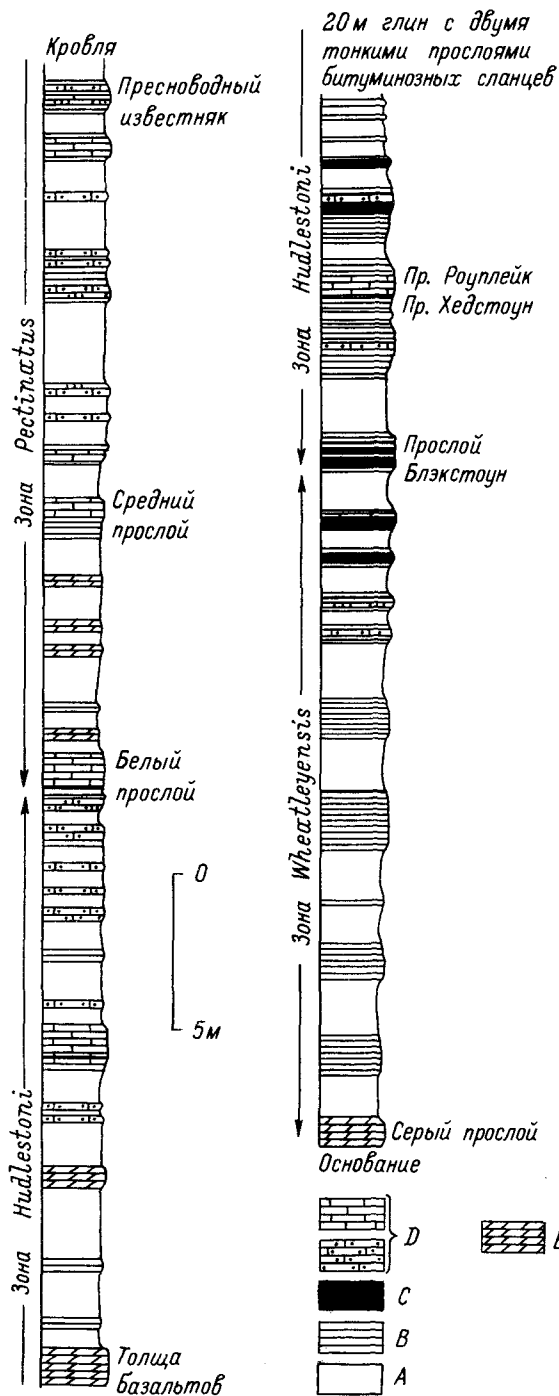


Рис. 17. Часть типового разреза кимериджских глин, обнаженных в Кимериджском заливе, Дорсет (Англия) [578, р. 378, fig. 1].

А — существенно иллитовые глины, до 10 % ОВ; В — битуминозные сланцы: похожие породы, но содержащие до 30 % ОВ; С — нефтяные сланцы, содержащие до 50 % ОВ (т. е. горючие сланцы); Д — кокколитовые известняки, биотурбированные (вверху) и микрослоистые (внизу); Е — доломитовые известняки.

В табл. 39 сведены данные анализов посидонневых сланцев. Чрезвычайно характерна гидролизатность силикатной части всех пород, включая кахитолиты и карбонатолиты. Видимо, в углеродистый осадок поступали каолинит и окислы железа из размываемых кор выветривания. Такой состав первичного осадка мог замаскировать добавки в него аутигенного кремнезема вследствие протекания реакции гидрослюдизации каолинита по схеме: $\text{SiO}_2 + \text{каолинит} + \text{K}_2\text{O} \rightarrow \text{гидрослюда}$. Высокая железистость и мощный диагенез обусловили высокие содержания сульфидов.

Таблица 39

Химический состав посидонневых черных сланцев J₁

Компоненты	Кахитолит	Сульфидные кахитолиты	Углеродистые карбонатолиты	Углеродистые сульфидные гидролизаты	Карбонатные углеродистые сульфидные гидролизаты
	1	2	3	4	5
SiO ₂	23.70	31.15	19.95	33.40	25.78
TiO ₂	0.37	0.49	0.26	0.54	0.34
Al ₂ O ₃	9.40	12.50	8.25	14.06	10.59
Fe ₂ O ₃	20.90	5.44	3.36	5.74	4.88
MnO	0.04	0.03	0.04	0.05	0.05
MgO	1.40	1.03	3.25	1.81	1.70
CaO	5.01	10.71	25.07	9.42	17.90
Na ₂ O	0.39	0.76	0.28	0.68	0.51
K ₂ O	0.99	1.66	1.13	1.88	1.41
H ₂ O ⁻			0.73	(1.74)	(1.33)
П. п. п.	33.80	30.98	32.53	25.70	29.00
CO ₂	0.30	6.43	20.10	7.04	14.45
P ₂ O ₅	2.01	0.37	0.30	0.33	0.35
S	1.85	5.00	2.93	3.89	3.91
BaO		(0.15)	(0.40)	(0.25)	(0.75)
V ₂ O ₅		0.05	0.04	0.07	0.05

Примечание. 1 — $n=1$; 2 — $n=4$; 3 — $n=4$; 4 — $n=5$; 5 — $n=8$. Использованы анализы Х. Шмитца [463].

В табл. 40 даны составы верхнеюрских горючих сланцев Сысольского района Коми АССР. Анализы 1—5 — это пересчеты с золы на сланец, 6 и 7 — анализы непосредственно сланцев. Как видно, сысольские сланцы — породы глинисто-карбонатные, реже существенно глинистые или карбонатно-глинистые.

В табл. 41 сведены средние составы черных сланцев баженовской свиты, вычисленные И. Н. Ушатинским [346]. Это либо существенно кремнистые породы — силиты (1, 2), либо существенно глинистые — сиаллиты (3—7). Присутствие среди последних щелочных разностей (7) подсказывает, что в отдельных горизонтах свиты могла быть существенная доля пирокластики вследствие крайне медленной седиментации. Средний состав черных сланцев в целом по свите (8) отвечает углеродистым сиаллитам, содержащим около 7 % C_{орг}.

**Химический состав верхнеюрских горючих сланцев Сысольского бассейна
Коми АССР**

Компо- ненты	Карбонатные кахитолиты			Углеро- дистые карбона- толиты	Углероди- стые карбо- натные си- аллиты	Кажито- литы	Углеро- дистые сиал- литы
	1	2	3	4	5	6	7
SiO ₂	26.71	32.29	38.95	29.23	41.22	23.94	24.55
TiO ₂	0.32	0.40	0.50	0.37	0.54	0.18	0.33
Al ₂ O ₃	7.71	9.53	11.78	9.72	13.17	7.80	8.69
Fe ₂ O ₃	3.62	4.05	4.60	3.55	4.46	4.74	2.83
FeO						1.96	1.51
MnO	0.03	0.04	0.04	0.05	0.04		
MgO	1.68	2.01	2.33	2.36	2.59	1.37	1.38
CaO	16.11	14.06	11.14	22.86	10.66	2.46	13.08
Na ₂ O	0.62	0.75	0.72	1.07	0.58	0.31	0.38
K ₂ O	1.31	1.61	2.07	1.72	2.29	1.55	1.61
H ₂ O ⁺						(3.37)	(3.06)
H ₂ O ⁻			(4.77)		(4.83)	(21.77)	(15.80)
П. п. п.	41.53	35.55	27.72	27.91	23.09	54.34	43.53
CO ₂						(0.14)	(8.40)
P ₂ O ₅	0.43	0.37	0.36	0.30	0.32	0.73	0.32
C _{орг}						(14.13)	(8.85)
SrO	0.04	0.04	0.04	0.07	0.04		
Сумма	100.11	100.80	100.25	99.21	99.00	99.38	98.21

Примечание. 1—5 — пересчет анализов золы; 1 — карбонатные горючие сланцы высококалорийные, $n=12$; 2 — то же, среднекалорийные, $n=9$; 3 — карбонатно-глинистые горючие сланцы, $n=7$; 4 — карбонатные керогенсодержащие глины, $n=3$; 5 — керогенсодержащие глины с карбонатным материалом, $n=6$; 6 — горючие сланцы, $n=2$; 7 — то же, $n=3$.

МЕЛ (144—65 МЛН. ЛЕТ)

В меловых отложениях черные сланцы присутствуют не только на континентах, но и в океанах, причем корреляция их не вызывает трудностей. Кимериджские черные сланцы Северного моря (см. выше) — не в счет, так как оно располагается на континентальной коре. Правда, известны верхнеюрские черные сланцы на Фолклендском плато в Южной Атлантике [335], но их все же неизмеримо меньше, чем меловых. Если генетическая интерпретация ряда палеозойских черных сланцев как «океанических» (например, граптолитовых) встречает серьезные возражения [335], то в отношении черных сланцев мела таких возражений, как правило, нет.

Широко развиты черные сланцы в области древнего океана Тетис на территории Альпийско-Гималайской складчатой области. В этом регионе изучались черные (в том числе горючие) сланцы Марокко, Гвинеи, Египта [572], Ливии [402], Сирии, Ливана, Израиля [561, 572], Италии [470], юга ФРГ, Румынии [532], Польши [473].

Таблица 41

Средние составы черных сланцев баженовской свиты Западной Сибири по данным И. Н. Ушатинского [346]

Компоненты	Углеродистые сланцы		Сиаллиты	Углеродистые сиаллиты	Сульфидные углеродистые сиаллиты		Щелочные угле- родистые суль- фидные сиаллиты	Углеродистые сиаллиты
	1	2	3	4	5	6	7	8
SiO ₂	58.30	58.63	52.15	59.37	52.44	52.85	54.35	55.61
TiO ₂	0.52	0.47	0.92	0.63	0.53	0.67	0.77	0.66
Al ₂ O ₃	10.20	9.72	16.68	11.49	10.03	14.53	14.36	12.98
Fe ₂ O ₃	4.88	4.50	5.34	4.88	4.84	6.30	3.75	4.87
FeO	1.44	1.51	4.14	1.25	1.54	2.53	3.09	2.13
MnO	0.07	0.05	0.10	0.05	0.03	0.05	0.06	0.05
MgO	0.62	1.12	1.09	1.22	1.97	1.12	1.72	1.33
CaO	3.08	4.21	2.10	2.93	6.38	3.85	2.95	3.18
Na ₂ O	1.10	0.82	1.63	1.01	0.78	0.60	1.77	1.05
K ₂ O	1.12	1.60	2.52	1.99	1.37	1.45	3.49	2.20
П. п. п.	17.10	18.01	14.24	15.85	20.76	16.71	14.09	16.48
P ₂ O ₅	0.30	0.35	0.16	0.19	0.43	0.36	0.33	0.26
S	(2.33)	(2.85)	(1.68)	(2.14)	(3.34)	(3.45)	(3.11)	(2.83)
C _{орг}	(6.01)	(9.05)	(2.61)	(7.19)	(10.97)	(10.24)	(8.37)	(7.22)
Сумма	99.73	100.99	101.07	100.86	101.10	101.02	100.73	100.80

Примечание. 1 — Венгапурский район, $n=64$; 2 — Сургутский район, $n=78$; 3 — Тазовский район, $n=25$; 4 — Каймысовский район, $n=96$; 5 — Салымский район, $n=136$; 6 — Красноленинский район, $n=65$; 7 — Губкинский район, $n=39$; 8 — битуминозные глинистые породы Западной Сибири, среднее по всем районам, $n=793$.

В докладе на лондонском симпозиуме по черным сланцам (май 1979 г.) Х. Дженкинс [487] дал широкий обзор распространения черных сланцев области Тетиса, сопоставив их с другими регионами и с океанами. Он выделил три уровня массового развития черных сланцев, отвечающих, как полагают, глобальным трансгрессиям: верхи баррема + апт + альб, граница сеноман—турон и коньяк + сантон. Выделены фации океанические (в основном по присутствию офиолитов), окраинно-континентальные (большинство известных разрезов) и эпикратонные. К океаническим фациям отнесена, в частности, Францисканская серия в Зап. Калифорнии, где среди пелагических известняков залегает пачка (50 м) низкоуглеродистых черных сланцев с радиоляриями и перекристаллизованными нанофоссилиями, но без фораминифер. К окраинно-континентальным отнесен сеномантуронский маркирующий горизонт, называемый в Англии Black Band, а в Италии — «Ливелло Бонарелли», в составе карбонатной толщи Скалья Бьянка.

Как можно судить по колонке, приведенной в работе Г. ван Грааса и др. [470], сеноман-туронский «черносланцевый эпизод» складывался из множества коротких ритмических колебаний условий седиментации. В итальянских Южных Альпах в мелу находилась северная континентальная окраина океана Тетис. Одним из элементов ее было «плато» Тренто, в разрезе которого известно несколько характерных горизонтов черных сланцев: Молляро (поздний альб), Ковело (ранний турон), Сассо Россо (сантон). В двух первых повышено содержание урана (до 725 г/т U_3O_8 в Молляро). Горизонт Молляро имеет мощность всего 0.3—1.5 м и прослежен субмеридионально на 12 км. Он представлен тонким чередованием битуминозных мергелей и пелагических известняков с пиритизированными фораминиферами и чешуей рыб; содержание $C_{орг}$ до 3.3 %. Сходные литологические характеристики имеют и другие два горизонта. Считают, что они образовались на плато Тренто, а само плато (окруженное более глубоководными отложениями) сравнивают с плато Блейк-Багамы и Фолкленд.

К эпикратонным фациям относят развитые на СЗ ФРГ «Блеттертонштайн» и «Фишшифер» (т. е. листоватый и рыбный сланцы соответственно — барремский и нижнеаптский) — темные тонкослоистые глинистые сланцы с кокколитами, содержащие 2—5, иногда до 12 % $C_{орг}$, залегающие среди писчего мела. На западе США известен верхнеальбский сланец Моури — кремнистая порода с радиоляриями и скелетами рыб, содержащая 0.4—5 % $C_{орг}$ [487].

В эпикратонных фациях проявлен и второй черносланцевый уровень на рубеже сеноман—турон. Так, в Крыму на протяжении нескольких метров разреза залегает несколько тонких (до 5—6 см) прослоев черных известняков с остатками рыб, содержащих до 6.5 % $C_{орг}$. Похожие породы («сапропелевый слой») описаны в ФРГ, прослеживается этот уровень и в мелу Кавказа и Копетдага [223, с. 33—34].

Наконец, в эпикратонных фациях проявлен и третий черносланцевый уровень — нижнеконьякский; это второй «сапропелевый слой», который, по свидетельству Д. П. Найдина и др. [223, с. 33], еще в 1928 г. описан Р. Хайнцем в ФРГ.

Видимо, к эпикратонным следует относить и широко развитую в западных штатах США верхнемеловую толщу Пьер Шейл, в низах которой известна черносланцевая пачка Шарон Спрингс. В связи с повышенной радиоактивностью этой пачки изучению ее и всей свиты Пьер Шейл уделяли много внимания. Исследовали геологию и литологию [555], состав ОВ, распределение урана [503, 513], Cd, Se [572] и группы малых элементов [581].

На территории Великих Северных Равнин (штаты Южная Дакота, Монтана, Вайоминг) существенно глинистая (с мергелями и бентонитами) свита Пьер Шейл имеет мощность от первых сотен метров на востоке до нескольких километров на западе (где располагался источник сноса). В ней выделяют три крупных трансгрессивно-регрессивных цикла. В трансгрессивной части нижнего цикла развит маркирующий горизонт Шарон Спрингс (Sharon Springs Member), сложенный переслаивающимися плотными черными сланцами и светлыми бентонитами; мощность его составляет первые метры [555]. В Западном Канзасе и Восточном Колорадо, по данным Е. Лэндиса [503], горизонт Шарон Спрингс значительно мощнее — от 155 до 500 футов. Самыми характерными элементами-примесями черных сланцев являются халькофилы As, Se, Mo, содержание которых в 6—14 раз выше местного кларка.

В табл. 42 показаны очень своеобразные¹ составы верхнемеловых горючих сланцев Израиля [465, р. 88], отвечающих в среднем углеродистым карбонатолитам. К числу их особенностей надо отнести накопления фосфора и присутствие аутигенного микроклина, что связывают с накоплением углеродистых илов в гиперсоленом бассейне. В этой же таблице сведены составы черных сланцев Шарон Спрингс, отражающие большой вклад вулканических пеплов. Если пеплы были кислыми, получались кремнистые щелочные разновидности (2); если преобладала железистая пирокластика, получались как бы гидролизатные осадки с мощными накоплениями диагенетических сульфидов (3). Судя по этим данным, сланцы Шарон Спрингс — трансгрессивные, относительно глубоководные отложения. Накопление ОВ было, видимо, следствием отчасти повышенной биопродукции, отчасти — явно замедленной скорости седиментации. Накопление серы объяснено мощному диагенезу, а комплекс «эксгалятивных» элементов-примесей (U, Mo, As, Se) показывает, что морская вода обогащалась ими вследствие растворения вулканического пепла (прослойки бентонитов).

¹ Например, порода из скважины с глуб. 130—150 м на м-нии Хартув по содержаниям $C_{орг}$ и CO_2 (наши оценки по ОВ и CaO , дающие около 16 и 27 % соответственно) должна квалифицироваться и как кахитолит, и как карбонатолит одновременно!

**Химический состав верхнемеловых черных сланцев Шарон Спрингс (США)
и горючих сланцев Израйля**

Компоненты	Углеродистые снэллиты	Углеродистый щелочной силит	Углеродистый сульфидный гидролизат	Углеродистые карбонатолиты
	1	2	3	4
SiO ₂	53.55	65.20	34.85	9.25
TiO ₂	0.62	0.69	0.47	0.17
Al ₂ O ₃	14.40	12.40	9.22	2.80
Fe ₂ O ₃	2.57	1.10	0.62	
FeO	2.77	1.00	13.67	
MgO	1.23	0.61	0.64	0.80
CaO	0.90	0.20	1.73	36.55
Na ₂ O	0.76	2.33	0.51	0.18
K ₂ O	2.72	3.30	2.28	0.26
H ₂ O	9.36	6.70	10.96	
CO ₂	0.19	0.18	0.07	
P ₂ O ₅	0.13	0.17	0.14	2.60
S	1.67	0.45	9.71	43.20 (п. п. п.)
SO ₃	2.58	0.27	8.95	0.94
C _{орг}	5.54	5.40	8.50	(13)
Сумма	98.41	99.87	98.69	98.01

Примечание: США: 1 — черные сланцы, $n=8$, $F=0.08\%$; 2, 3 — то же, $F=0.07\%$. Израиль: 4 — горючие сланцы, $n=4$. Использoваны анализы Л. Шульца и др. [555], М. Шварц и Д. Гинцбурга [465, р. 88].

В австралийском штате Квинслэнд известны черные сланцы альбского возраста [540]. Геохимической особенностью этих сланцев являются повышенные (до 0.3 %) содержания ванадия, меньшая часть которого находится в порфириновых структурах (как в битумоиде, так и в керогене), а бóльшая — в минеральной форме [545]. Однако едва ли вызывает сомнение первоначальная связь всего V с ОВ.

Из других черных сланцев на континентах заслуживают внимания весьма своеобразные пресноводно-озерные углеродистые толщи Забайкалья [107].

В пределах Ононской и Боргойских впадин Забайкалья на эффузивах залегают существенно терригенные молассоидные толщи мангутской свиты K_1 и гусиноозерской серии J_3-K_1 , в которых даже по средним данным содержание $C_{орг}$ в глинистых породах составляет 6—7 %, а в отдельных прослоях аргиллитов доходит до 20 %. Особенностью разреза этих впадин является отсутствие углей (которые имеются в соседних впадинах) и присутствие довольно обильных битумопроявлений в грубообломочных породах, ассоциирующих с черными сланцами.

Наличие характерной фауны остракод и костистых рыб доказывает, что осадки этих толщ накапливались в пресноводных, водоемах. По скудным описаниям ОВ трудно судить о его первичном составе, но химические данные определенно указывают на аквагенную природу ОВ. Об этом говорит низкое содержание в нем

гуминовых кислот, хотя степень катагенеза ОВ соответствует бурогольной, и повышенное содержание ХБ на уровне 0.0п—0.п % даже при исключении образцов с примесями аллохтонного ХБ. При этом в глинистых породах ХБ тесно коррелирует с $S_{орг}$, что указывает на сингенетичность битумоида. Пирит считают аллотигенным и только местами — аутигенным (продуктом сульфатредукции) — в основном в мангутской свите Ононской впадины. Здесь по ряду признаков (в частности, по наличию некоторого количества сульфатной S) содержание сульфата в воде палеобассейна было достаточным для сульфатредукции. Отмечается любопытная геохимическая особенность миграционных битумоидов, генетически связанных с черными сланцами: отсутствие в них V при заметных содержаниях Ni и Zn. Нет ванадия и в нефтях этого региона. Предполагают, что «отсутствие ванадия в твердых битумах и нефтях мезозоя Забайкалья и Джунгарии, возможно, является специфической чертой нефтей, происхождение которых связано с организмами, обитавшими в пресноводных водоемах» [107, с. 125].

С началом глубоководного бурения в океанах с борта научно-исследовательского судна «Гломар Челленджер» было обнаружено широкое распространение черных сланцев на тех же стратиграфических уровнях мела, как и на континентах. Появилась обширная и все прибывающая литература; наряду с оперативными многоотчетными отчетами (Initial Reports) с огромным количеством фактического материала публикуются статьи и монографии, освещающие вещественный состав океанических черных сланцев [426] или отдельных регионов океана: Бискайского залива [334], Восточной Атлантики [37, 38], Южной Атлантики и др. Особенно большое внимание уделяют остро дискуссионной проблеме генезиса черных сланцев [148, 224, 471, 537].

Выделяют два основных типа разреза с черными сланцами — карбонатный и глинистый, более распространенный. Карбонатный тип (переслаивание мергелей, мела, известняков, битуминозных мергелей и сапропелитов) развит на поднятиях океанских хребтов и в верхней части континентального склона, занимая в современном океане более мелководные области, чем глинистый тип, развитый в основном в котловинах. Он представлен черными и зеленоватыми темными глинами — сапропелитами с подчиненными прослоями кремнистых глин, а также обломочными и карбонатных пород.

В составе минерального вещества глинистых черных сланцев преобладает кварц; далее следуют монтмориллонит, пирит, палыгорскит, клиноптилолит, полевые шпаты и слюды. Привлекает внимание высокое содержание палыгорскита — магнезиального силиката, всегда считавшегося характерным для аридных обстановок. Видимо, он аутигенный, как и пирит. Отмечаются нетипичность следов жизнедеятельности роющих животных и, наоборот, характерное наличие остатков планктона — радиолярий, кокколитов, фораминифер (есть и бентосные), спор и пыльцы наземных

растений [224]. Важную информацию о генезисе черных сланцев дает изучение их органического вещества. Как установила Л. И. Боголюбова [37, 38, 334], имеется по меньшей мере два типа черных сланцев: а) сравнительно мелководные, в составе которых много терригенного ОВ; б) более глубоководные, где доминирует аквагенное ОВ. Замечательно закономерное изменение в составе ОВ черных сланцев, отражающее постепенное раскрытие Атлантического океана — более древние апт-альбские черные сланцы имеют ОВ преимущественно первого типа, более молодые — сеноман-туронские — второго. «Эта вертикальная смена состава ОВ, хорошо коррелирующаяся с рядом других литолого-петрографических особенностей осадков, отражает последовательное углубление бассейна седиментации и постепенность перехода от морской к собственно океанической седиментации» [335, с. 8].

Большинство исследователей сходятся на том, что причиной глобального развития меловых черных сланцев на одинаковых стратиграфических уровнях были столь же глобальные нарушения океанской циркуляции — широкое распространение бескислородных водных масс.

Обсуждая выделенные Х. Дженкинсом [487] фазы «аноксических (бескислородных) событий» — ОАЕ (ocean anoxic events), Д. П. Найдин и сотрудники подчеркивают, что они далеко не одинаковы. Фаза ОАЕ-1 (поздний баррем—альб), растянутая на несколько десятков миллионов лет, «никоим образом не отражает сплошной и повсеместной эксинизации океанов. Эта фаза охватывает разновременно проявившиеся в разных регионах импульсы стагнации» [223, с. 35]. Это же отмечает и М. А. Левитан [224], указывая, что в барреме—альбе на площади Атлантики существовали полуизолированные бассейны с неодинаковой историей седиментации.

Наиболее глобальна фаза ОАЕ-2 (рубеж сеноман/турон), прекрасно выраженная в разрезах океанов и континентов. Поздняя фаза коньяк—сантон (ОАЕ-3) подобно фазе ОАЕ-1 менее отчетлива, но все же следится не только в океанских, но и в эпикратонных разрезах (упомянутый выше «сапропелевый слой» в нижнем коньяке ФРГ).

Причины возникновения глобальных эпох ОАЕ толкуют по-разному. Чаще всего их увязывают с глобальными потеплениями, сильно ослабившими вертикальную циркуляцию в океане в период таяния полярных льдов, и с эвстатическим повышением уровня океана [148]. Другие геологи объясняют образование черных сланцев местными климатическими колебаниями. Допускают, что в области Тетиса чередование барремских черных сланцев (6—14 слоев мощностью от 0.2 до 0.5 м) с карбонатами (6—12 м) отражало периодические нарушения циркуляции воды вследствие колебаний температур. Считают, что карбонатные пачки отвечали теплomu аридному климату, а черносланцевые — холодному (рис. 18); период этих колебаний длился около 6 млн. лет [364, с. 404].

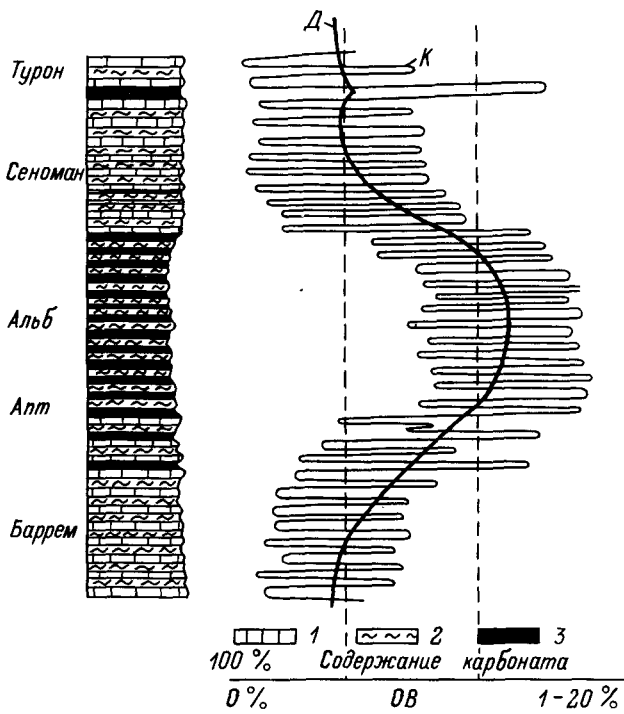


Рис. 18. Изменение характера пелагической седиментации в Северной Атлантике и области Тетиса в средней части мела.

Д — тренд долговременных изменений, К — тренд кратковременных изменений (10^4 — 10^5 лет). По П. де Вуру [364, с. 415]. 1 — карбонатное вещество, 2 — глинистое вещество, 3 — ОВ.

Некоторые исследователи делают упор на повышенную биопродуктивность бассейна. Так, накопление ОВ в туронских мергелях у побережья Марокко связывают с древним апвеллингом [364, с. 396]. Согласно И. Мак-Кейву [364, с. 405], некоторые меловые черные сланцы Атлантики образовались в течение «длинных циклов цветения воды» продолжительностью около 20 тыс. лет, т. е. в периоды повышенной продукции планктона. Свидетельством этого считают присутствие в осадках богатого комплекса радиолярий. Циклы контролировались колебаниями климата. Однако для образования других черных сланцев повышенная биопродукция, как полагают, была совершенно необязательной. Показателен расчет, сделанный П. де Буром для черного сланца «Ливелло Бонарелли» в Апеннинах. Мощность пласта около 1 м, содержание S_{org} — до 20 %, длительность накопления — 500 тыс. лет. Приняв, что fossilizировалось 20 % первичной продукции (в экваториальном бассейне), он получил для нее $< 1 \cdot 10^{-3} \text{ г С} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{год}^{-1}$, т. е. малую величину, соответствующую «пустыням» в океане [364, с. 414].

ПАЛЕОГЕН (65—25 МЛН. ЛЕТ) И НЕОГЕН (25—2 МЛН. ЛЕТ)

В этих отложениях сосредоточены горючие сланцы, имеющие огромные запасы и большое практическое значение: гринриверские в США и менилитовые в Карпатах. От промышленного освоения этих сланцев во многом будет зависеть структура энергопроизводства XXI века, а также решение проблем безотходной технологии и пр. Кроме них, весьма интересны по своей геохимии эоценовые горючие сланцы Ср. Азии (сузакские или туранские). Немало и других черных сланцев палеогена—неогена, однако геохимическая изученность их крайне низка.

Эоценовая свита («формация») Грин-Ривер развита в виде четырех сближенных полей в штатах Вайоминг, Юта и Колорадо, называемых «бассейнами», так как они представляли собою конседиментационные впадины, занятые эоценовыми озерами. Общая площадь сланценозных отложений 42,7 тыс. км², мощность свиты Грин-Ривер — первые сотни метров. Это дает громадные запасы горючих сланцев, исчисляемые 300—600 млрд. т. При этом большая часть запасов (75 %) высококачественных сланцев (с выходом смолы более 105 л/т) сосредоточена в бассейне Пайсенс-Крик (шт. Колорадо), площадь которого составляет всего 1/10 общей [277]. В разрезе этого бассейна наибольшей концентрацией ОВ выделяется пачка Парашют-Крик мощностью 260—550 м; в верхах ее залегает знаменитый пласт горючего сланца Мехогени маркер средней(!) мощностью 43 м [316].¹

В течение ряда лет изучали геологию, генезис, технологические схемы переработки гринриверских сланцев [277, 459, 572], их уникальный литологический и минеральный составы [541], органическое вещество [407, 419, 529] и геохимические особенности [441, 572]. Гринриверские сланцы — это породы с существенно мергелистой (доломит + глинистое вещество) минеральной основой, местами с существенной примесью пирокластического материала. В них хорошо проявлена тонкая сезонная слоистость, причем слойки следятся на больших площадях, указывая на синхронность сланценакопления во всей акватории эоценовых озер. Содержание ОВ может достигать 50 %, но обычно значительно меньше, в среднем около 14 %. Однако ОВ отличается высоким содержанием водорода (H^г 10,3 %, C^г 8,5, N^г 1,4, S^г всего 0,10 %) и высокой битуминозностью (10—20 %).

В бассейне Юинта (шт. Юта) в керне скважины с глубины 2507 футов впервые был обнаружен природный никелевый кристаллический порфирина [407].

Уникальной особенностью гринриверских сланцев, отличающей их от всех других горючих сланцев мира, является присутствие минералов содового парагенезиса — нахколита NaHCO₃,

¹ Но, конечно же, не 610 м, как указано в книге «Справочник по горючим сланцам» [149, с. 80], вообще изобилующей множеством грубых ошибок.

давсонита $\text{NaAl}(\text{OH})_3\text{CO}_3$, троны $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, шортита $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{CaCO}_3$, основные запасы которых сосредоточены в бассейне Грин-Ривер (шт. Вайоминг). Там же отмечены прослой, обогащенные фосфором (до 18.2 % P_2O_5) и ураном (до 0.15 %) [316, с. 110]. Накопление гринриверских углеродистых осадков происходило в двух огромных озерах — Госиют (шт. Вайоминг) и Юинта (штаты Юта, Колорадо). Водная масса в озерах была, вероятно, стратифицирована по плотности. Содовые рассолы нижнего слоя обладали, по-видимому, какими-то антисептическими свойствами, сохранившими значительную массу ОБ от полного бактериального разрушения [419]. Во всяком случае процессы бактериальной сульфат-редукции (судя по малому содержанию пирита и весьма низкой сернистости ОБ) явно были подавлены. Это (наряду с химическим составом ОБ) сближает гринриверские сланцы с кукерсититами. «Содовую специализацию» озер одни считают полностью гипергенной, другие склонны связывать с возможным подпитыванием озер углекислыми глубинными водами, так как признаки вулканизма, синхронного сланценакоплению, здесь вполне отчетливые.

Согласно геологическим реконструкциям в шт. Вайоминг, история оз. Госиют прошла три фазы, которым в колонке отвечают (снизу вверх) три пачки: Типтон Шейл, Уилкинс Пик и Лэни Шейл [459].

Пачка Типтон Шейл отвечает фазе пресноводного озера длительностью около 2 млн. лет. Это богатые ОБ доломитовые сланцы, горючие сланцы и в подчиненном количестве — доломитистые аргиллиты. В самом конце фазы произошла аридизация климата и озеро стало высыхать.

Пачка Уилкинс Пик отвечает стадии высыхающего озера продолжительностью также около 1 млн. лет. Толща сложена в основном доломитистыми аргиллитами с огромными скоплениями натриевых солей и в меньших количествах — горючими сланцами и известняками.

Пачка Лэни Шейл отвечает третьей, самой продолжительной фазе озера, длившейся около 2 млн. лет, когда климат вновь стал влажным, а вода в озере — пресной. В это время площадь озера достигла максимума (около 15 тыс. миль²). Отложения представлены доломитистыми аргиллитами, известняками, песчаниками, алевролитами и горючими сланцами.

Особый интерес вызывает средняя свита Уилкинс Пик с ее громадными ресурсами троны, давсонита и горючих сланцев. Существуют две альтернативные модели ее образования — модель «стратифицированного озера» и модель «озеро + пайя». Эта последняя предложена Х. Ойгстером и С. Роналдом [459].

Сузакские (или туранские) горючие сланцы залегают в основании эоцена (сузакские слои) в Туранской низменности и Таджикской депрессии. Это платформенные отложения, чехол молодой Скифско-Туранской плиты. Сузакские сланцы образуют два сланценосных бассейна: Сырдарьинский и Верхнеамударьинский

общей площадью не менее 100 тыс. км². Первый бассейн расположен в одноименной тектонической впадине и прослеживается от СВ склонов Нуратинских гор до низовьев р. Сыр-Дарьи, второй — приурочен к Амударьинской тектонической впадине, находится на территории Юго-Западного Узбекистана, на смежных территориях Туркменистана, Таджикистана и, вероятно, также Афганистана. В пределах этих двух бассейнов известно около 40 месторождений и проявлений горючих сланцев, самое известное — Байсунское в ЮЗ Узбекистане.

В Узбекистане известен один пласт мощностью от 0.5—0.7 м до 1.0—1.4 м, в Таджикистане — два мощностью 1 и 2 м [149, с. 80].

Палеогеографические реконструкции показывают, что на территории Таджикистана сланцы накапливались вдали от берега, в море, трансгрессирующим на платформенную сушу. С востока бассейн был ограничен крупным континентальным массивом Памиро-Дарваза, с севера — островной сушей Южного Тянь-Шаня, с запада свободно сообщался с открытым Евразийским морем, и лишь с юга сообщение его с соседними бассейнами (Ферганским и Кашгарским) было затруднено через проливы. По данным палинологии, климат на соседней суше был субтропическим, близким к тропическому, но с признаками аридности [237]. Отсутствие остатков бентосной фауны и следов ее жизнедеятельности (тонкая слоистость сезонного типа) трактуется как указание на застойные обстановки с возможным сероводородным заражением придонных вод [232].

Приведенные данные позволяют нам квалифицировать сузакские сланцы как типичные доманикоиды — относительно глубоко-водные образования, накопившиеся в период начальной фазы трансгрессии, когда быстрое прогибание не компенсировалось седиментацией. В питании бассейна элементами-биогенами, видимо, сыграли роль перемиываемые коры выветривания.

Толща олигоценовых менилитовых сланцев в Карпатах протягивается на сотни километров и распространена на территории Польши, Чехословакии, Венгрии, Румынии и СССР. В советской части Карпат это мощная (1700 м) менилитовая серия, состоящая из свит нижнеменилитовой (200—400 м), лопанецкой и верхнеменилитовой. Наиболее богатые пласты горючих сланцев, содержащие в среднем 15—20 % ОВ, сосредоточены в нижнеменилитовой свите, запасы их исчисляются миллиардами тонн. Свита сложена переслаивающимися черными сланцами с фтанитами («роговиками»), аргиллитами с прослоями глауконитового песчаника и маломощными прослоями доломитов и доломитовых известняков.

В связи с перспективами комплексного использования менилитовых сланцев как энергетического и технологического сырья и огромными их запасами они довольно интенсивно изучались. Вещественному составу сланцев и возможностям их промышленного передела посвящены монография украинских ученых [266] и ряд статей [281]. Много внимания уделяли литологическому и минералогическому изучению сланцев [76, 77, 339], детальному

исследованию состава ОВ [89, 119], геохимии элементов-примесей [393, 473], в том числе Au, Mo, U [495].

По свидетельству Л. М. Рейфмана [281], в 1843 г. Э. Глоккер назвал «менилитовыми сланцами» толщу черных битуминозных аргиллитов с кремнистыми прослоями. Состав кремней он посчитал аналогичным составу кремнистых конкреций из Мениль-Монтань — так называемому «менилитовому опалу» Ж. Деляметри. Случайность этого исторического термина видна из того, что карпатские кремни в действительности сложены кварцем (халцедоном), а не опалом. Польские геологи именуют «менилитовыми сланцами» только глинистые породы (аргиллиты), а прослои силицитов называют «роговиками»; румынские геологи, наоборот, менилитовыми сланцами называют только силициты, аргиллиты же — дизодиловыми или амфисиловыми сланцами (по родовым названиям встречающихся в них отпечатков рыб). Лишь в 1955 г. Т. Г. Ткачук дал грамотные литологические описания менилитовой свиты, откуда явствовало, что это нормальные осадочные породы (среди которых нет никаких «роговиков») — аргиллиты, силициты-халцедонолиты, песчаники, известняки и др.

Собственно силициты образуют слои, выдержанные на больших расстояниях, мощностью от первых метров до 10—15 см. Наиболее известны три горизонта (соответственно в нижне-, средне- и верхнеменилитовой подсвитях), имеющие значение стратиграфических реперов. Согласно убедительной аргументации Л. М. Рейфмана [281], состав и парагенезис силицитов, в частности размещение всех трех кремнистых горизонтов в пачках с туф-фитами, позволяет трактовать их как продукты постседиментационного перерождения кислых вулканических пеплов. Допускается возникновение в диагенезе сильнощелочных сред с миграцией кремнезема и соответствующим разделением его с глиноземом.

В менилитовой толще описаны крупные линзовидные карбонатные конкреции (мегаконкреции, по А. В. Македонову), а также пластовидные конкреционные тела (мы их называем конкрециоидами [386]). Первые сложены доломитом, обычно железистым, сидеритом, иногда кальцитом. Вторые — анкеритовые или сидероплезитовые, кальцитовые или доломитовые. Как видим, состав конкреций специфичен. В более глубоководных слоях быстрицкой свиты эоцена много родохрозитовых конкреций [76].

Вследствие диагенетического стягивания карбонатов в конкреции сами менилитовые сланцы обычно низкокарбонатные, их минеральная часть сложена глинистым веществом, халцедоном и пиритом. По данным М. П. Габинета [76, с. 44], в составе глинистого вещества преобладают монтмориллонит (30—77 %) и гидрослюда (6—69 %), причем первого обычно больше; существенную примесь (11—22 %) составляет каолинит — указание на близость суши с корами выветривания. Вследствие присутствия разбухающих фаз ОВ менилитовых сланцев образует чрезвычайно тесную смесь с глинистым веществом, отчасти сорбируясь на поверхности глинистых частиц, отчасти образуя прочные органо-глинистые сое-

динения в межпакетных пространствах монтмориллонита. С этим связаны некоторые аномальные свойства менилитовых сланцев: быстрая седиментация их суспензии в воде (гидрофобность), замедленный пиролиз и др. [77].

Обилие карбонатных конкреций, наличие органо-глинистых соединений (которые могут образоваться только в диагенезе при расщеплении ОБ до мономеров), данные органической геохимии [89, с. 147—149] — все это согласно свидетельствует о мощных процессах диагенеза в менилитовых сланцах. В этой связи интересен состав золы углеподобных скоплений ОБ, обнаруженных возле с. Верх. Синевидное среди нормальных темно-серых, коричневатых или шоколадного цвета менилитовых сланцев. Г. Д. Досин [119] описал здесь очень тонкие (не толще 0.5—1 мм) прослойки черного блестящего хрупкого «угля», а также более крупные — до 5 см толщиной и до 3 м длиной. В золе этих образований найдено 21.15 % TiO_2 ! Конечно, это не может быть просто концентрированным керогеном менилитовых сланцев (как думал Г. Д. Досин), в золе которых содержания TiO_2 не превышают 1 %. Это либо действительно витрены — обломки углефицированной древесины, либо продукты щелочной экстракции керогена — природные гуминовые кислоты. Экстремальные диагенетические концентрации Ti и других элементов-примесей характерны и для тех, и для других [387, с. 74; 380, с. 91]. В любом варианте это еще одно свидетельство значительной примеси в менилитовых сланцах терригенного ОБ. Во всяком случае, при лабораторной щелочной экстракции менилитовых сланцев в золе гуминовых кислот находили до 2 % Ba и Fe, до 1 % Cu, 0.2 % Pb, Mo, V, Mn, Ti. Поэтому можно думать, что известные геохимические аномалии менилитовых сланцев по V, Mo, Cr, Ni, U [393, 495] хотя бы отчасти обязаны присутствию в них терригенного ОБ гумусовой природы.

Вдоль всего Северного Кавказа в толщах верхнего эоцена отмечаются низкоуглеродистые (реже углеродистые) черные сланцы в составе кумской свиты. Несмотря на очень частые упоминания этих пород в работах геологов-нефтяников (в Азово-Кубанском прогибе они нефтеносны), интересующей нас информации весьма мало. Согласно Г. М. Парпаровой и др. [228, с. 29—31], средняя мощность кумской свиты 260 м, содержание $C_{орг}$ 0.3—6.6 %, но в среднем всего лишь 1.5—1.8 %. ОБ представлено в основном коллоальгинитом, с небольшими примесями (до 2 % каждого) псевдовитринита и псевдолейптинита. В составе ОБ повышено содержание азота, причина этого неясна. Исходными биопродуктами ОБ считают планктонные зеленые водоросли.

На Юго-Восточном Кавказе кумской свите отвечают отложения коунской свиты, точнее — средней подсвиты («средний коун»), мощностью около 180 м. Согласно описанию В. В. Вебера [53, с. 127—129], в разрезе по р. Дженги-чай мощностью около 25 м залегает 15 прослоев черных глинистых и алевроглинистых сланцев толщиной 5—15 см. Черные сланцы залегают среди зеленовато-серых и алевроитовых глин. Содержание $C_{орг}$ по 12 анали-

зам от 7 до 14 %, среднее медианное 9.6 %. Породы имеют повышенную битуминозность; содержание битумоида А в среднем около 0.93 %, в отдельных образцах до 1.2 % (сумма бензольного и спирто-бензольного битумоида). Характерны высокие содержания сульфидной серы — 3.44 % по семи анализам. По мнению В. В. Вебера, углеродистые осадки накапливались в периодически возникавших мелководных лагунах. Считается, что биопродуктивность была повышенной, скорость седиментации — пониженной. По данным азербайджанских геологов [330], в дженгичайских сланцах слегка повышены содержания V.

Несколько лучше изучены черные сланцы в составе средне-миоценовой толщи Восточного Предкавказья, литологии и геохимии которой посвящена монография В. Н. Холодова и Р. И. Недумова [361]. В районе слияния рр. Большая и Малая Ярыксу они описали разрез, содержащий пять горизонтов черных сланцев.

Общие черты этих горизонтов — обилие сульфидов, несколько повышенная против фоновой карбонатность, небольшие геохимические аномалии содержания V, Zn, Mn, иногда Pb. ОВ образует обособленные слои либо микросгустки, мелкие линзы, заполняет трещины. Оно гетерогенно, так как кроме аквагенной (планктоногенной) компоненты очень много и терригенной; содержание битумоидов 0.5—0.8 % ОВ, гуминовых кислот — 40—60 %. Все геохимические аномалии слабые, не более чем в 1.5—2.5 раза превышающие кларковый уровень.

Наконец, еще выше по разрезу в отложениях верхнего сармата (верхи верхнего миоцена) известны горючие сланцы месторождений Кубинского, Диалинского (ЮВ Кавказ) [330].

На юге штата Калифорния (США) залегают черные сланцы — диатомиты в составе миоцен-плиоценовых свит Монтерей и Сискуок, называемые нередко «нодулярными сланцами» вследствие обилия в них фосфоритовых конкреций. По данным У. Уайтхеда [588], среднее содержание $C_{орг}$ в свите Монтерей по 130 пробам — 5.4 %, U — 16 г/т. Фосфоритовые конкреции значительно богаче U.

Столь же фрагментарные данные имеются и по другим черным сланцам неогена и палеогена: месторождений Болтышское (палеоген) на Украине [351, 358], Брезник (палеоген) в Болгарии, Алексинац (нижний миоцен) в Югославии, Херинг в Австрии [277]. Заслуживают особого упоминания эоценовые (?) черные сланцы Венесуэлы, весьма богатые ванадием [491]. Третичные бурые сапропелитовые угли Венесуэлы представляют собою объект, занимающий пограничное положение между углями и черными сланцами вследствие необычно большой доли в них аквагенных битуминозных компонентов. Из-за этого они приобретают аномальные спекающие свойства, которых нельзя было бы ожидать от столь низкокзрелых углей. Уникальной геохимической особенностью этих углей являются мощные накопления в них ванадия (до 300 г/т), никеля (до 800 г/т) и Cu (до 200 г/т). Предполагаются также высокие концентрации молибдена. Эти накопления несомненно обязаны аквагенной битуминозной примеси в ОВ, ибо

те же угли, но с небольшой аквагенной примесью (по-видимому, образования лесных болот на островах в пресноводном бассейне) уже не ванадиеносны. Источником ванадия и никеля считают месторождения V-Ni руд, расположенные неподалеку в Андах. Согласно палеогеографическим реконструкциям, в период эрозии этих месторождений продукты выветривания сносились в межгорную впадину, занятую пресноводным бассейном с многочисленными островами; в бассейне накапливались сапропелевые, а на островах — гумусовые угли.

Предполагается, что длительное существование источников сноса с повышенными содержаниями V, Ni, а также Cu и, по-видимому, Mo (рудопроявлений которого пока не найдено, но они тоже предполагаются) обусловило всю геохимическую специализацию третичной осадочной толщи и необычную металлогению не только углей, но и нефтей. Венесуэльские нефти и асфальты отличаются необыкновенно высокими средними содержаниями V, Ni, Mo, а заключенные в них запасы ванадия оценивают цифрой порядка 10^7 т, сопоставимой с мировыми запасами ванадия во всех его промышленных рудах!

В табл. 43 даны средние составы черных сланцев кумской свиты. Это породы либо существенно карбонатные (1—3), либо

Таблица 43

Химический состав черных сланцев палеогена кумской свиты Предкавказья и сузакского горизонта Средней Азии

Компоненты	Карбонатолиты			Углеродистые карбонатные сиаллиты	Сиаллиты	Щелочные сиаллиты	Карбонатные сиаллиты
	1	2	3				
SiO ₂	15.19	12.22	10.27	38.66	52.10	58.67	39.78
TiO ₂	0.20	0.20	0.15	0.45	0.57	0.75	0.49
Al ₂ O ₃	4.76	4.23	4.66	9.69	14.70	17.49	11.15
Fe ₂ O ₃	1.84	1.75	1.65	4.69	4.08	5.96	3.51
FeO	0.05	0.09	0.04	0.04	0.06	0.07	0.05
MnO	2.23	0.77	0.84	2.29	3.92	2.44	4.92
CaO	38.43	41.92	42.89	16.76	7.39	1.52	15.78
Na ₂ O	0.20	0.38	0.33	0.51	1.02	1.87	0.52
K ₂ O	0.96	0.93	0.85	2.61	2.64	3.59	2.07
H ₂ O	(0.58)	(0.17)	(0.30)	(1.61)	(2.85)	(0.77)	(2.36)
П. п. п.	35.59	36.43	37.27	23.36	13.15	7.96	20.91
P ₂ O ₅	0.08	0.10	0.11	0.08	0.14	0.25	0.13
S	0.32	(0.77)	(0.64)	0.86	0.30	0.35	0.10
C _{орг}	(2.28)	(2.90)	(1.44)	(5.86)	(2.35)	(2.12)	(2.73)
SrO	0.06	(0.16)	(0.18)	0.03	0.03	0.03	0.05
Сумма	99.79	99.56	99.56	99.71	99.93	100.82	99.42

Примечание. Кумская свита: 1 — n=5; 4 — n=2. Анализы Г. В. Лебедевой, 1986 г. 2 — скв. Андреевская 1010, глуб. 5565—5571 м; 3 — скв. Алпатово 1, глуб. 4475—4480 м. Коллекция Л. П. Ленкова, 1987 г. Сузакские слон: 5 — n=3; 6 — n=3; 7 — n=3. Анализы Г. В. Лебедевой, 1986 г.

Таблица 44

Химический состав менилитовых сланцев Р₂ Польских и Украинских Карпат

Компоненты	Кахитолит	Углеродистые сиаллиты	Кахи- толиты	Силиты	Углеродистые силиты	Сиаллиты	Углеродистые сиаллиты	Карбонатные углеродистые сиаллиты	Сульфидные углеродистые сиаллиты	Углеродистые сиферлиты
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	
SiO ₂	58.65	46.61	49.03	73.08	68.83	58.33	57.08	43.35	54.65	57.14
TiO ₂	0.57	0.79	0.56	0.53	0.44	0.99	0.66	0.50	0.57	0.70
Al ₂ O ₃	6.10	14.56	11.24	10.16	10.32	18.76	13.94	9.12	11.75	12.97
Fe ₂ O ₃	3.29	8.00	4.77	1.18	3.67	4.86	5.34	0.70	0.66	15.60
FeO				1.44				1.89	1.33	
MnO			(0.15)	0.12	(0.11)	(0.18)	(0.11)	0.13	0.14	
MgO	0.34	0.31	0.81	0.99	0.81	1.07	1.54	1.83	1.30	1.50
CaO	0.46	0.80	1.50	0.99	0.71	2.67	2.43	14.85	3.93	0.75
Na ₂ O	Сл.	Сл.	0.33	0.41	0.37	0.78	0.61	0.52	0.60	0.62
K ₂ O	2.31	1.95	1.07	1.63	1.28	1.57	2.30	1.36	2.13	0.71
H ₂ O ⁺				2.89				3.66	3.78	2.35
H ₂ O ⁻	10.42	12.60	4.08	0.67	3.13	3.80	4.23	0.90	0.90	
П. п. п.	17.10	11.97	25.00		10.07	5.67	11.53	18.11		6.84
CO ₂			(0.28)	0.75	(0.75)	(3.78)	(2.25)	(13.25)	2.34	
P ₂ O ₅			(0.34)	0.21	(0.21)	(0.18)	(0.25)	0.31	0.31	
SO ₃			2.59		0.78	0.49	0.36	1.35		0.91
FeS ₂			(5.74)	2.83	(3.77)	(3.82)	(3.33)	(4.30)	6.40	
OB			(17.62)	3.47	(7.31)	(3.13)	(6.43)	(5.72)	9.29	
Сумма	99.75	98.70	100.98	101.35	100.41	98.99	100.02	98.58	100.08	100.09

Примечание. Польские Карпаты: 1 — битуминозная глина, S=0.82 %; 2 — то же, n=2, S=1.78 %. Украинские Карпаты: 3 — сланцы, аргиллиты, n=6; 4 — аргиллиты, n=4; 5 — аргиллиты, сланцы, n=24; 6 — то же, n=3; 7 — то же, n=16; 8 — то же, n=10; 9 — аргиллиты, n=8; 10 — сланцы, n=2. Используются анализы И. Гуцвы [473], М. П. Габинета [76], Г. В. Лебедевой (1986 г.), В. Б. Порфирьева и др. [266].

карбонатно-глинистые (4). Особенность кумских глинистых известняков из глубоких скважин (2 и 3) — повышенное содержание стронция, что можно связывать с ранней изоляцией карбонатного ила глинистыми покрывками [391].

К сожалению, мы не располагаем анализами сузакских *горючих* сланцев: анализы 5—7 в табл. 43 характеризуют лишь низкоуглеродистые черные сланцы. Эти составы отчасти похожи на кумские (7), но среди них есть и малокарбонатные щелочные сиаллиты (6) — по-видимому, продукты медленной седиментации в глубоководном бассейне.

Состав менилитовых сланцев Карпат (табл. 44) отличается разнообразием. Здесь присутствуют существенно кремнистые породы — силиты (4, 5), существенно глинистые — сиаллиты (6—9), в том числе карбонатные (8). Минеральная основа кахитолитов также либо существенно кремнистая (1), либо кремнисто-глинистая (3). В осадок поступало много железа, отчасти, может быть, вулканогенного. Это обусловило образование силикатных пород-сиферлитов (10), а также высокие содержания диагенетического пирита, вплоть до образования сульфидных разновидностей сланцев (9).

ПЛЕЙСТОЦЕН (2.0—0.01 МЛН. ЛЕТ) И ГОЛОЦЕН (10—3 ТЫС. ЛЕТ)

Отложения четвертичного периода или антропогена представляют возможность изучить не только литифицированные породы (собственно черные сланцы), но и сами исходные для них углеродистые осадки. В этом принципиальное отличие антропогенных отложений от более древних.

В молодых голоценовых и верхнеплейстоценовых осадках процессы их литификации (диагенеза) протекают буквально на глазах исследователя — разные горизонты осадков фиксируют, при прочих равных условиях, отдельные стадии диагенеза [67]. Поэтому изучение диагенеза молодых углеродистых осадков позволяет строить модели диагенеза их древних гомологов.

Разнообразны типы современных бассейнов седиментации, в которых происходит стратификация водных масс с периодической или постоянной стагнацией придонных вод и с образованием углеродистых осадков: это некоторые озера, фьорды, узкие и длинные заливы, полуизолированные порогами на дне, впадины Балтики, наконец, Черное море. Изучение углеродистых осадков бассейнов со стагнированными водами позволяет оценить действие одного из факторов образования черных сланцев — фактора F_c .¹

Сильно отличаются современные бассейны и по их биопродуктивности — в пределах трех порядков. Изучение углеродистых

¹ О факторах F , P и S см. подробнее в следующей главе.

осадков, образованных в зонах высокой биологической продуктивности, дает модель действия другого фактора образования черных сланцев — фактора *P*. Использование короткоживущих изотопов ^{14}C ($T=5.568$ тыс. лет) и иония ^{230}Th ($T=830$ тыс. лет), а также прямого счета годовичных слойков-варв позволяет надежно датировать молодые осадки, что дает возможность вычислить скорость седиментации. Это позволяет изучить влияние скорости седиментации (фактора *S*) на образование углеродистых осадков.

Изучая современные и молодые углеродистые осадки, можно с большой достоверностью оценивать состав биопродуцентов ОВ, в частности планктона. Сравнение составов планктона и ОВ углеродистых осадков позволяет судить о вкладе биогенного поглощения элементов-примесей при формировании «геохимической специализации» черных сланцев.

Во многих углеродистых илах голоцена и юных углеродистых осадках плейстоцена почти на глазах исследователя идут процессы накопления фосфора и урана. Изучение геохимии *U* и *P* в углеродистых осадках позволяет проверить корректность некоторых геохимических моделей, в частности модель накопления урана, предложенную С. Г. Неручевым [227].

Сказанное легко объясняет огромный интерес геологов к современным углеродистым осадкам. К числу наиболее изученных бассейнов седиментации относятся в первую очередь Черное, отчасти Средиземное и Балтийское моря, зоны апвеллингов на шельфах. Много публикаций по фьордам Норвегии и Дании и отчасти напоминающему их мелководному заливу Саанич на Тихоокеанском побережье Канады.

Многолетние исследования Черного моря охватили широкий круг проблем: хронологию осадков и историю развития бассейна [208, 448, 467], гидрологию и феномен сероводородного заражения [313], литологию, минеральный состав и особенности диагенеза осадков [67, 321, 570], состав ОВ [239], в том числе процессы современного метанообразования [570]. Подробно изучали геохимию осадков [12, 215, 455], в том числе геохимию в них *V*, *Mo*, *TR*, *U*, а также геохимию иловых и наддонных вод [368, 570].

Наблюдаемое в настоящее время в Черном море сероводородное заражение установилось около 7 тыс. лет назад [570]. В период 9—7 тыс. лет назад в Черном море, которое тогда представляло собою огромное пресноводное озеро с характерной скоростью седиментации около 1 м/1000 лет, через пролив Босфор стали периодически вторгаться соленые воды Средиземного моря. Последнее было вызвано эвстатическим повышением уровня океана вследствие таяния покровных ледников. Поэтому придонные водные массы Черного моря стали постепенно осолоняться, возникла плотностная стратификация и как следствие ее — стагнация. Скорость седиментации упала до 10 см/1000 лет. Наконец, около 3000 лет назад обстановка в Черном море уже практически не отличалась от современной. Как замечают Э. Дегенс и Д. Росс

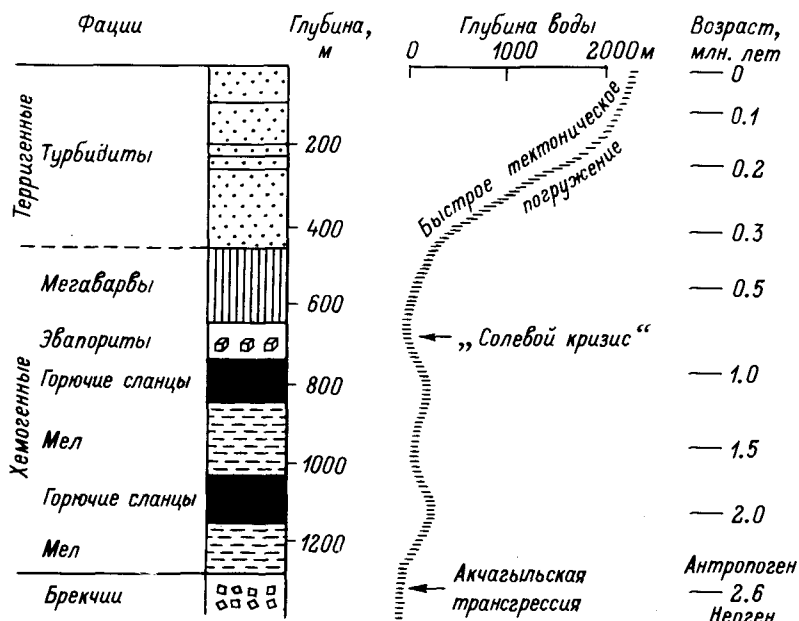


Рис. 19. Схематизированный разрез отложений в центральной части Черного моря.

Указаны предполагаемые глубины воды и возраст пачек [448, p. 134, fig. 4].

[570], как раз в это время Язон с аргонавтами отправились через Босфор в Колхиду на поиски Золотого Руна.

До 1975 г. исследователям были доступны только самые верхние слои черноморских осадков, опробованные грунтовыми трубками (современные, древнечерноморские и новоэвксинские) и соответственно только один горизонт углеродистых илов («сапропелей») — древнечерноморский. Однако глубоководное бурение показало, что образование углеродистых осадков неоднократно происходило и в плейстоцене.

В низах четвертичного разреза черноморских осадков, вскрытых тремя скважинами рейса 42В «Гломара Челленджера» в 1975 г. (рис. 19), черные сланцы образуют две мощные пачки (примерно по 50 м), отвечающие межледниковым интервалам (межстадиялам). Снизу вверх это тигилианский (Т: 2.2—1.7 млн. лет) и ваалианский (W: 1.2—0.9 млн. лет). Выше черные сланцы появляются еще четырежды, отвечая межстадиялам кромерианскому (С: 700—450 тыс. лет), холштейнианскому (Н: 180—250 тыс. лет), эмианскому (Е: 125—120 тыс. лет) и в голоцене — атлантическому (А: 5.1—1 тыс. лет). Как полагают Э. Дегенс и П. Штофферс [448], эпизоды образования углеродистых осадков были в общем однотипными по своей природе. Основной причиной было распространение по площади бассейна («подводная трансгрессия») галоклина и сопровождающей его бескислородной зоны.

Так, точная датировка с помощью подсчета варвов показала, что древнечерноморские сапропели пачки А начали формироваться на глубине 2160 м 5083 года назад и лишь 2785 лет назад этот сапропелевый слой вышел на шельф на глубине 470 м. Как только «трансгрессия» прекращалась, граница O_2/H_2S стабилизировалась — экосистема морского планктона приходила в равновесие со средой (цикл углерода становился более замкнутым, — Я. Ю., М. К.), и накопление углеродистых осадков прекращалось. Последний раз такая нормализация экосистемы в Черном море произошла 1000 лет назад.

Образование сапропелевых слоев в Средиземном море было в основном синхронно с Черным морем и обусловлено теми же факторами [548, 557]. Изотопный состав карбонатного кислорода показывает явное снижение величины $\delta^{18}O$ в сапропелевых горизонтах, что, естественно, интерпретируется как доказательство поверхностного опреснения — исходный момент для возникновения плотностной стратификации [571]. Вместе с тем предполагают, что эпизоды поверхностного опреснения сопровождались усиленной в 2—4 раза поставкой элементов-биогенов с речным стоком, что соответственно повышало и биопродуктивность поверхностных вод; указывают также на возможное увеличение в это время фоссилизации и терригенного ОБ [557]. Как и черноморские, слои сапропелей Средиземного моря несут повышенные содержания ряда элементов-примесей [135], в том числе U, Mo и Ba [572], содержание которых в общем положительно коррелирует с содержанием $S_{орг}$.

Изучению геохимии зал. Саанич в провинции Британская Колумбия Канады посвящена серия работ, охвативших вопросы гидрохимии [472], диагенеза, состава ОБ и геохимии элементов-примесей в осадках [526, 527, 539 и др.]. Эти работы, в частности, проливают свет на две ключевые проблемы геохимии черных сланцев: а) возможную роль первичной (биогенной) фракции элементов-примесей в их валовом содержании,² б) возможную роль возникших в диагенезе комплексов³ «металл—ОБ».

Углеродистые осадки эстуария р. Петтаквамскут (о-в Род Айленд, США) дают пример современного накопления урана [519] — возможную модель подобного процесса для древних черных сланцев. Эстуарная система представлена двумя солоноватоводными озерами (верхним и нижним), разделенными мелководной перемышкой; глубина озер около 20 и 7 м соответственно, они соединяются с зал. Нарангасет Атлантического океана мелководной протокой длиной около 7 км. Воды океана периодически проникают в придонные части озер, вытесняя наверх пресные воды континентального стока и создавая резкий галоклин. Вследствие этого у дна возникает бескислородная обстановка, накапливается

² То, что в угольной геохимии называют биогенной или растительной золой [380, с. 37—42].

³ То, что в угольной геохимии называют сорбционной золой [380, с. 42—55].

ОВ ($C_{\text{орг}}$ 7—15 %), развивается сульфат-редукция (H_2S в воде до 4.5 mM). Осадок состоит в основном из раковинок диатомей. Скорость седиментации оценивают в 15—68 см/1000 лет, в среднем 25 см. Углеродистые осадки обогащены гидрогенным ураном (от 5—10 до 20—30 г/т), причем расчет скорости фиксации в осадке дает 150 мг/см² за 1000 лет. Такое количество урана содержится в 43 л морской воды; при глубине озера (верхнего) 60 футов над площадкой 1 см² находится колонна воды объемом около 2 л. Это означает, что для формирования указанного запаса U колонна воды над осадком должна была за 1000 лет обновиться не менее 20 раз.

Эти расчеты показывают полную реальность накопления урана в осадках сероводородной фации при фоновых концентрациях его в морской воде за геологически ничтожно малое время (~1000 лет). Очевидно, что решающую роль играло не содержание U в морской воде, а сероводородная фация, способствовавшая эффективной сорбции его на ОВ. Последнее доказывается положительной корреляцией урана с $C_{\text{орг}}$ в этих осадках. Эти же соображения вполне приложимы ко всем другим современным углеродистым осадкам, обогащенным ураном: черноморским и средиземноморским, осадкам норвежских фьордов [562] и зон апвеллингов [18]. Все это очень плохо согласуется с представлениями С. Г. Неручева [227].

Помимо изучения геохимии норвежских и датских фьордов крупные геохимические исследования были проведены в Готландской, Ландсортской и других котловинах Балтийского моря, где имеет место явление стагнации с периодом 5—7 лет. Здесь детально изучали условия накопления и минеральный состав углеродистых осадков [34, 35, 134], в особенности минералогию Mn [328, 512, 572], фосфора [564] и бария [33, 134]. Исследовали ОВ осадков, содержание в них элементов-примесей [288], в том числе U. Эти исследования впервые ясно показали специфику диагенеза углеродистых осадков стагнированных водоемов.

По мнению некоторых геологов, современную модель образования многих древних черных сланцев представляют углеродистые осадки зон апвеллингов. Вследствие их ключевого экономического значения (они в значительной мере определяют мировое рыболовство) эти зоны подвергались усиленному изучению. Стали понятными особенности их экологии, добыты данные о литологии, особенностях диагенеза и геохимии углеродистых осадков [87, 89, 269 и др.]. Довольно хорошо изучен состав ОВ осадков [239 и др.], в особенности процессы аутигенного фосфатообразования [19]. Все эти исследования в какой-то степени позволяют понять роль фактора биопродукции в образовании черных сланцев.

ФАКТОРЫ ОБРАЗОВАНИЯ ЧЕРНЫХ СЛАНЦЕВ

Все черные сланцы некогда представляли собою углеродистые осадки. Необходимо установить, каким образом формировались такие осадки, что служило причиной вышекларковых накоплений органического вещества. Эта проблема издавна вызывала живой интерес геологов. Еще в 1939 г. У. Твенхофел опубликовал обзор «Обстановки образования черных сланцев». Предваряя неторопливое и обстоятельное рассмотрение различных точек зрения, он констатировал: «Имеется почти столько же теорий об обстоятельствах формирования черных сланцев, как и геологов, их изучавших» [576, с. 1181]. Однако в наши дни накопление знаний позволило отбросить все второстепенное и выявить три главных фактора образования черных сланцев, которые признаются почти всеми. Разница во взглядах заключается только в том, какую роль отводит исследователь каждому из этих факторов.

Факторы, которые контролировали образование углеродистых осадков, — это величина первичной биопродукции (P), степень фоссилизации $C_{орг}$, т. е. доля его, выпадающая из биологического круговорота (F), и скорость минеральной седиментации (S). Три эти фактора очень близки выделяемым А. В. Лапо [183]: биологическому, экологическому и тафономическому. При этом намечается любопытное «географическое» размежевание приоритетных факторов в научной литературе: у нас вслед за Н. М. Страховым чаще всего обращаются к факторам $P+S$, а на Западе — к $P+F$.

Указанные факторы можно считать в определенной степени независимыми, хотя «за спиной» этих факторов стоят другие, более общие (рис. 20). Это оправдывает попытку рассмотрения каждого фактора по отдельности при условном фиксировании действия двух остальных.

ФАКТОР P

В современных океанах наблюдается довольно тесная корреляция биомассы фитопланктона с гидродинамикой (рис. 21). В свою очередь продукция гидробионтов довольно хорошо (но не всегда)

¹ Характерным исключением является Саргассово море — «саргассовое сгущение жизни», по В. И. Вернадскому; здесь обитают бурые саргассовые водоросли и багрянки-филлофоры с биомассой 4—11 млн. т, что составляет примерно 1 % биомассы всего Океана. Однако продуктивность их низкая вследствие слабого вертикального перемешивания вод [183, с. 96].

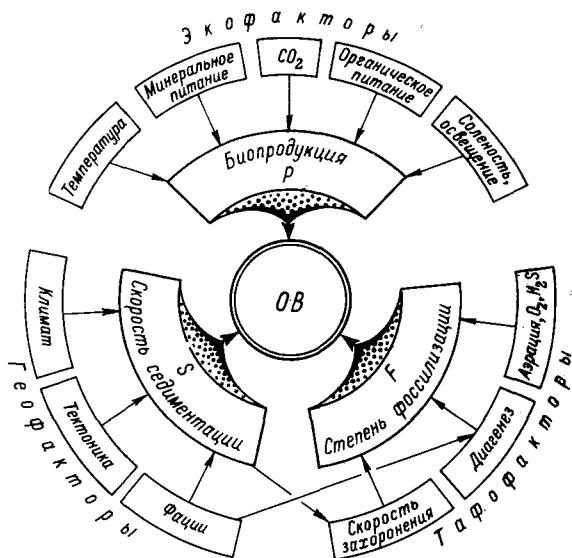
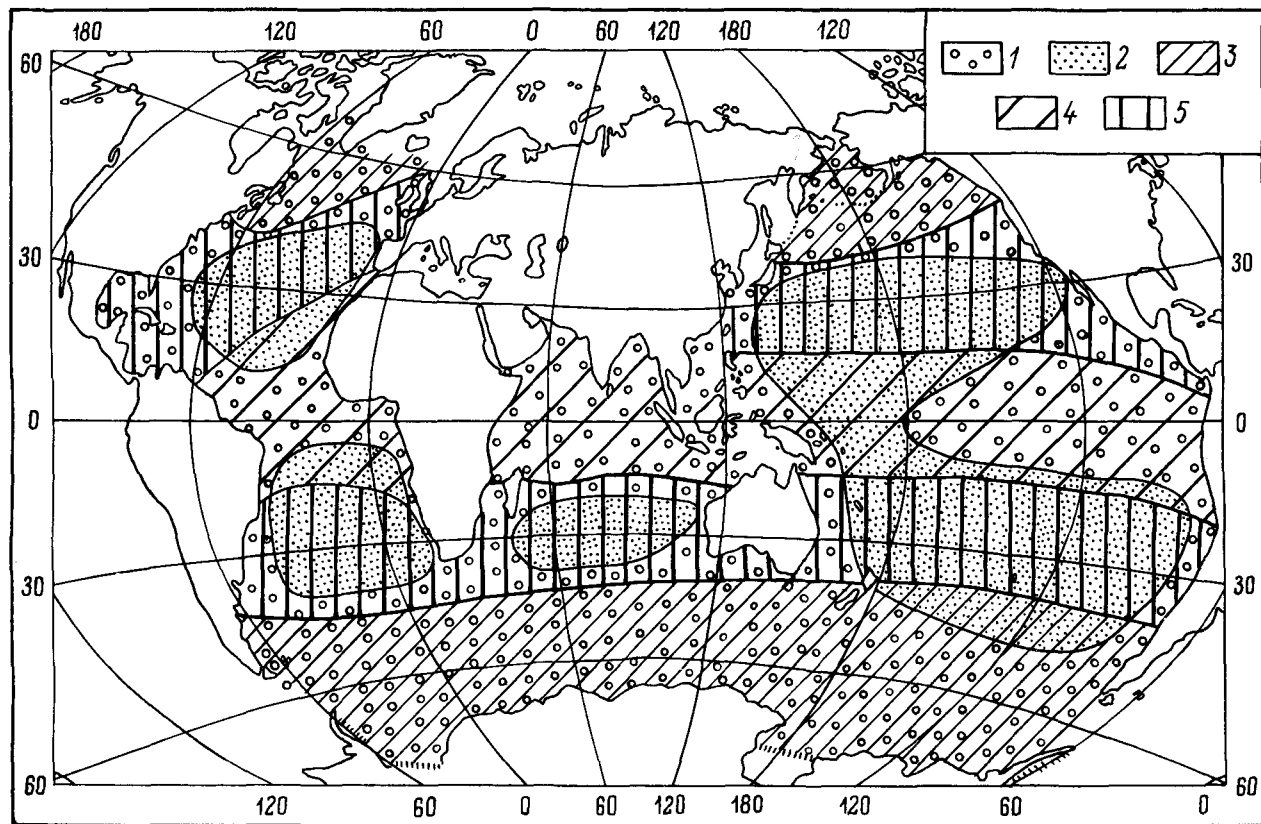


Рис. 20. Схема, показывающая факторы образования черных сланцев.

коррелирует с их биомассой. Значит, при одном и том же коэффициенте фоссилизации следует ожидать, что в зонах повышенной продукции должны формироваться осадки с повышенными содержаниями $S_{\text{орг}}$. Анализируя построенные в 1975 г. Е. М. Емельяновым и в 1970 г. Е. А. Романкевичем карты распределения $S_{\text{орг}}$ в осадках Атлантического и Тихого океанов, Н. М. Страхов пришел к выводу о тесной связи биопродукции планктона и содержания $S_{\text{орг}}$ в осадках: «... общая картина распределения процентных содержаний $S_{\text{орг}}$ в осадках Атлантического и Тихого океанов довольно хорошо воспроизводит локализацию биомассы и продуктивности планктона в верхнем 100-метровом слое его воды, особенно если учесть, что сопоставляются явления разной длительности. В цепи взаимосвязей — гидродинамика поверхностного слоя воды → биомасса планктона → продуктивность фитопланктона — появляется новое звено: процентное содержание органического вещества в осадках» [323, с. 101].

Областями максимальной продуктивности являются зоны апвеллингов. При фациальной интерпретации древних черных сланцев взоры геологов все чаще обращаются именно к зонам апвеллингов. Поэтому рассмотрим их подробнее — как возможный прототип обстановок образования многих черных сланцев.

Апвеллингом (англ. upwelling) называют процесс подъема приповерхностных вод, обычно с глубины менее 200 м к поверхности. Он происходит главным образом в субтропических широтах, примерно в 100 км от берега, где местные ветры дуют с севера вдоль



западной окраины континентов северного полушария, или с юга — вдоль западной окраины континентов южного полушария. Давление ветра приводит к перемещению воды к западу (от берега) по спирали Экмана [371, с. 112].

Подробная физико-географическая и седиментологическая характеристика зон апвеллинга на шельфе Юго-Западной Африки и у побережья Перу и Чили дана в книге Г. Н. Батурина [19].

Геологическая интерпретация в терминах фактора P выглядит убедительной только тогда, когда имеются палеонтологические свидетельства «вспышек жизни» в виде особо обильных остатков флоры и фауны. Как указывалось выше, такие свидетельства дают отложения доманика [327]; подобное отмечают и для черных сланцев куонамской свиты ϵ_1 — ϵ_2 [123].

Однако в современных бассейнах известны и факторы отсутствия корреляции содержаний $C_{орг}$ с продуктивностью вод, на что указывалось, например, А. В. Лапо [183, с. 108]. А. Ю. Леин обратила внимание на то, что шельфовые илы в зоне Перуанского апвеллинга редко содержат более 1 % $C_{орг}$. Причина этого — в неблагоприятных условиях для фоссилизации ОВ: «Многочисленные следы перемыва и переотложения объясняют сравнительно низкое содержание $C_{орг}$ в мелководных осадках, где, казалось бы, должно скапливаться гигантское количество органического материала как морского происхождения, так и влекомого с суши» [87, с. 30].

Внимательное изучение процессов седиментации $C_{орг}$ в высокопродуктивных экосистемах приводит к неожиданному выводу: максимальная фоссилизация $C_{орг}$ происходит не тогда, когда система процветает, а тогда, когда она резко выведена из равновесия. Известным примером подобной биологической катастрофы является феномен Эль-Ниньо — периодическое (примерно раз в 7 лет) проникновение экваториальных вод далеко на юг [55]. В результате холодные, богатые биогенами воды Перуанского течения замещаются теплыми, но бесплодными экваториальными водами, апвеллинг прекращается, что приводит к массовой гибели планктона, рыб и морских птиц, питающихся рыбами. Огромные массы разлагающегося ОВ быстро уничтожают растворенный в воде кислород, появляется H_2S (от которого чернеют корпуса кораблей) и, что представляется нам несомненным, резко усиливается фоссилизация $C_{орг}$ в осадке.

Идею о том, что экосистемы, порождавшие черные сланцы, были не процветающими, а, напротив, стрессовыми, уродливыми, по-видимому, впервые выдвинул проф. С. Г. Неручев [227]. По его представлениям, большинство черных сланцев — это продукт вы-

Рис. 21. Распределение среднего содержания фитопланктона в поверхностных слоях Мирового океана до глубины 100 м. По Г. И. Семиной [305, с. 120].

Видно довольно хорошее совпадение областей повышенной продуктивности с зонами подъема вод. 1 — области с числом клеток фитопланктона больше 10^2 кл/л; 2 — то же, с числом клеток меньше 10^2 кл/л; 3 — регулярные зоны подъема вод; 4 — нерегулярные зоны подъема вод; 5 — регулярные зоны опусканий вод.

рожденных экосистем, приспособившихся к экстремальным условиям высокой радиации и повышенной концентрации токсичных элементов. И хотя причины вырождения экосистем вполне можно оспаривать (ими могут быть обыкновенные экзогенные факторы, как в случае феномена Эль-Ниньо), сама идея С. Г. Неручева представляется глубоко верной.

ФАКТОР S

Очевидно, что скорость седиментации S может оказывать влияние на содержание $C_{орг}$ в осадке. Допустимы следующие теоретические варианты.

1. ОВ целиком терригенное, попадает в бассейн седиментации вместе с растворенными, взвешенными и влекомыми минеральными частицами. Чем выше скорость седиментации, тем больше будет масса минерального осадка M , масса $C_{орг}$, но процентное содержание его в осадке не изменится — останется таким же, каким было в составе терригенного стока. Этот случай вполне мог реализоваться в песчаных молассовых и флишевых толщах, в которых доминирует терригенное детритовое ОВ.

Весьма своеобразной разновидностью черных сланцев являются некоторые турбидиты. Казалось бы, само их образование с катастрофически высокими скоростями исключает какую-либо концентрацию $C_{орг}$. Но они могут нести много терригенного ОВ, их образование связывают с эпизодами гумидизации климата — с «привносом органического вещества реками во время влажных периодов» [364, с. 406]. Следовательно, это «ненастоящие» черные сланцы, ОВ которых, по определению, должно быть существенно аквагенным.

Прекрасным примером являются флишевые отложения кечпельской свиты на Полярном Урале [390].

2. ОВ целиком аквагенное. Тогда поступающий в бассейн терригенный материал в общем случае должен разбавлять в осадке содержания как ОВ, так и биогенного минерального вещества — карбонатного, кремнистого, фосфатного. Здесь возможны варианты.

а) Скорость поступления ОВ в осадок постоянна. В этом случае массы терригенного материала (M) будут разбавителем масс $C_{орг}$ и его содержание будет убывать по гиперболическому закону. Например, так:

М, масса	100	200	300	400	500	600	700
С, масса	1	1	1	1	1	1	1
М+С	101	201	301	401	501	601	701
$C_{орг}, \%$	0.99	0.49	0.33	0.25	0.20	0.17	0.14

б) Поступление ОВ в осадок растет по мере увеличения скорости седиментации, но медленнее, чем поступление минерального вещества. Например, так:

М, масса	100	200	300	400	500	600	700	800
С, масса	1.0	1.2	1.4	1.6	1.8	2.0	2.2	2.6
М+С	101.0	201.2	301.4	401.6	501.8	602.0	702.2	802.4
С _{орг} , %	0.90	0.59	0.33	0.25	0.20	0.17	0.14	0.12

В этом случае также происходит разбавление ОВ минеральным веществом и убывание содержаний С_{орг} в осадке, но более медленно, чем в варианте (а).

в) Поступление ОВ в осадок растет по мере увеличения скорости седиментации, но быстрее, чем поступление минерального вещества. Например, так:

М, масса	100	200	300	400	500	600	700
С, масса	1	2	4	8	16	32	64
М+С	101	202	304	408	516	632	764
С _{орг} , %	0.90	0.99	1.31	1.96	3.10	5.06	8.37

Как видим, в этом варианте можно получить черные сланцы даже при высоких скоростях седиментации — никакого разбавления ОВ минеральным веществом нет.

Рассмотрим теперь, в какой мере эти простейшие модели реализуются в геологических и седиментологических данных.

З а к о н о м е р н о с т ь С т р а х о в а. В 1935 г., изучая позднеартинские отложения в районе г. Уфы, представляющие собой отложения Предуральяского прогиба, Н. М. Страхов и С. С. Осипов описали в средней части мощной толщи (около 2 км терригенных пород в подошве и до 1 км терригенно-карбонатных пород в кровле) свиту битуминозных мергелей мощностью до 250 м. Она представляет собой огромную линзу, которая выклинивается как к западу (Русской платформе), так и к востоку (Уральскому орогену): «На запад она переходит в органогенно-обломочные известняки (частью битуминозные), на восток — в толщу обломочных пород (песчаники и глины) флишевого типа» [326, с. 32]. Палеогеографическая реконструкция показала, что толща битуминозных мергелей есть образование *депресссионное*. Она накопилась в центральной, наиболее глубоководной части артинского моря, занимавшего территорию Предуральяского краевого прогиба в период максимума трансгрессии. Именно это обстоятельство, т. е. максимальное удаление от области сноса и связанное с этим **ослабление терригенной седиментации**, явилось фактором относительного накопления в осадке ОВ. Правда, самые высокие содержания ОВ (до 14, в среднем 9—10 %) связывали с повышенной биопродукцией планктона, с его периодическими «цветениями». Но умеренные, хотя и явно повышенные против фона содержания ОВ (2—3 %), обязаны именно слабой седиментации. В дальнейшем эта идея — повышение содержания ОВ вследствие ослабления терригенной седиментации и, наоборот, убывание его вследствие разбавления — стала одной из центральных в научном творчестве Н. М. Страхова. Из нее, в сущности, вырос и метод абсолютных масс, т. е. такая методика, которая позволяет снять эффекты

разбавления в процентной системе, без чего в ряде случаев нельзя правильно описать процессы седиментации. **Убывание содержаний $C_{орг}$ в породе по мере роста скорости седиментации и, наоборот, увеличение содержаний $C_{орг}$ по мере ослабления седиментации мы предлагаем именовать закономерностью Страхова.**

Частным случаем закономерности Страхова является разбавление ОВ не терригенным, а хемогенным минеральным веществом. Такой процесс идет в современных строматолитовых осадках соленых лагун на побережье Красного моря, где строматолиты образованы цианобактериальными матами [497]. Зона подводного склона лагуны, над которой располагаются теплые ($50-60^\circ$) рассолы, отличается очень высокой скоростью прироста строматолитов — до 5 мм в год. Но обусловлено это не столько приростом цианобактериального мата, сколько энергичной хемогенной садкой гипса + арагонита. Поэтому содержание ОВ в осадке здесь сильно понижено по сравнению с более мелководной зоной, где скорость хемогенной седиментации ниже.

Закономерность Страхова признается большинством литологов. В новейшей классификации морских отложений, разработанной В. Т. Фроловым, выделяется группа биогенных отложений, в которой углеродистыми могут быть отложения мангровые, подводнолуговые, лагунные, западинно-шельфовые и пелагические. Как подчеркивает В. Т. Фролов, «выделение биогенных и близких к ним хемогенных отложений знаменует не просто смену типа осадочного породообразования, а гораздо большее — иссякание миграционного потока терригенного вещества и проявление формирующей роли биоса и собственных вещественных ресурсов гидросферы...» [353, с. 40].

Как подчеркивают Ф. Г. Гурари [108], Б. А. Лебедев и Г. В. Лебедева [228, с. 63], образование «доманикитов» (черных сланцев депрессионного типа с содержанием $C_{орг}$ 5—20 % на конец диагенеза) отвечало наиболее низким скоростям седиментации — всего 2—5 м/млн. лет, что возможно лишь при крайне ослабленном терригенном сносе. Поэтому содержание даже алевритовой фракции в доманикитах не превышает 5 %. «В тех же зонах, где в синхронных доманикитах породах доля алевритовой фракции достигает нескольких десятков процентов или становится преобладающей, резко падает содержание ОВ. Это характерно главным образом для узких полос, непосредственно примыкающих к областям сноса, и естественно, что такие породы уже не относятся к доманикитам» [228, с. 63—64].

Показательны данные А. Э. Конторовича [171, с. 127], вычислившего скорости седиментации как для марьяновских (баженовских) черных сланцев J_3v , так и для вмещающих их низкоуглеродистых и неуглеродистых толщ (табл. 45).

Как видно из этих данных, скорость накопления $C_{орг}$ в марьяновском бассейне была не намного выше, чем в валанжинском. Поэтому нет оснований приписывать марьяновскому (баженов-

Скорости седиментации осадков и $C_{орг}$ в мезозойских отложениях Западной Сибири [171, с. 127]

Геологический возраст толщ	Средняя мощность, м	$C_{орг}$, %	Длительность, млн. лет	Скорость седиментации, м/млн. лет	Накопление $C_{орг}$ перв., т/м ² за 1 млн. лет
$J_{1-2}-J_{3cl}$	400	1.94	18	20.0	1.40
J_{3v}	150	4.44	14	10.6	1.56
K_{1v}	300	0.80	7	42.8	1.45
K_{1h-b}	360	0.70	15	24.0	0.73
$K_{1ap}-K_{1al}-K_{1cm}$	530	1.24	21	25.2	1.48

Примечание. Содержание $C_{орг}$ — среднее взвешенное по мощности глин и песчаников, $C_{орг}$ перв. — первичное содержание $C_{орг}$ в осадке к началу диагенеза, вычисленное с учетом диагенетических потерь.

скому) морю экстремально высокую биопродуктивность.² Зато скорости общей седиментации в марьяновском (баженовском) море были вчетверо ниже, чем в K_1 , и вдвое ниже, чем в подстилающих отложениях $J_{1-2}-J_{3cl}$. Соответствующее возрастание $C_{орг}$ почти пропорционально этой разнице — в 5 и 2 раза.

Реальность закономерности Страхова доказывается также анализом мощностей доманикового горизонта Волго-Уральской области, позволившим выполнить очень надежные (вследствие огромного количества материалов бурения) палеогеографические реконструкции. Рельеф доманикового бассейна был сложным; выявлен целый ряд палеогеоморфологических элементов (валов, сводов, изометричных и линейно-вытянутых впадин и пр.), которым отвечают разные мощности доманикового горизонта и разная его литология. В общем, типичные черносланцевые отложения отражают условия наибольшей недокомпенсации. Линейно-полосовые зоны низких (5—20 м) мощностей в пределах доманикового горизонта отличаются и наибольшей кремнистостью, и наиболее высокими содержаниями ОВ. Терригенный материал поступал в доманиковое море в основном с запада: «большая часть этой глинистой взвеси оседала в западных районах бассейна в естественных отстойниках. Такими отстойниками служили Мелекесская и Кировская впадины. Здесь формировались так называемая рудкинская и смешанная рудкинско-доманиковая фация» [214, с. 14]. В нефтяной геологии для недокомпенсированных палеодепрессий используют специальный термин — аккумуляционно-топографические впадины (АТВ), среди которых различают два типа: возрожденные и унаследованные. Рельеф первых в регрессивные фазы каждого цикла седиментации выравнивался, а топографическая депрессия вновь возрождалась в трансгрессивную

² Однако в более поздней работе А. Э. Конторович утверждал, что «в волжском веке морской бассейн... имел чрезвычайно высокую продуктивность...» [172, с. 24].

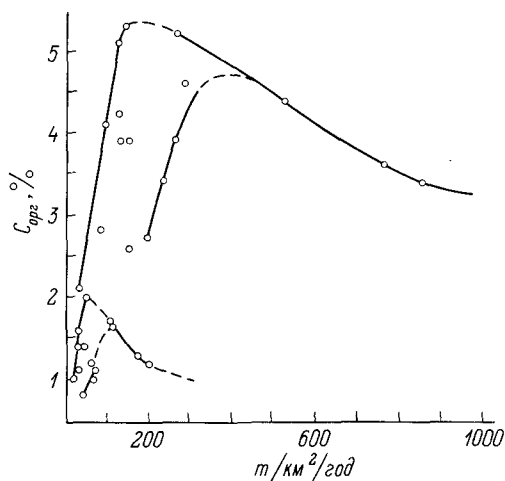


Рис. 22. Зависимость содержания $C_{орг}$ в осадках морей и океанов от темпа седиментации. По Л. А. Назаркину [221, с. 58].

фазу примерно в прежних контурах. Напротив, унаследованные АТВ в регрессивные фазы не заполнялись осадками — они унаследованно сохранялись в палеорельефе длительное время [101, с. 96]. Очевидно, что для образования достаточно мощных черносланцевых толщ благоприятными могли быть именно унаследованные АТВ.

Закономерность Назаркина. В 1967 и 1968 гг. саратовский ученый Б. Ф. Игнатов подчеркнул, что между скоростями седиментации в современных бессейнах и содержанием $C_{орг}$ в осадках существует положительная корреляция. По его представлениям, существует некоторая минимальная скорость седиментации (150 т/км^2 в год), ниже которой толща уже не может быть нефтематеринской [153]. В эти же годы близкие идеи развивал и его коллега Л. А. Назаркин, который в 1979 г. обобщил материалы Б. Ф. Игнатова и других авторов в монографии [221]. Им было убедительно подтверждено, что в координатах «скорость седиментации—содержание $C_{орг}$ в осадке» действительно существует положительная корреляция (рис. 22). Правда, она удерживается лишь до определенной скорости седиментации — своей для каждого бассейна. Выше этой критической скорости содержание $C_{орг}$ в осадках убывает — вступает в силу закономерность Страхова. **Эмпирическую закономерность — прямую корреляцию содержания $C_{орг}$ со скоростью седиментации мы предлагаем именовать закономерностью Назаркина.** Она отмечалась и другими геологами как раньше [171], так и позднее (напр., рис. 23 из книги Зейбольда и Бергера). В частности, П. Мюллер и Э. Зюсс [524], изучавшие голоценовые осадки Атлантики к СЗ от Африки, вывели эмпири-

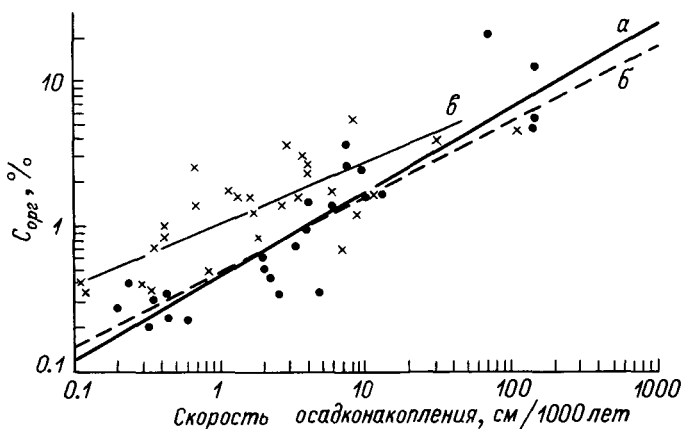


Рис. 23. Иллюстрация закономерности Назаркина по данным для морских осадков, взятых Е. Зейблдом и В. Бергером [148, с. 269] из разных источников (точки и кресты).

Линия *в* — регрессия по крестам, линия *б* — регрессия по точкам, линия *а* — регрессия, соответствующая удвоению содержания $C_{орг}$ при увеличении скорости седиментации в 4 раза. Несомненно, что для более высоких скоростей, чем 120 см/1000 лет, содержания $C_{орг}$ должны начать убывать.

ческую формулу (в наших обозначениях), связывающую содержание в осадке $C_{орг}$ со скоростью седиментации и биопродукцией P :

$$C_{орг} \% = \frac{0.0030P \cdot S^{0.30}}{d \cdot (1 - \Phi)},$$

где величины P и S даны в $гС м^{-2} \cdot год^{-1}$ и см/1000 лет соответственно, величина d — в $г/см^3$ сухого осадка, Φ — пористость. Как следует из формулы, при постоянной биопродукции P увеличение скорости седиментации S на порядок приведет к росту содержания $C_{орг}$ в осадке в 2 раза (рис. 24).

Итак, мы видим, что в природе реализуются обе простые модели изменения содержаний $C_{орг}$ разобранные нами выше. Первая (модель разбавления) порождает закономерность Страхова, вторая (модель накопления) — закономерность Назаркина. Нетрудно подобрать единую модель, в которой реализуются обе закономерности.

Как видно на рис. 25, если в начальный период роста скорость накопления ОВ превышала скорость накопления минерального вещества (наклон линии C более крут, чем линии M), то какое-то время будет наблюдаться закономерность Назаркина (левая ветвь кривой $C_{орг}$), которая в дальнейшем сменится закономерностью Страхова. **В итоге кривая $C_{орг}$ пройдет через максимум.** Именно такие результаты получила аспирантка Орегонского университета (США) Л. Айбач, обработавшая материалы глубоководного бурения в океанах. Она подобрала материалы по 105 интервалам

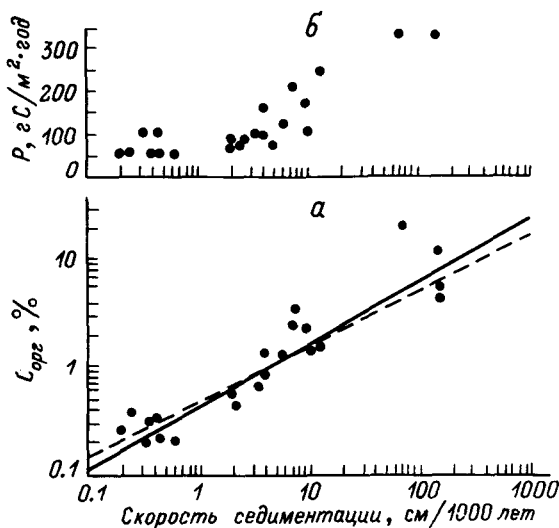


Рис. 24. Влияние скорости седиментации на содержание в осадках $C_{орг}$ (б) и на биопродуктивность (а). По П. Мюллеру, Э. Зюссу [524, р. 1353].

Сплошная линия — регрессия по точкам, отвечающая уравнению $Y = 0.46X^{0.57}$, штриховая — расчетная регрессия по уравнению $Y = \frac{0.246 X^{0.52}}{d(1-\Phi)}$, где $d = 2.58 \text{ г/см}^3$, $\Phi = 0.8$.

разрезов 38 скважин, из которых для нас особый интерес представляют меловые черные сланцы, содержащие до 7 % $C_{орг}$. Айбач обнаружила, что в трех литологических группах (для четвертой не хватило материала) кривая $C_{орг}$ проходила через максимум, отвечавший некоторой критической скорости седиментации:

Осадки	$C_{орг}$, %	Критическая скорость, м/млн. лет
Известковые	0.1—0.17	14
Кремнистые	0.19—1.97	21.1
Углеродистые	0.4—5.4	40.8

Можно считать, что нарастание средних содержаний $C_{орг}$ по мере нарастания средних скоростей седиментации отражает закономерность Назаркина; но наличие критических скоростей, выше которых содержания $C_{орг}$ в осадках уже начинают убывать, отражает закономерность Страхова.

ФАКТОР F

Фактор F — это коэффициент фоссилизации ОВ, т. е. та доля (в %) углерода биопродукции, которая выходит из биологического цикла и захороняется в осадке. Очевидно, что в совершенном биологическом цикле $F = 0$. Известны примеры современных эко-

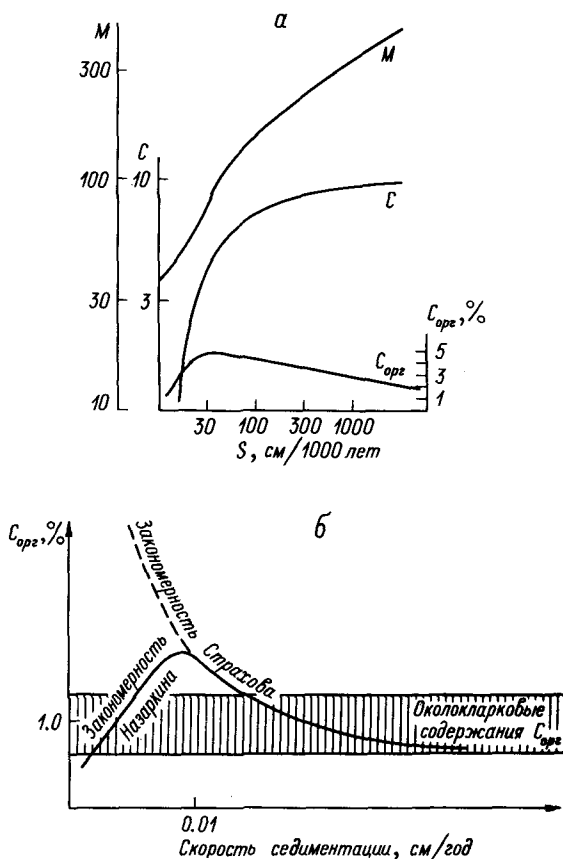


Рис. 25. Идеализированная зависимость содержания ОВ в осадке от скорости седиментации.

а — моделирование закономерности Назаркина путем подбора скоростей прироста абсолютных масс минерального M и органического C вещества; б — обобщенная кривая $C_{\text{орг}}$ в функции скорости седиментации. При малых скоростях в современных бассейнах закономерность Страхова не проявляется (штрихи).

систем, где величина F очень мала. Это могут быть экосистемы с низкой и очень низкой продуктивностью (центральные районы океана, пустыни на континентах) или, напротив, системы с очень высокой продуктивностью — например тропический дождевой лес. Здесь, как известно, почвы весьма бедны органическим веществом. Примерами подобных систем в геологическом прошлом были обстановки мелкого шельфа эпикратонных бассейнов тропической зоны. Судя по отложениям — биоморфным и детритовым известнякам, это были обстановки с очень высокой продуктивностью, однако содержания $C_{\text{орг}}$ в этих отложениях крайне убогие.

В отличие от факторов P и S , которые мы пока могли рассматривать как относительно независимые, фактор F так рассматри-

ваться не может — в нем имеются части, зависимые от P и S . Обозначим эти зависимые части как некоторые функции от P и S :

$$F_P = \varphi_1(P), \quad F_S = \varphi_2(S).$$

Вид функции φ_1 неизвестен. Можно лишь предполагать, что при высоких биопродуктивностях величина F_P повышается. Однако приведенные примеры высокопродуктивных экосистем с низким F подсказывают, что такой вариант (увеличение F_P) реализуется только в стрессовых экосистемах, в которых повышается «утечка» элементов из биологического цикла.

Что касается величины F_S , т. е. части фактора F , определяемой скоростью седиментации, то это не что иное, как тафофактор в терминах А. В. Лапо [183]. Величина F_S отражает скорость погребения ОВ под осадками. Чем эта скорость выше, тем быстрее ОВ уходит из верхней зоны аэробного разложения в нижние зоны с относительно менее мощным анаэробным разложением. Линейная форма закономерности Назаркина (рис. 23, 24) подсказывает, что вид функции $F_S = \varphi_2(S)$ должен быть линейным (рис. 26). В 1968 г. Б. Ф. Игнатов предложил формулу (приводим в наших обозначениях):

$$F_S = \frac{\sqrt{0.08 \cdot S}}{500} + 0.019,$$

где F_S — в ‰, S — в т. км⁻². год⁻¹.

По-видимому, более правильно зависимость F_S от S выражается степенной функцией, выведенной в 1979 г. П. Мюллером и Э. Зюссом [524] для голоценовых осадков Атлантики вблизи СЗ побережья Африки:

$$C_A = 0.0246 \cdot S^{1.523},$$

где C_A — скорость накопления $C_{\text{орг}}$ (в г. м⁻². год⁻¹), S — скорость седиментации (в см/1000 лет).

Однако кроме зависимых частей F_P и F_S величина F содержит еще и независимую от P и S часть, которую можно обозначить через F_c (от consumption — потребление, расход). Это та часть фактора фоссилизации, которая определяется кислородным режимом бассейна, а также температурой и другими переменными, влияющими на расход ОВ в биологическом цикле.

Итак, фактор F имеет сложную структуру и представляет собою сумму трех переменных, из которых две первые зависят от факторов P и S , а третья — не зависит:

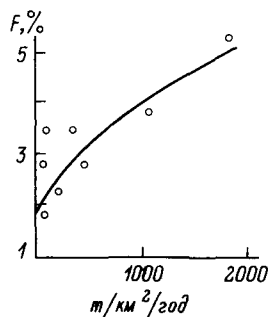
$$F = (F_P + F_S) + F_c.$$

Современные так называемые эвксинные¹ бассейны позволяют изучить, как действует «независимая часть» фактора $F = F_c$ на

¹ Римляне называли Черное море «Pontus Euxinus».

Рис. 26. Зависимость коэффициента фоссилизации ОБ (F , %) от темпа седиментации [221, с. 17].

Данные, сведенные Б. Ф. Игнатовым [153], с дополнениями Л. А. Назаркина.



образование углеродистых осадков. Наиболее известными объектами, которым посвящено множество публикаций, являются зал. Саанич и Черное море [467, 468, 472, 526, 544]. Обширные материалы накоплены и по норвежским фьордам, по депрессиям Балтики и некоторым крупным озерам.

Бухта («фьорд») Саанич расположена на юго-восточном окончании о-ва Ванкувер в провинции Британская Колумбия Канады. В виде узкого субмеридионального клина она на 25 км заходит в глубь острова при ширине от 7.6 км вблизи устья до 0.4 км у вершины. Устье бухты выходит не непосредственно в океан, а в опресненный рукав, называемый «Сателлит Чэннел». Вдобавок в месте отворота бухты Саанич от Сателлита акватория последнего довольно сильно перегорожена с севера островком Солтспринг. Таким образом, расположение бухты Саанич создает значительную изоляцию ее от океана. Но еще более важным является наличие в устье бухты поднятия дна — порога. При средней глубине бухты около 200 м здесь глубина моря около 70 м. Порог затрудняет вертикальную циркуляцию и способствует образованию галоклина: поверхностные слои 0—70 м имеют минерализацию около 25 г/л в устье и около 21 г/л в вершине бухты, тогда как на глубинах 70—200 м минерализация постоянна и близка к средней для океана — около 32 г/л. В результате всего этого на несколько месяцев в году в водной массе ниже глубины 70 м развивается стагнация: исчезает кислород, резко убывает содержание сульфатов, иногда появляется сероводород, накапливаются фосфаты, кремнезем и ΣCO_2 . Все эти изменения обязаны мощной микробальной деятельности.

Центральная часть дна бухты Саанич покрыта оливково-черным тонкослоистым илом алевроглинистого состава, обогащенным ОБ, сульфидами и остатками опаловых раковин диатомей. На пороге же осадки совсем другие: оливково-зеленые алевриты с низким содержанием ОБ и опала. Скорость седиментации в бухте очень высокая: около 4 м за 1000 лет [526].

Содержание $\text{C}_{\text{орг}}$ в сероводородных осадках центральной части бухты 1.63—5.26, в среднем — 2.92 %, а на пороге вдвое ниже — 0.66—1.96, в среднем — 1.41 % [472].

Черное море — самый крупный современный бассейн, в котором вся толща воды с глубины 175 м до дна заражена сероводородом. Величина же биопродукции в современном Черном море отнюдь не экстремальна: около $9 \cdot 10^{-3}$ гС/см² год в абиссальных районах и втрое больше — на шельфе. Это сопоставимо со средней

биопродукцией на шельфах: $19 \cdot 10^{-3}$ гС/см² год [371, с. 233]. Поэтому явно повышенные содержания $C_{\text{орг}}$ в современных кокколито-вых илах (в среднем 1.5—3.0, в отдельных пробах до 5 %) можно отнести на счет фактора F_c . Повышены не только содержания $C_{\text{орг}}$, но и скорости его накопления: они составляют около $2 \cdot 10^{-5}$ моль/см² в год, что примерно вдвое выше, чем в солоноватоводных новоэвксинских слоях, когда сероводородного заражения еще не было. Хорошая датировка черноморских слоев позволяет исключить и действие фактора S . Как для новоэвксинских, так и для древнечерноморских слоев скорость седиментации одинакова и составляет в среднем 21—28 (в абиссали)—39 (шельф) см/1000 лет. Ничуть не отличается от нее и средняя скорость накопления современных кокколитовых илов: соответственно 22—30 и 40 см/1000 лет [467].

Приведенные данные позволяют считать, что по крайней мере в настоящее время фактор F_c — единственный, обеспечивающий накопление $C_{\text{орг}}$ в осадках выше фонового уровня. Сравнение новоэвксинских и современных осадков показывает, что действие одного только фактора F_c может обеспечить повышение содержаний $C_{\text{орг}}$ вдвое. То же самое мы видели и в осадках бухты Саанич. **Таким образом, фактор F_c сам по себе, без сопряжения с факторами P и S , способен создать низкоуглеродистые черные сланцы.**

Что касается более древних черных сланцев, то к наиболее достоверным примерам действия фактора F_c следует относить меловые черные сланцы Атлантики, отвечающие глобальным «аноксическим событиям» — ОАЕ. Обсуждая проблему их происхождения, нужно взвесить возможное влияние фактора P . Выясняется, что для средней части мела «нет свидетельства высокой продуктивности ни в скоростях осадконакопления, ни в типах осадков. Таким образом, критическим фактором необходимо считать слабое снабжение кислородом» [148, с. 257].

Давая фаціальную интерпретацию характерной ассоциации пород в кимериджском разрезе стратотипической местности (Дорсет), темные глины—битуминозные глины—горючие сланцы—кокколитовые известняки, английские геологи [578] утверждают, что фактор F был гораздо важнее, чем фактор P . Периодическую смену литотипов в колонке (рис. 17) они прямо связывают с колебаниями раздела O_2/H_2S в периодически стратифицированных водах.

Эти и другие факты бесспорного влияния фактора F_c на образование черных сланцев толкают некоторых геологов к своеобразному « F -максимализму», когда только фактору F_c придается решающее значение, а вариации остальных факторов принимаются несущественными. Наиболее полно эти взгляды выражены в статье У. Берри и П. Уайлда «Прогрессирующая вентиляция океана — объяснение распространения нижнепалеозойских черных сланцев» [413]. Подчеркивается, что интервал геологической истории от среднего кембрия до начала среднего ордовика, в особенности силур, был временем ослабленной циркуляции в океане.

Бескислородные обстановки были не только в депрессиях шельфа (куда не достигало ветровое перемешивание водных масс), но и на континентальных склонах и даже на глубоком океанском дне. Это и привело к массовому развитию черных сланцев и черных известняков, особенно обильных в силуре, когда на Земле почти повсеместно господствовал тропический климат. Начавшееся на полюсах похолодание в девоне привело к оледенению в перм-карбоне; циркуляция океана резко усилилась, поэтому в среднем и позднем палеозое массового накопления черных сланцев уже не происходило. Концепция Берри—Уайлда не претендует на интерпретацию в с е х черных сланцев, она предназначена для истолкования синхронности нижнепалеозойских граптолитовых сланцев на больших территориях и столь же синхронного убывания их в позднем палеозое.

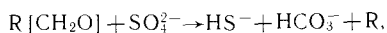
До сих пор мы рассматривали фактор F_c только в одном аспекте — как газовый режим седиментации. Однако фоссилизация ОВ в конечном счете определяется деятельностью сапротрофов, ослабление ее контролируется не только газовым режимом. «Деятельность сапротрофов может быть подавлена как сухостью климата (в пустыне), так и чрезмерной увлажненностью обстановки (в болоте), низкой температурой (в тундре) или токсичностью среды. В воде сфагновых болот, например, имеются фенолы, обуславливающие ее стерильность» [183, с. 109]. Действительно, в арктическом Баренцевом море коэффициент фоссилизации ОВ составляет 1.3 %, что втрое выше среднего для Мирового океана и вдвое — для подводных окраин континентов. Это прямо связывают с низкой температурой воды и пониженной вследствие этого бактериальной активностью [288, с. 169].

Диагностика фактора F_c в черных сланцах основана прежде всего на палеонтологических данных (отсутствие бен-тоса, массовые танатоценозы, указывающие на заморы фауны, и пр.), но диагностичными могут быть и некоторые геохимические данные — в частности, содержания Мп в карбонатах. Известно сильное накопление Мп в застойных водах с низкими Eh. В аэрированной поверхностной воде Черного моря содержится 0.020 мг/л Мп, а в сероводородных водах — до 0.500 мг/л, т. е. в 25 раз больше. В нормальных водах Балтики содержится 0.03—0.04 мг/л Мп, а в котловинах, где развивается стагнация и содержание кислорода снижается в 2—7 раз, содержание Мп достигает 0.37 мг/л; Мп может переходить в осадок, накапливаясь в карбонатах [328]. На этом и основана интерпретация повышенных содержаний Мп в депрессионно-шельфовых карбонатах D_3 — C_1 на Северном Урале [392; 382, с. 250] и в пелагических мелах Парижского бассейна [537], что связывают со стагнацией. Этим же, по нашему мнению, можно объяснить аномальные накопления Мп, выявленные в фосфатизированных карбонатах под сланцами Чаттануга, США [508].

В отличие от ванадия, для которого характерно комплексообразование с дезоксиэтиопорфиринами в восстановительных обста-

новках, медь образует хелаты с этиопорфиринами в окислительных условиях [530]. Следовательно, если черные сланцы с существенно аквагенным ОВ² содержат Си-порфирины, это может означать отсутствие эвксинной обстановки при накоплении углеродистых осадков.

Если записать реакцию бактериальной сульфат-редукции в форме



где R — остаточное, не потребленное редуцентами ОВ, то становится очевидной корреляция между количествами сульфидной «биогенной» серы и содержанием $S_{орг}$ в осадке. Такая корреляция действительно установлена во многих современных осадках и в осадочных породах [412, 467, 469]. Очевидно, что прямая регрессии «биогенной» серы на $S_{орг}$ должна идти из нуля — при полном отсутствии в осадке остаточного ОВ трудно представить себе процесс сульфат-редукции. Примечательным исключением оказались осадки Черного моря, для которых уравнения регрессии имели вид $S = S_0 + b \cdot S_{орг}$, где величина S_0 составляла 1—2 %. Очевидно, что в данном случае к сере, образованной в иле путем сульфат-редукции, добавлялось еще некоторое количество серы из наддонной воды, численно равное величине свободного члена S_0 . Следовательно, по мнению Дж. Левенталя [507], такой вид уравнения регрессии может быть «обращен» для диагностики древнего сероводородного заражения!

Тонкая стратификация современных кокколитовых илов Черного моря дает еще один — совершенно неожиданный — диагностический признак древних эвксинных обстановок. Как недавно выяснилось, окраска темных слоев обусловлена сульфидом железа; в них скапливаются мелкие (~5 мкм) гранулы-фрамбонды пирита в количестве свыше 10^6 шт на 1 мкг сухого осадка. Было доказано, что темные слои образуются в результате массовой гибели фотосинтезирующих анаэробных серных бактерий *Thiocapsa roseo-persicina* в периоды зимних штормов. Эти бактерии обитают непосредственно ниже хемоклина O_2/H_2S на глубине 160—200 м. Аэрация воды в период штормов оказывается для них губительной; их отмершие клетки, «набитые» элементарной серой, выступают как затравки для образования фрамбондов пирита. Опускаясь на дно со скоростью 1—2 м/ч, они постепенно минерализуются сульфидом железа и захороняются уже в виде гранул-фрамбондов [450].

Мы видим, таким образом, характерное отличие между «вармами» нормальных и эвксинных бассейнов. Если в первых темные

² Это условие необходимо, ибо Си-порфирины могут образоваться при окислительной деструкции пигментов терригенного ОВ и затем захорониться в осадках эвксинного бассейна. Именно такой пример дают современные осадки Черного моря, где найдены Си-порфирины; известно, что вклад терригенного ОВ в этих осадках довольно высок [530].

слойки окрашены ОВ и отвечают весенним и осенним *максимумам* биопродукции, то во вторых они, наоборот, фиксируют зимние *минимумы* биопродукции. Согласно последним данным Ю. Райт и др., доложенным на 27-м МГК в Москве (1984 г.), аноксические условия в придонных водах можно распознать по отсутствию характерной отрицательной цериновой аномалии в конодонтах! Если этому можно верить, то мы имеем великолепный геохимический критерий для диагностики фактора F_c в черных сланцах, ибо конодонты в них есть почти всегда. Несомненно, что приведенными примерами не исчерпываются возможности геохимической диагностики фактора F_c — исследования в этом направлении интенсивно развиваются.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ФАКТОРОВ

Чтобы обнажить механизм действия факторов P , S и F , мы рассматривали их отдельно, «при прочих равных условиях», что возможно лишь при явной доминации одного из факторов. Однако чаще всего факторы взаимодействуют: ослабляют или усиливают друг друга за счет прямых или обратных связей. Рассмотрим эти связи попарно.

Ф а к т о р P — ф а к т о р F . Если в экосистеме всякий прирост биопродукции P сопровождается пропорциональным приростом массы фоссилизированного ОВ, то очевидно, что величина F останется постоянной: связи между P и F не будет. Если же в экосистеме прирост P будет сопровождаться непропорционально большой фоссилизацией ОВ, то будет расти и величина F : между P и F появится положительная корреляция.

Так мы приходим к фундаментальному различию двух типов экосистем, развитому в известной статье Э. Таппан и А. Лёблиха [569]. Обобщив все известное об экосистемах морского планктона в течение фанерозоя, они пришли к выводу о существовании двух принципиально разных типов экосистем: (а) незрелых (immature), сильно подверженных влиянию внешней среды (stress controlled), и (б) зрелых (mature), более или менее автономных вследствие своего большего внутреннего разнообразия и лучшего использования ресурсов среды (табл. 46). Рассмотрение таблицы делает очевидным, что в зрелых высокобуферных экосистемах, где прекрасно «налажена» утилизация биогенов, биологические циклы, в том числе цикл углерода, более замкнуты, более совершенны. **Поэтому в таких экосистемах фоссилизация $S_{орг}$ должна быть небольшой, несмотря на высокое значение фактора P .** Как полагают Э. Таппан и А. Лёблих, такие экосистемы характерны для регрессирующих морей и стратифицированных бассейнов. Некоторой иллюстрацией последних может служить «саргассово сгущение жизни» (по Вернадскому) с его огромной биомассой, но очень низким отношением продукции к биомассе. В системах «стрессовых» ситуация может быть двоякой. Если «стресс» означает очень

Характеристики двух типов экосистем морского планктона. Составлено по данным Э. Таппан и А. Лёблиха [569].

Признаки экосистем	Незрелые, «стрессовые» системы с малой буферностью	Зрелые, автономные системы с высокой буферностью
Питание элементами-биоге- нами	Экстремальное: или очень плохое, или очень обильное	Нормальное
Пищевые цепи	Короткие	Длинные
Жизненные циклы особей	»	»
Таксономическое разнообра- зие (diversity)	Низкое (мало видов)	Высокое (много видов)
Анатомические различия между видами	Сильные	Менее сильные
Сложность морфологии особей	Невысокая	Высокая, с большей долей инертной материи клеточных стенок и рако- вин
Биологические взаимоот- ношения между таксонами	Простые	Более тонкие
Биомасса	Обычно малая	Высокая
Биопродукция	Разная, но может быть малой	»
Отношение биопродукции к биомассе	Высокое и очень высо- кое	Низкое и очень низкое
Различия между особями вида по размеру	Небольшие	Значительные
Численность отдельных видов (число особей)	Большая	Малая

плохие условия обитания, то абсолютная величина продукции невелика, и несмотря на разомкнутость цикла углерода (вследствие коротких пищевых цепей и высокой смертности особей био-гены утилизируются плохо), не произойдет большой фоссилизации $C_{орг}$. Если же стресс означает весьма обильное питание, то происходит вспышка продуктивности, отношение продукции к биомассе становится очень высоким. **В таких экосистемах следует ожидать высокого значения фактора F , усугубляемого их неустойчивостью** — периодическими биологическими катастрофами типа феномена Эль-Ниньо.

Итак, в представления С. Г. Неручева [227] можно внести определенные коррективы. Мы видим, что господство примитивной биоты в экосистеме, оказавшейся в стрессовых условиях, не обязательно должно сопровождаться усиленным захоронением ОВ. процесс этот может быть и относительно слабым.

Фактор S — фактор P . Имеются данные о том, что скорость седиментации S положительно влияет на биопродукцию P .

Именно так объяснял генезис закономерности Назаркина сам Л. А. Назаркин [221]. Действительно, увеличение терригенного сноса должно сопровождаться увеличением поставки элементов-биогенов — должно происходить «удобрение» воды бассейна. На графиках, построенных Б. Ф. Игнатовым и Л. А. Назаркиным [221, с. 17], действительно обнаруживается положительная корреляция величин S и P , близкая к линейной. Однако рассмотрение этой зависимости на материале только океанских осадков, сделанное П. Мюллером и Э. Зюссом [524] и в дальнейшем Л. Айбач [484], показало, что в области самых низких скоростей никакой зависимости S — P нет, она появляется только в зонах апвеллинга. В частности, в голоценовых осадках Атлантики к СЗ от Африки максимумы биопродукции приходились на периоды оледенений, когда величина S была скорее пониженной, чем повышенной. Поэтому в формуле для расчета P величина S оказалась в знаменателе

$$P = \frac{C_{\text{орг}} \cdot d \cdot (1 - \Phi)}{0.0030 \cdot S^{0.30}},$$

где d — плотность сухого осадка (в г/см³), а Φ — пористость влажного осадка [524] (формула приведена в наших обозначениях).

Фактор S — фактор F . Выше мы уже отметили парадоксальное противоречие. С одной стороны, в древних черных сланцах-доманикитах проявлена закономерность Страхова — убывание $C_{\text{орг}}$ по мере нарастания S . С другой стороны, в современных осадках вместо левой ветви кривой Страхова проявлена противоположная ей закономерность Назаркина: нарастание $C_{\text{орг}}$ по мере роста S .

Итак, в современном осадочном процессе никакого концентрирования ОВ при низких скоростях седиментации не происходит: левая ветвь кривой закономерности Страхова редуцирована. Причина этого очевидна: она состоит в том, что области современных минимальных скоростей седиментации — это аэрированные океаны. На пути ко дну ОВ сначала проходит толщу воды, где разрушается на 98 %, и остальные 1.5—1.9 % ОВ разрушаются на аэрированном дне. Поэтому коэффициенты фоссилизации ОВ в океанах составляют всего 0.1—0.5 %, а в центральной части Тихого океана уменьшаются до величины 0.004 % [524].

Между тем обстановки накопления доманикитов были совсем иными. При низких (сопоставимых с современными океаническими) скоростях седиментации бассейны представляли собой неглубокие эпикратонные моря с периодическим или постоянным отсутствием кислорода в наддонных водах. Мы пришли к важному нетривиальному выводу: **пассивное накопление ОВ в условиях низких скоростей седиментации происходило в таких фациях, аналогов которых ныне не существует.** Это один из примеров ограничения метода актуализма.

Если пренебречь закономерностью Назаркина, господствующей только в области околосларковых значений $S_{\text{орг}}$, то скорость седиментации должна отрицательно коррелировать с $S_{\text{орг}}$, а биопродукция и коэффициент фоссилизации — положительно, что можно выразить в виде факторной схемы: $S_{\text{орг}} = P \cdot F/S$. Для расчетов следует использовать следующую размерность: P — в г $\text{C}/\text{см}^2$, F — в %, S — в см/год и ввести в знаменатель плотность осадков d (в г/см³). Для современных осадков обычно известны все входящие в формулу величины. Для древних черных сланцев можно определить величины d и $S_{\text{орг}}$ аналитически и рассчитать величину S путем деления мощности осадочной толщи на длительность ее накопления.¹ И хотя мы получим одно уравнение с двумя неизвестными, их все же можно оценить, задавая некоторый правдоподобный диапазон значений и сравнивая полученный результат (т. е. вычисленное значение $S_{\text{орг}}$) с реальным. Короче говоря, оценка величин P и F может быть получена путем перебора. «Правдоподобные» значения — это, конечно, современные; никакими другими исследователь не располагает. Например, можно взять диапазон средних значений P от 50 до 300 г $\text{C} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{год}^{-1}$ и средних значений F — от 0.02 до 1 % [426].

Приняв эти диапазоны и подставив в факторную формулу содержание $S_{\text{орг}}$ в меловых черных сланцах Атлантики ($\sim 6\%$). Х. Брумзак [426] получил нетривиальный результат. Оказалось, что углеродистые осадки Палео-Атлантики могли получиться при вполне нормальной продукции ($50\text{—}100 \text{ г} \cdot \text{C} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{год}^{-1}$), но при высоком коэффициенте фоссилизации — около 1 %. Отсюда следовало, что Палео-Атлантика представляла собою эвксинный бассейн черноморского типа, совсем не похожий на современный океан.

Другим аналитическим инструментом оценки факторов P и F могут служить уравнения регрессии сульфидной серы на $S_{\text{орг}}$. Известно, что единственным источником сульфидной серы в осадках является процесс бактериальной сульфат-редукции. Поэтому уже давно установлена положительная корреляция величин $S_{\text{сульф}}$ и $S_{\text{орг}}$ как в современных осадках, так и в осадочных породах [412, 467, 469, 507]. Очевидно, что угловой коэффициент уравнения регрессии $S_{\text{сульф}}/S_{\text{орг}}$ может зависеть как от числителя, так и от знаменателя, другими словами, как от фактора F , так и от фактора P . Изучение этой величины² в разных секциях колонки черноморских осадков [467, р. 336] показало, что для верхней части

¹ Заметим, что корректный расчет требует поправок на усадку, чего обычно никто не делает. Методика оценки усадок для частного случая мощной глинистой толщи была разработана И. В. Рязановым и Л. Л. Хайцером [355].

² Прямые регрессии строились не в координатах $S_{\text{сульф}} - S_{\text{орг}}$, а в координатах скоростей накопления этих компонентов (в 10^{-6} моль $\cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{год}^{-1}$).

древнечерноморских сапропелевых слоев прямая регрессия шла гораздо круче, чем для базальной части: накопление $S_{\text{сульф}}$ проходило вчетверо быстрее (соответствующие угловые коэффициенты 0.432 и 0.107). Так как особых оснований допускать резкие изменения сульфат-редукции не было, то такое изменение связали с резким изменением биопродукции — сперва она была аномально высокой, затем резко упала. Так идея Н. М. Страхова [318] получила дополнительное независимое подтверждение.

При всей приблизительности подобных расчетов (вызванных использованием целого ряда допущений, хотя и правдоподобных, но отнюдь не полностью достоверных) ценность их трудно переоценить. Они открывают путь для полуколичественных, но все же численных оценок условий образования черных сланцев — образа действий, который придет на смену бесплодным многолетним дискуссиям.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Образование черных сланцев контролировали три фактора: P (величина биопродукции), F (доля фоссилизированного ОВ, выходящая из биологического круговорота), S (скорость минеральной седиментации). Эти факторы очень близки к выделенным ранее А. В. Лапо био-, эко-, тафофакторам [183].

2. Хотя факторы не являются полностью независимыми, реальность каждого из них доказывается конкретными примерами таких черных сланцев, при образовании которых доминировал только один фактор. Распространенное в литературе редуцирование фактора F — сведение его полностью к фактору S — мы считаем неправильным. F_s , или тафофактор, — это только часть фактора F , зависящая от S — скорости захоронения ОВ осадками. Но есть еще и независимая часть F_c , отражающая обстановку (биотическую и физико-химическую) в бассейне седиментации (т. е. экофактор А. В. Лапо).

3. Фактор P был, видимо, главным в образовании черных сланцев. Он диагностируется по признакам палеонтологическим (обилие зоопланктона, зообентоса, зоонектона) и геохимическим (аномальные содержания в ОВ черных сланцев азота, фосфора).

4. Фактор F_c мог играть важную роль в эпохи теплого аazonального климата, совпадающие с великими трансгрессиями. В это время ослабевала общая циркуляция в океанах, могли создаваться условия длительной стагнации. Типичным примером считают нижний палеозой, в частности эпоху глобального накопления граптолитовых сланцев силура [413]. Взятый отдельно сам по себе фактор F_c вполне может обеспечить образование низкоуглеродистых черных сланцев. Диагностическим признаком фактора F_c могут служить массовые танатоценозы, отсутствие бентоса и некоторые геохимические данные, указывающие на стагнацию или даже на сероводородное заражение наддонных вод: повышенное содер-

жение M_p в седиментогенных карбонатах, наличие свободного члена в уравнениях прямых регрессии сульфидной серы на $C_{орг}$.

5. Фактор S неожиданно обнаружил сложную структуру. С одной стороны, в нем вычленяется *закономерность Страхова*: убывание величины $C_{орг}$ (в %) по мере нарастания скорости седиментации. С другой стороны, изучение современных осадков показало, что в области сравнительно невысоких содержаний $C_{орг}$ (1—5 %) действует противоположная *закономерность Назаркина*: нарастание содержаний $C_{орг}$ по мере увеличения скоростей седиментации. Ее объясняют: а) благотворным влиянием увеличенного твердого стока на величину биопродукции, б) меньшей длительностью диагенеза в условиях ускоренной седиментации. Однако действие закономерности Назаркина ограничено некоторым верхним пределом скорости седиментации, составляющим, по-видимому, 50—100 Б.³

6. Хотя в области низких скоростей современной седиментации действие закономерности Страхова не проявляется, она была реальной в геологическом прошлом, когда были широко распространены эпикратонные морские бассейны. Эта закономерность ответственна за образование *доманикитов* — маломощных («конденсированных») черных сланцев, накопившихся в условиях недокомпенсации погружения осадконакоплением.

7. Высокоуглеродистые черные сланцы (в частности, горючие) могли образоваться лишь при оптимальном сочетании факторов P , F и S . Для хорошо датированных колонок черных сланцев скорости седиментации S можно вычислить непосредственно, а значения факторов P и F оценить путем перебора. Хотя этот метод не гарантирует достоверных результатов (два неизвестных в одном уравнении), он все же весьма полезен, так как дает возможность представить хотя бы пределы возможных значений факторов P и F , а поэтому имеет существенное эвристическое значение.

³ Б — единица скорости седиментации (Бубнов), равная 1 м/млн. лет.

ЧЕРНЫЕ СЛАНЦЫ И ВУЛКАНИЗМ

В последние годы наблюдается активизация представлений о роли вулканогенного (или шире — вообще ювенильного, эндогенного) вещества в литогенезе. С ним связывают образование кремнистых пород даже на платформах [200], формирование многих стратиформных месторождений Fe, Mn, Pb, Cu, Zn, которые ранее трактовались как сугубо экзогенные. В пользу этих представлений как будто свидетельствуют и новейшие данные океанологов [189] о значительном вкладе эндогенного вещества в океанскую седиментацию, который ранее явно недооценивался.

Крупным событием в науке явилось открытие высокоорганизованной биоты в термоаномалиях на срединно-океанических хребтах. Эта жизнь развивается в полном мраке при высоких давлениях воды и основана на продукции хемотрофных бактерий, потребляющих сероводород и, возможно, углеводороды. Как только это стало известным, тотчас появились и радикальные концепции происхождения черных сланцев. Например, меловые черные сланцы Атлантики (которые большинство исследователей считают образованиями довольно мелкого стагнированного моря) стали трактоваться как абиссальные рифтогенные образования: «в образовании черных сланцев и других богатых ОВ пород существенную роль играют продукты водородно-метаново-сероводородной дегазации астеносферы в рифтовых и других структурах, образовавшихся синхронно с интенсивными проявлениями подводного магматизма» [31, с. 97]. В этом же русле лежат идеи о генетической связи черных сланцев с вулканическими процессами в континентальных рифтах [252, 546], тем более что недавние катастрофические события на берегах озер Восточно-Африканского рифта дают наглядные примеры возможного влияния вулканизма на биосферу [236].

Идея о том, что биопродуктивность бассейна может контролироваться эндогенным фактором — поступлением по разломам ложа газов (CO_2 , углеводородов) и тепла, была в самой общей форме высказана С. М. Катченковым [160]. Затем она была подхвачена С. В. Максимовой [200], энергично развита С. Г. Неручевым [227] и продолжает находить новых сторонников. Так, в новейшей монографии проф. А. И. Егоров [128, с. 140] уверенно связывает высокую плотность запасов верхнеюрских горючих

сланцев Русской платформы с поступлением из недр газов в бассейн седиментации.

По мнению А. А. Басалаева, изучавшего древние черные сланцы Кольского полуострова, прямое влияние вулканизма на содержание ОВ маркируется нарастанием содержаний последнего в ряду пелиты—псаммиты—туффиты—туфы. Такое распределение ОВ отмечено в толщах лопия и карелия. Как полагают, оно «было обусловлено вулканическими процессами» и контролировалось «гальмиролитическим разложением туфового материала» [91, с. 15].

Недавно геологи-нефтяники описали в докунгурских отложениях Астраханского свода депрессионную толщу мощностью 40—150 м, сложенную карбонатными, кремнистыми и глинистыми черными сланцами, содержащими 3—10 % $C_{орг}$ (в среднем 4.3 %), и сильно битуминозную ($\beta_{x_6}=10—24$, в среднем 13 %). При этом в породах с микропрослоями пирокластики содержание $C_{орг}$ резко снижается до 1.0—1.8 %, а в самих туфах и туффитах падает до 0.5—0.8 %. Так как очевидно, что пирокластические прослои накапливались в сотни раз быстрее, чем вмещающие их черные сланцы, то в этих данных можно видеть проявление закономерности Страхова. Однако эти же данные допускают совершенно иную трактовку. Нельзя исключить, что пеплопад, обогащавший воду элементами-токсикантами, резко угнетал или даже целиком убивал планктонное население [389, 390]. Косвенным свидетельством этого могут служить наблюдения А. А. Беляева на Пай-Хое, согласно которым в основании прослоев туффитов фиксируются скопления остатков микрофауны.

Поступление в биосферу эндогенного ОВ в процессе вулканических извержений можно считать доказанным. По данным Н. Е. Подклетнова [262, с. 82], содержание $C_{орг}$ в пирокластическом материале камчатских вулканов Тятя и Толбачик (пепел, бомбы, шлак извержений 1973 и 1975—1976 гг.) составляет 0.04—0.09, в среднем около 0.07 %. При количестве извергнутой пирокластики $2.72 \cdot 10^9$ т это составит 1.9 млн. т; в расчете на ОВ это количество можно удвоить. В составе ОВ есть битумоиды (до 0.01 %) и следовые содержания аминокислот ($\sim 10^{-7}$ %).

По-видимому, влияние добавок растворимых ОВ на биопродуктивность морских бассейнов реализуется через изменение формы нахождения микроэлементов, прежде всего железа. Хелатирование Fe^{3+} — перевод его из нерастворимой формы $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$ в растворимую форму $[Fe^{3+} — ОВ]$ — может и повысить и понизить доступность Fe для фитопланктона. Как резюмирует А. Зигель,¹ комментируя эксперименты Р. Барбера (1969 г.), «доступность для фитопланктона в морской воде железа и других следовых металлов определяется взаимодействием двух факторов: типа хелатора и количества его. Избыточные количе-

¹ В кн.: Organic compounds in aquatic environments. N. Y., 1971. P. 265—295.

ства некоторых хелаторов (1 мкМ/л DES или 10 мкМ/л DPTA)² могут ингибировать продуктивность».

Особого рассмотрения заслуживает вопрос о связи металлогенности черных сланцев с процессами синхронной седиментации вулканизма [209, 211, 269, 388, 389 и др.], что не требует радикального пересмотра генезиса самих черных сланцев. Такая связь означает лишь, что бассейны седиментации обогащались металлами из вулканических очагов.

ЗАКОНОМЕРНОСТЬ РОНОВА

На основании количественных оценок масс осадочных толщ и их отдельных компонентов в фанерозойском осадочном чехле континентов было установлено наличие корреляции, с одной стороны, между массами вулканогенных пород, а с другой — между массами карбонатного (CO_2) и органического ($\text{C}_{\text{орг}}$) углерода. Эту эмпирическую закономерность мы будем называть *закономерностью Ронова*. Касаясь причин этой корреляции, А. Б. Ронов пишет: «карбонатные породы и остаточное органическое вещество являются двумя производными единого процесса выноса на поверхность глубинной углекислоты» [290, с. 64]. В этом и состоит причина того, что эпохи накопления в стратиффере $\text{C}_{\text{орг}}$ были эпохами наиболее мощного вулканизма и одновременно — самых крупных трансгрессий, увеличивавших площадь морской седиментации и, следовательно, улучшавших условия фоссилизации $\text{C}_{\text{орг}}$. Главным механизмом корреляции «вулканизм—массы $\text{C}_{\text{орг}}$ » А. Б. Ронов считает периодическое увеличение биомассы: «чередование эпох обогащения и обеднения осадочных толщ остаточным органическим веществом, прослеженное нами в течение каледонского, герцинского и альпийского циклов... с неизвестным, но очень большим поправочным коэффициентом отражает первичные периодические колебания общей массы организмов, населявших Землю в ту или иную эпоху» [290, с. 67]. А так как колебания биомассы контролировались **не только** поступлением глубинной CO_2 , но также изменениями фациальных обстановок, **то закономерность Ронова в части масс $\text{C}_{\text{орг}}$ проявляется гораздо слабее, чем в части масс $\text{C}_{\text{карб}}$** . Действительно, если кривая изменения масс $\text{C}_{\text{карб}}$ почти полностью повторяет кривую масс вулканических пород, то у кривой $\text{C}_{\text{орг}}$ совпадают лишь три самых крупных пика: в O_2 , C_1 и K_1 ; мощные вспышки вулканизма в P_1 и T_3 не сопровождаются пиками $\text{C}_{\text{орг}}$. Не видно такой корреляции и в современную эпоху, когда «усиление вулканизма» как бы промоделировано деятельностью человека. Действительно, по данным многолетних наблюдений за объемом вулканических извержений его средняя годовая величина составляет 0.1 км^3 . При среднем содержании CO_2 в магме 0.2 % и степени дегазации ее 60 % ежегодно

² DES — дезферриферриоксамин В; DPTA — диэтилентриаминпентауксусная кислота.

в атмосферу поступает $1.5 \cdot 10^{11}$ моль CO_2 . Между тем техногенная деятельность человечества дает на три порядка больше: $4-5 \cdot 10^{14}$ моль [504]. Однако нет никаких указаний на то, что современная эпоха является временем особо интенсивного накопления $\text{C}_{\text{орг}}$. Видимо, связь «вулканизм— $\text{C}_{\text{орг}}$ » проявляется лишь при очень большом усреднении на крупных временных интервалах. Одной из причин ослабления этой связи может быть и негативное влияние вулканизма на биосферу. Дело в том, что вулканизм через CO_2 не только способствует фотосинтезу и поднимает температуру на Земле вследствие парникового эффекта; усиление эксплозий, выбрасывающих в атмосферу большие массы аэрозолей, экранирует поверхность Земли от солнечной радиации, что может приводить к похолоданию [194], вплоть до оледенения. Расчеты возможных эффектов таких процессов в последние годы проводились и для оценки последствий ядерной войны.

Эксплозивный вулканизм практически мгновенно выбрасывает в биосферу огромные массы высокореактивной пирокластики. Это придает резкое своеобразие всем «нормальным» процессам седиментации и диагенеза. Грандиозные извержения исторического времени дают наглядное представление о некоторых параметрах вулканогенного седиментогенеза.³

Извержение вулкана Санторин в Эгейском море (с ним многие связывают гибель платоновой Атлантиды) между 1400 и 1500 г. до н. э. дало два слоя пепла. В 130 км к ЮВ от вулкана мощность верхнего слоя превышала 2 м. Извержение Везувия, погубившее Помпею, Геркуланум и Стабию, произошло в 79 г. н. э. Так как пеплом были засыпаны дома, то вблизи вулкана мощность слоя пепла, очевидно, достигала первых метров. Вулкан Тамбора в Индонезии, на о-ве Сумбава, извергался в 1815 г. Слой пепла на о-ве Ламбок достиг 60 см. В этом же регионе в 1883 г. произошел катастрофический взрыв вулкана Кракатау, выбросивший в атмосферу пирокластический материал объемом около 18 км^3 . В радиусе 6 км от вулкана мощность тефры достигала 40 м! В районе о-ва Суматра, по свидетельству капитанов кораблей, на поверхности моря плавали острова пемзы мощностью до 2 м. Площадь пеплопада оценивают в 750 тыс. км^2 . Эксплозия камчатского вулкана Безымянный в 1956 г. покрыла пеплом площадь $400 \times 100-150 \text{ км}$, объем пепла составил около 0.5 млрд. м^3 . Мощность слоя пепла в 10 км от кратера составляла 0.5 м.

Поскольку эксплозивный вулканизм более характерен для вязких кислых магм, а последние, вообще говоря, типичны для конечных стадий развития геосинклиналей или для зон тектонической активизации, **то глобальное похолодание и связанная с ним резкая прерывистость фоссилизации углерода должны тяготеть к конечным стадиям геосинклинального цикла.** И наоборот, для начальных и срединных стадий геосинклинального цикла более характерными должны быть мощные и однородные черносланцевые толщи.

³ Резанов И. А. Великие катастрофы в истории Земли. М., 1972. 163 с.

ДОБАВКИ ЭЛЕМЕНТОВ В МОРСКУЮ ВОДУ ВСЛЕДСТВИЕ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ВУЛКАНИЧЕСКИХ ПЕПЛОВ

В настоящее время уже трудно установить, кто впервые предположил, что вспышки биопродукции могли стимулироваться пеплопадами, «удобряющими» морскую воду солями, в числе которых такие физиологически важные микроэлементы, как В, Мп, Zn, Cu, Со, Мо. Во всяком случае эта идея напрашивается по аналогии с известным плодородием почв, развивающихся на пирокластических отложениях вулканических областей. Вполне возможен и даже более вероятен противоположный эффект вулканических извержений: угнетения или полного уничтожения живых существ. При попадании пеплопадов в морскую воду следует ожидать воздействия на гидробионты токсичных элементов, поступающих с пеплами, таких как Hg, Sb, Pb, As. Тяжелые металлы в первую очередь блокируют жизненно важные ферменты [340]. Эта идея (в отношении вообще к поступлению в экосистемы эндогенного материала) особенно подчеркивалась С. Г. Неручевым, указывавшим, что элементы-токсиканты (и в их числе уран) должны прежде всего убивать более высокоорганизованные существа; освободившаяся экологическая ниша будет занята более примитивными формами [227].

В многочисленных экспериментах установлено [напр., 39, 210, 454, 559, 565], что свежие вулканические пеплы содержат небольшие, но вполне ощутимые (0.1—1 % веса пепла) количества растворимых веществ, переходящих в водную вытяжку. Это главным образом хлориды и сульфаты Na, Ca, Mg и целого ряда малых и редких элементов, сконденсированные на частицах пепла из вулканических газов при некотором охлаждении газо-пылевого эруптивного облака. Существует зависимость количества таких соединений от упругости паров их хлоридов и сульфатов. Установлено, что наиболее богаты водорастворимыми веществами самые тонкие пеплы — с наиболее развитой поверхностью. Но вообще содержание этих веществ весьма изменчиво, так как зависит от многих факторов, в числе которых тип, интенсивность и стадия извержения [210, с. 34]. Наиболее ценные материалы о составе растворимой фракции пеплов были получены в результате героической работы советских вулканологов в период БТТИ — Большого трещинного Толбачинского извержения на Центральной Камчатке в 1975—1976 гг. [210]. При использовании этих данных мы примем, что все определенное в анализе растворимое вещество поступает из пеплов в морскую воду. Наша задача — оценить концентрации выщелоченных металлов в морской воде и сравнить их с фоновыми.

Лабораторные выщелачивания пеплов выполняют по-разному, причем меняют и состав растворителей, и длительность обработки пеплов. Обычный способ — это выщелачивание 100 г сухого пепла в 500 мл чистой воды в течение суток; перед настаиванием пробу встряхивают, растворимые вещества определяют в фильтрате

[210]. Следовательно, в таких опытах соотношение пепел:вода составляет 1:5. В других опытах применяли (при многократной экстракции) соотношение около 1:70 [39] и др. Ясно, что в природных условиях соотношение пепел:вода неизмеримо меньше, так как пепел выщелачивается не в колбе, а в морском бассейне. Однако для выравнивания концентраций путем конвективного и диффузионного массопереноса в воде требуется время — процессы эти отнюдь не мгновенные. Значит, правомерно исследовать такие модели, в которых пепел выщелачивается в некоторых ограниченных объемах воды и создает в них повышенные концентрации элементов. Известно, что мощность населенного планктоном фотического слоя зависит от прозрачности воды и может достигать 250 м; обычно принимают 100 м. Эту высоту колонны воды мы будем считать предельной — она обеспечит максимальный объем воды и соответственно — наименьшую концентрацию растворимых веществ.

Будем исходить из того, что обычная толщина туфовых и туфитовых прослоев в платформенных и миогеосинклинальных черных сланцах (на которые приходится львиная доля всех черных сланцев вообще) составляет 1—10 см и очень редко может достигать 1 м. Зная массу выброшенного пепла и задавая толщину слоя, мы определим площадь пеплопада; задавая некоторую высоту колонны воды над этой площадью, получим искомый объем воды, в котором будет выщелачиваться пепел.

В Северном прорыве БТТИ было извергнуто $0.6 \cdot 10^9$ т пепла, состав которого отвечает магнезиальному базальту. Принимая объемный вес пепла равным 2.55 г/см^3 , можно рассчитать объем воды (табл. 47).

Т а б л и ц а 47

Расчеты объемов воды (в м^3)

Толщина слоя пепла, см	Площадь пеплопада, м^2	Высота колонны воды, м				
		100	10	1	0.1	0.01
1	$2.35 \cdot 10^{10}$	$2.35 \cdot 10^{12}$	$2.35 \cdot 10^{11}$	$2.35 \cdot 10^{10}$	$2.35 \cdot 10^9$	$2.35 \cdot 10^8$
10	$2.35 \cdot 10^9$	$2.35 \cdot 10^{11}$	$2.35 \cdot 10^{10}$	$2.35 \cdot 10^9$	$2.35 \cdot 10^8$	$2.35 \cdot 10^7$
100	$2.35 \cdot 10^8$	$2.35 \cdot 10^{10}$	$2.35 \cdot 10^9$	$2.35 \cdot 10^8$	$2.35 \cdot 10^7$	$2.35 \cdot 10^6$

П р и м е ч а н и е. Объем пепла $235 \cdot 10^6 \text{ м}^3$.

Используя данные И. А. Меняйлова, Л. П. Никитиной, В. Н. Шапаря [210], рассчитаем, какие концентрации водорастворимых веществ получаются при выщелачивании пеплов в разных объемах воды. Анализ данных табл. 48 показывает следующее.

1. При толщине слоя пепла 1 см, распределенного на огромной площади $153 \times 153 \text{ км}$, объемы воды при высоте колонны 100—1 м оказываются чрезмерно большими — они разбавляют кон-

центрации растворимых веществ до пренебрежимо малых значений. При уменьшении колонны до 1 см, т. е. при «мгновенном» выщелачивании пепла, сколько-нибудь заметных концентраций достигают только два (и оба токсичных!) элемента — Pb и Sb. Их добавки составляют $\frac{2}{3}$ и $\frac{1}{5}$ к фоновому содержанию в морской воде.

2. При толщине слоя пепла 10 см, распределенного на меньшей площади 48×48 км, уже почти все элементы, за исключением Cl, Na, Mg, могут достигать концентраций, соизмеримых с фоновыми, или значительно превосходить их. Опустившись на глубину 100 м, пепел заметно обогатит морскую воду рядом элементов; их концентрации (в % от фона) составят: Si — 66, Zn — 70, Ni — 100, Pb — 666, Cu — 100, Sn — 300, Sb — 200, Co — 140, Ag — 33.

Если же пепел выщелочится только в колонне высотой 10 м, то концентрация перечисленных элементов превзойдет фоновые на целый порядок (Pb — на два порядка). В случае «мгновенного» выщелачивания пепла в колонне воды высотой 1 м в морской воде появятся еще Ca, K и V в концентрациях, соизмеримых с фоном, т. е. они возрастут в 1.5—2 раза.

3. Наконец, при толщине слоя пепла 1 м, распределенного на площади 15.3×15.3 км, концентрации растворенных элементов становятся такими огромными, что даже в колонне воды высотой 100 м концентрации Cl, Na, Mg превысят фоновые в 40—60 раз, а прочих элементов — в сотни тысяч раз. Например, концентрации токсичных Pb и Sb превысят фон в 660 и 220 тыс. раз, а концентрация Ag — в 330 тыс. раз.

Для того чтобы оценить реальную высоту колонны воды, нужно знать скорость опускания частиц пепла. Последняя, как известно, подчиняется закону Стокса в области алевритовых размерностей и отклоняется от него (в сторону уменьшения) в области более крупных частиц. В толбачинских пеплах, собранных всего лишь в 3.5 км от эруптивного центра, естественно, преобладали крупные фракции 0.25—0.5 и 1—2 мм. Такие частицы будут тонуть очень быстро. Сферическое зерно кварца диаметром около 1 мм тонет со скоростью ~ 150 мм/с [188, с. 92]; 100-метровую колонну оно пройдет за 11 мин. Зато частице мелкоалевритовой размерности (0.01 мм) на это потребуется более 14 суток.

Как видно из табл. 49, пеплы крупноалевритовой размерности (0.05 мм) будут пребывать в колонне воды высотой 10 м более 3 ч. Представляется, что этого времени должно хватить для их выщелачивания. А из табл. 48 мы видели, что при прохождении через такую колонну слоя пепла 10 см достигаются очень высокие концентрации элементов-примесей. Если же пеплопад будет представлен тончайшими частицами (наиболее богатыми растворимыми примесями!), то на опускание до глубины 10 м им потребуется более суток — время, по-видимому, вполне достаточное.

Концентрации (в мкг/л) выщелоченных из пеплов элементов в зависимости от объёма колонны

Эле- менты	Вынесено на пепле, т	Слой пепла 1 см					Слой колонны	
		Высота						
		100	10	1	0.1	0.01	100	10
Cl	$1.9 \cdot 10^5$	$8 \cdot 10^{-2}$	$8 \cdot 10^{-1}$	8	80	$8 \cdot 10^2$	$8 \cdot 10^3$	$8 \cdot 10^4$
Na	$1.3 \cdot 10^5$	$6 \cdot 10^{-2}$	$6 \cdot 10^{-1}$	6	60	$6 \cdot 10^2$	$6 \cdot 10^3$	$6 \cdot 10^4$
Mg	$2.0 \cdot 10^4$	$8 \cdot 10^{-3}$	$8 \cdot 10^{-2}$	$8 \cdot 10^{-1}$	8	80	$8 \cdot 10^2$	$8 \cdot 10^3$
Ca	$9.0 \cdot 10^4$	$4 \cdot 10^{-2}$	$4 \cdot 10^{-1}$	4	40	$4 \cdot 10^2$	$4 \cdot 10^3$	$4 \cdot 10^4$
K	$3.2 \cdot 10^4$	$1 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-1}$	1	10	$1 \cdot 10^2$	$1 \cdot 10^3$	$1 \cdot 10^4$
B	$2.1 \cdot 10^3$	$4 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-2}$	$4 \cdot 10^{-1}$	4	40	$4 \cdot 10^2$
F	$1.2 \cdot 10^4$	$5 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-1}$	5	50	$5 \cdot 10^2$	$5 \cdot 10^3$
S	$1.1 \cdot 10^5$	$5 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-1}$	5	50	$5 \cdot 10^2$	$5 \cdot 10^3$	$5 \cdot 10^4$
Si	$5.2 \cdot 10^3$	$2 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-1}$	$2 \cdot 10^{-1}$	20	$2 \cdot 10^2$	$2 \cdot 10^3$	$2 \cdot 10^4$
Zn	156	$7 \cdot 10^{-5}$	$7 \cdot 10^{-4}$	$7 \cdot 10^{-3}$	$7 \cdot 10^{-2}$	$7 \cdot 10^{-1}$	7	70
Ni	38.4	$2 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-1}$	2	20
Pb	4.2	$2 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-1}$	2
Cu	72	$3 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-1}$	3	30
Sn	216	$9 \cdot 10^{-5}$	$9 \cdot 10^{-4}$	$9 \cdot 10^{-3}$	$9 \cdot 10^{-2}$	$9 \cdot 10^{-1}$	9	90
Sb	27.6	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-1}$	1	10
Co	17.4	$7 \cdot 10^{-6}$	$7 \cdot 10^{-5}$	$7 \cdot 10^{-4}$	$7 \cdot 10^{-3}$	$7 \cdot 10^{-2}$	$7 \cdot 10^{-1}$	7
Ag	32.4	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-1}$	1	10

Не исключено, что в некоторых случаях цифры в табл. 49 могут быть увеличены на целый порядок. При массивном пеплопаде на какое-то время может создаваться густая суспензия, в которой частицы опускаются гораздо медленнее: «...скорость стесненного падения (падения в среде, содержащей совокупность зерен) будет меньше, чем скорость свободного падения, и сильно зависит от концентрации зерен. Для тонкого осадка . . . при высоких концентрациях [зерен] . . . [скорость] может составить всего 2—3 % [от исходной]» [188, с. 92].

Пусть, однако, мы имеем самый неблагоприятный вариант: выпадение в бассейн крупнопесчаного пепла. Такой материал быстро осядет на дно без существенного выщелачивания; последнее произойдет уже в осадке, причем тем эффективнее, чем дольше слой пепла будет соприкасаться с надонной водой. Значит, этому будет благоприятствовать низкая скорость терригенной и аутигенной седиментации. В данном случае исключительно важным будет тип бассейна. Если пепел осел в глубоком море, то его растворенная фракция быстро разбавится большими массами воды. Если же пепел осел в плоскодонном, очень мелком эпиконтинентальном море, а еще лучше в полузамкнутой лагуне (в обоих случаях — с низкой скоростью седиментации!), то эффект выщелачивания пепла может быть не меньшим, чем при растворении пепла в верхних слоях воды!

Хорошим примером влияния вулканизма на металлоносность

мов воды, определяемых площадью пеплопадов (толщиной слоя пепла) и высотой воды

пепла 10 см			Слой пепла 100 см					В морской воде, мкг/л
колонны воды, м								
1	0.1	0.01	100	10	1	0.1	0.01	
8 · 10 ⁵	8 · 10 ⁶	8 · 10 ⁷	8 · 10 ⁸	8 · 10 ⁹	8 · 10 ¹⁰	8 · 10 ¹¹	8 · 10 ¹²	1.9 · 10 ⁷
6 · 10 ⁵	6 · 10 ⁶	6 · 10 ⁷	6 · 10 ⁸	6 · 10 ⁹	6 · 10 ¹⁰	6 · 10 ¹¹	6 · 10 ¹²	1.0 · 10 ⁷
8 · 10 ⁴	8 · 10 ⁵	8 · 10 ⁶	8 · 10 ⁷	8 · 10 ⁸	8 · 10 ⁹	8 · 10 ¹⁰	8 · 10 ¹¹	1.3 · 10 ⁶
4 · 10 ⁵	4 · 10 ⁶	4 · 10 ⁷	4 · 10 ⁸	4 · 10 ⁹	4 · 10 ¹⁰	4 · 10 ¹¹	4 · 10 ¹²	4.1 · 10 ⁵
1 · 10 ⁵	1 · 10 ⁶	1 · 10 ⁷	1 · 10 ⁸	1 · 10 ⁹	1 · 10 ¹⁰	1 · 10 ¹¹	1 · 10 ¹²	3.9 · 10 ⁵
4 · 10 ³	4 · 10 ⁴	4 · 10 ⁵	4 · 10 ⁶	4 · 10 ⁷	4 · 10 ⁸	4 · 10 ⁹	4 · 10 ¹⁰	4.6 · 10 ³
5 · 10 ⁴	5 · 10 ⁵	5 · 10 ⁶	5 · 10 ⁷	5 · 10 ⁸	5 · 10 ⁹	5 · 10 ¹⁰	5 · 10 ¹¹	1.3 · 10 ³
5 · 10 ⁵	5 · 10 ⁶	5 · 10 ⁷	5 · 10 ⁸	5 · 10 ⁹	5 · 10 ¹⁰	5 · 10 ¹¹	5 · 10 ¹²	8.9 · 10 ⁴
2 · 10 ⁵	2 · 10 ⁶	2 · 10 ⁷	2 · 10 ⁸	2 · 10 ⁹	2 · 10 ¹⁰	2 · 10 ¹¹	2 · 10 ¹²	3 · 10 ³
7 · 10 ²	7 · 10 ³	7 · 10 ⁴	7 · 10 ⁵	7 · 10 ⁶	7 · 10 ⁷	7 · 10 ⁸	7 · 10 ⁹	10
2 · 10 ²	2 · 10 ³	2 · 10 ⁴	2 · 10 ⁶	2 · 10 ⁶	2 · 10 ⁷	2 · 10 ⁸	2 · 10 ⁹	2
20	2 · 10 ²	2 · 10 ³	2 · 10 ⁵	2 · 10 ⁵	2 · 10 ⁶	2 · 10 ⁷	2 · 10 ⁸	0.03
3 · 10 ²	3 · 10 ³	3 · 10 ⁴	3 · 10 ⁵	3 · 10 ⁶	3 · 10 ⁷	3 · 10 ⁸	3 · 10 ⁹	3
9 · 10 ²	9 · 10 ³	9 · 10 ⁴	9 · 10 ⁵	9 · 10 ⁹	9 · 10 ⁷	9 · 10 ⁸	9 · 10 ⁹	3
1 · 10 ²	1 · 10 ³	1 · 10 ⁴	1 · 10 ⁵	1 · 10 ⁶	1 · 10 ⁷	1 · 10 ⁸	1 · 10 ⁹	0.5
70	7 · 10 ²	7 · 10 ³	7 · 10 ⁴	7 · 10 ⁵	7 · 10 ⁶	1 · 10 ⁷	7 · 10 ⁸	0.5
1 · 10 ²	1 · 10 ³	1 · 10 ⁴	1 · 10 ⁵	1 · 10 ⁶	1 · 10 ⁷	1 · 10 ⁸	1 · 10 ⁹	0.3

Таблица 49

Время, необходимое для опускания сферических частиц кварца в воде при $t 20^\circ \text{C}$

Диаметр частиц, мм	Скорость, мм/с	Высота колонны воды, м				
		100	10	1	0.1	0.01
1	150	11 мин	1 мин	6.7 с	0.67 с	0.07 с
0.2	10	2 ч 45 мин	17 мин	1 мин 40 с	10	1
0.1	3	9 ч 15 мин	55 мин	5 мин 30 с	33	3.3
0.05	2	13 ч 53 мин	1 ч 23 мин	8 мин	50	5
0.01	0.08	347 ч 13 мин	34 ч	3 ч	21 мин	2 мин
			43 мин	28 мин		

Примечание. Цифры для частиц диаметром 1—0.1 мм крайне приближенные, так как сняты нами с графика [188, с. 92, рис. 6.1]; для частиц диаметром 0.05 и 0.01 мм данные взяты из [293, с. 322] для уд. в. 2.5 г/см^3 .

черных сланцев может служить мезопротозой Кольского полуострова (табл. 50). По мнению В. А. Мележика и А. А. Предовского, большая металлоносность черных сланцев Имандра-Варзуги «прямо отражает различную долю участия в формировании пород синхронных вулканических процессов» [209, с. 183]. Особенно показательно при этом, что куолаярвинские черные сланцы обеднены элементами-примесями, даже несмотря на свою более высокую углеродистость.

**Сравнение содержания элементов-примесей в углеродистых силицитах, различающихся по степени влияния синхронных вулканических процессов.
Составлено по данным [209, с. 184—185]**

Элементы, г/т	Зона Имандра- Варзуга, $n=57$	Зона Куола- ярви, $n=8$	Элементы, г/т	Зона Имандра- Варзуга, $n=57$	Зона Куола- ярви, $n=8$
C _{орг} %	2.5	8.0	V	180	110
S, %	1.3	0.02	Ba	160	—
Mn	400	200	Sr	150	—
P	400	100	Zn	220	10
Cu	170	20	Pb	70	—
Ni	100	30	Ge	3	—
Co	30	—	Mo	9	3
Cr	140	110			

ЧЕРНЫЕ СЛАНЦЫ И ПАЛЕОЗОЙСКОЕ КРЕМНЕНАКОПЛЕНИЕ

Известно, что многие черные сланцы и прежде всего мало-мощные доманикоиды — это окремнелые или даже существенно кремнистые породы; в нашей классификации это силиты, в традиционных — разные виды силицитов. Поскольку очень многими геологами разделяется мнение о вулканогенном источнике кремнезема в кремнистых породах, постольку и кремнистость черных сланцев рассматривают как прямое указание на связь их с вулканизмом. Такую аргументацию использовали, например, В. М. Евтушенко в отношении куонамской свиты ϵ_1 — ϵ_2 на Сибирской платформе [122], М. Н. Орлов — для ванадиеносных фтанитов ϵ_1 — ϵ_2 Центрального Тянь-Шаня [269], С. В. Максимова — для франского доманика Русской платформы [200].

Вследствие того что мезозойское кремненакопление, как и современное, мало связано или вовсе не связано с вулканизмом, мы ограничимся только палеозойскими кремнистыми черными сланцами, которые распространены в основном в миогеосинклиналях, меньше — в перикратонных прогибах и еще меньше — на платформах.

В миогеосинклиналях кремнистые черные сланцы являются образованиями батиальных зон на рифтогенных окраинах континентов. По структурному положению В. Н. Пучков [275, с. 239] выделяет три основные группы таких зон: а) между древними континентальными и океаническими блоками литосферы (западный склон Урала, таконские Аппалачи, палеозониды Кордильер и др.), б) в пределах развития коры сложного мозаичного строения (Центральный Казахстан, варискиды Европы), в) в тылу вулканических дуг (Большой Кавказ, геосинклиналь Франклин). Черносланцевые формации с существенным (или даже преобладающим) участием кремнистых пород отвечают средней, «зрелой», стадии развития этих периферических батиальных зон.

Характерной особенностью описанных В. Н. Пучковым базальных зон является очень слабое развитие вулканизма, совершенно несоизмеримое с тем, что мы имеем в эвгеосинклиналях. Поэтому какая-либо связь кремненакопления с вулканизмом устанавливается всегда с трудом. Несмотря на это, количества аутигенного кремнезема в черносланцевых толщах значительно больше, чем в яшмовых комплексах с вулканитами, причем имеются веские геологические доказательства медленного накопления кремнистых осадков в течение десятков миллионов лет. Как отмечает В. Т. Фролов [354, с. 57], «трудно предположить, что во все это время, как раз после ослабления или затухания вулканизма, гидротермальная деятельность не только не уменьшалась, а даже усиливалась. Скорее наоборот, с затуханием вулканизма, может быть спустя некоторое время, ослабевала или полностью прекращалась и деятельность гидротерм, а следовательно,— подача вулканогенного кремнезема и других компонентов».

Показателен вопрос об источнике фосфора и ряда металлов (V, Mo, Ni и др.) в черносланцевой кремнистой формации $\text{Є}_1\text{—O}_1$ Средней Азии, который был предметом довольно упорной дискуссии. Согласно одной из гипотез, которую поддерживали многие геологи, источник металлов был эндогенный — эффузивная деятельность, в основном подводная. В такой трактовке черные сланцы квалифицировались как «отдаленная кремнистая формация», по Н. С. Шатскому. Разбирая аргументацию этой гипотезы, В. В. Шабалин отметил, что нет ни хронологической, ни пространственной (региональной или локальной) связи черных сланцев с эффузивами, как нет и надежных свидетельств образования кремнистого вещества за счет вулканического пепла [211].

На палеозойских платформах кремнистые черные сланцы характерны только для депрессионных зон. Типичной черносланцевой толщей является доманик. Изучив стратотипический разрез ухтинского доманика, С. В. Максимова обнаружила четкие связи между кремнистостью пород и составом фауны: «В средней, самой кремнистой пачке, фауна наиболее бедна количественно, размеры раковин пелеципод здесь наименьшие, замковые брахиоподы полностью отсутствуют и даже птеропод гораздо меньше, чем в других частях разреза. Наоборот, наибольшее богатство и разнообразие, а также наиболее крупные размеры фауны отмечаются в верхней пачке, при минимальном для ухтинского разреза окремнении. ... Распределение замковых брахиопод в ухтинском разрезе весьма любопытно: помимо верхней пачки, они обнаружены только в гониатитовом известняке, в подошве горизонта, где окремнение вообще не наблюдается. То же самое можно сказать о гастроподах, которые встречены вместе с брахиоподами в слоях с минимальным или нулевым окремнением» [200, с. 39, 40]. Интерпретируя эту эмпирическую связь, С. В. Максимова пришла к выводу, что «распределение фауны в пачках разной кремнистости выражает прижизненные особенности фаунистических комплексов, а сама

кремнистость как-то связана со свойствами воды бассейна, на которые только и реагируют живые животные» [200, с. 40].

Но ведь животные «реагируют» и на количество пищи и кислородный режим; отчего-то самое естественное и напрашивающееся объяснение (средняя пачка — самая глубоководная, а верхняя — наиболее мелководная) даже не упоминается. Напротив, идея о повышенном содержании кремнезема в водах доманикового бассейна далее развивается; из нее выводятся гидротермы, питавшие бассейн кремнеземом и другими элементами-примесями, постулируется в связи с этим мощный вулканизм и т. д. Эти построения, основанные лишь на совершенно необязательной интерпретации фактического материала, некоторыми геологами принимались как вполне доказанные [89, 128]. Например, В. Т. Фролов в своей книге писал: «С. В. Максимовой в 1970 г. установлено существенное участие эндогенного питания биоценозов по крайней мере кремнеземом, с которым, вероятно, выносились и другие элементы» [353, с. 88]. Однако это отнюдь не установлено, а лишь предполагается, причем это предположение вполне может оспариваться.

Изложенное выше обнажает два узловых пункта, в которых фокусируется вся проблема палеозойского кремненакопления: во-первых, контроль кремненакопления глубиной бассейнов, во-вторых — достаточность или недостаточность вулканогенного источника кремнезема для образования мощных кремнистых толщ миогеосинклиналей.

Известно, что многие геологи придерживались представления о «батиметрическом контроле» кремненакопления, согласно которому главная причина формирования кремнистых осадков — большие глубины бассейнов, сопоставимые с океаническими. Несмотря на уязвимые места этих представлений, отмеченные И. В. Хворовой [357], никак нельзя оставить в стороне тот факт, что большинство кремнистых толщ являются глубоководными (хотя, конечно, глубины могли далеко не достигать океанических). Например, для фтанитовой формации D₃ Лемвинской зоны севера Урала характерны «конденсированные» разрезы, обилие конодонтов, нередко ничтожная карбонатность, отсутствие терригенной примеси (или очень малое ее количество), бентосной фауны, прослеживаемость тонких прослоев на огромные расстояния [131, 275]. Все эти данные в сочетании с рядом геохимических признаков [392] свидетельствуют об одном и том же — удалении области седиментации от источников терригенного материала, выключении аутигенного карбоната накопления, очень медленной седиментации. Единственной общей причиной всех этих явлений была значительная (батиальная?) глубина бассейна седиментации.

Хотя мы ограничились только палеозойским кремненакоплением, нельзя не отметить, что, в сущности, совершенно аналогичные данные получены Ю. Г. Волохиным и для триасово-юрских силицитов Сихотэ-Алинской области [71]. Они образовались в

максимуме трансгрессии при наибольших глубинах моря. Как и на Урале в D_3 морская седиментация происходила на фоне ничтожного поступления терригенной кластики, что и обусловило отложение высококремнистых биогенных кремнистых осадков.

Переходя от геосинклиналей к платформам, мы вновь отмечаем, что кремнистость присуща исключительно депрессионным, т. е. сравнительно глубоководным отложениям — таким, как доманик. Напомним, что, как подчеркивал Н. М. Страхов [327], образование кремнистых пород доманика проходило на фоне максимума трансгрессии и пенепленизации суши. Известны депрессионные фации и в перикратонной, опущенной части Русской платформы. Здесь А. И. Елисеевым выделен и прослежен на большое расстояние вдоль Урала так называемый вангырский тип разреза отложений D_3 — C_1 [130, 131]. Характерной чертой этих отложений является появление спонголитов и радиоляритов, переслоенных с карбонатными и глинисто-карбонатными породами. Весьма вероятно, что чем глубже были отдельные депрессии, тем выше была кремнистость заполняющих их осадков.

Даже типично платформенные карбонатные породы обнаруживают окремнение только тогда, когда можно допускать относительное углубление бассейна. Впервые это было показано в работе С. Г. Вишнякова [64] по карбону Подмосковского бассейна, аналогичные данные были в дальнейшем получены и А. И. Елисеевым [131] для карбонатных толщ D_3 — P_1 уральского ограничения Русской платформы.

В полном согласии с этими данными находятся результаты, полученные при изучении кремнистых толщ Верхояно-Колымской складчатой области, северо-запада Сибирской платформы и Алайского хребта.

Итак, намечается единый батиметрический ряд фациальных обстановок, благоприятных для кремненакопления: сравнительно небольшие углубления в карбонатном платформенном шельфе (кремни в форме отдельных конкреций) → более глубокие депрессии доманикового типа, в которых окремнение охватывает слои мощностью в первые десятки метров, → по-видимому, еще более глубокие депрессии на перикратоне с возможной периодической стагнацией придонных вод [392], в которых наблюдаются целые пласты карбонатных силицитов → глубоководные зоны миеосинклиналей, в которых формируются мощные фтанитовые формации.

И все же сама по себе глубоководность не является строго обязательным условием кремненакопления. Наличие признаков мелководности в некоторых силицитах подчеркивалось И. В. Хворовой [357]; примеры этого можно найти и в работах Э. А. Еганова [напр., 127]. Значит, глубоководность — важнейшая, но не всегда достаточная предпосылка кремненакопления. Легкие обломки кремневых губок, соответствующие по своей гидродинамической крупности пелитовым частицам, могли заноситься в затишные (более глубокие?) участки бассейна, хотя сами губки, возможно,

обитали на меньших глубинах. Эта идея принадлежит Н. М. Стрехову. Кроме того, вполне возможно существование обстановок, хотя и мелководных, но с «выключенной» терригенной или карбонатной седиментацией, например побережье низменной заболоченной суши в гумидной зоне.

Рассмотрим теперь проблему источника кремнезема. Аргументация сторонников генетической связи кремнистых толщ с вулканизмом заключается в том, что при вулканизме в морской бассейн поступают значительные массы SiO_2 в результате разгрузки ювенильных и вадозных гидротерм, а также в результате подводного выщелачивания SiO_2 из лав и пеплов. Хотя логическая сторона этой аргументации никем не оспаривалась, количественная оценка возможных процессов до последнего времени отсутствовала.

Сравнительно недавно Ю. Г. Волохин и М. А. Михайлов [72] оценили возможные количества SiO_2 , поступающей в бассейн седиментации при вулканической деятельности; использовались данные, характеризующие современный вулканизм. Мерой количества SiO_2 служило отношение масс (или объемов) «аутигенная SiO_2 : вулканиды» (оценка по массе сдвигает отношение на 20—25 % в пользу вулканидов по сравнению с оценкой по объему). Это соотношение можно оценить путем измерения объемов кремнистых и вулканических пород в разрезах геосинклиналей. Результаты расчетов Ю. Г. Волохина и М. А. Михайлова приведены нами в табл. 51. Согласно сведенным у них данным, в разных геосинклинальных районах реальное соотношение масс кремнистых пород и вулканидов колеблется от 10:1 до 1:20, **но в среднем те и другие массы являются величинами одного порядка**. Сравнение этих реальных данных с расчетными данными табл. 51 показывает, что теоретическое соотношение (1:100—1:10 000 и менее) по крайней мере на два порядка ниже наблюдаемого. Это означает, что вулканизм не может быть главной причиной формирования кремнистых толщ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. В проблеме «черные сланцы и вулканизм» есть три аспекта: а) связь вулканизма с самим образованием черных сланцев, т. е. с накоплением ОВ в осадках выше кларкового уровня; б) связь с геохимической специализацией черных сланцев; в) влияние вулканизма на формирование минеральной основы черных сланцев — прежде всего кремнистого вещества, отчасти глинистого (сметиты).

2. Известна эмпирическая закономерность Ронова — корреляция между средними массами $S_{\text{орг}}$, $S_{\text{карб}}$ и вулканогенных пород в стратисфере фанерозоя. Но, во-первых, корреляция масс $S_{\text{орг}}$ —вулканиды значительно слабее, чем корреляция масс $S_{\text{карб}}$ —вулканиды; во-вторых, не ясно, сохраняется ли эта корреляция и для процентных содержаний $S_{\text{орг}}$, а не только для их масс.

Оценка количества аутигенной SiO_2 , могущей поступить в геосинклинальный бассейн седиментации, по Ю. Г. Волохину, М. А. Михайлову [72]

Источник SiO_2	Данные, использованные в расчетах	Теоретическое соотношение масс «аутигенная SiO_2 : вулканиты»
Ювенильные гидротермы	Отношение масс « H_2O : твердые продукты извержений» = 7 : 93 Содержание SiO_2 в H_2O = 500 мг/кг Содержание SiO_2 в H_2O = 5 г/кг Максимальный привнос SiO_2 ювенильной частью (5 %) Курильских гидротерм при длительности существования таких гидротерм в Монголо-Охотской области: $3 \cdot 10^8$ лет $\sim 10^6$ лет	1 : 26600 1 : 2660 1 : 76 1 : 7600
Вадозные гидротермы	Содержание SiO_2 в гидротермах, как в рассолах Красного моря (около 60 мг/кг), дебит рассолов сопоставим с дебитом Курильских гидротерм	$\sim 1 : 100 - 1 : 10000$
Взаимодействие лавы и пирокластики с морской водой	Максимальный вынос кремнезема при взаимодействии горячей лавы с морской водой равен 1 % массы исходной лавы. Вынос кремнезема из лавы равен 0.01 % массы лавы, объем пеплов не более 10 % объема лав	1 : 100 1 : 100

3. Пирокластика и эксгальции могли влиять на содержание ОВ в осадке: либо путем увеличения биопродукции вследствие «удобрения» бассейна фосфором и микроэлементами, либо, наоборот, вследствие массовой гибели биоты под воздействием высоких концентраций токсичных элементов (Hg, Cd, As, U и др.). Все же некоторые крайние интерпретации, напрямую связывающие образование горючих сланцев с эндогенным питанием бассейнов элементами-биогенами [128], пока что представляются довольно сомнительными.

4. Во многих случаях «связь» черных сланцев с вулканизмом, выводимая из присутствия в них прослоев туфов, только кажущаяся. Она объясняется замедленной седиментацией, вследствие чего пепловый материал (не разбавляемый петрогенным или аквагенным веществом) просто лучше заметен.

5. В то же время реальность генетической связи геохимической специализации черных сланцев, и прежде всего по элементам, способным давать летучие соединения в вулканическом процессе (U, P, Se, B, F, Cd, Mo, Pb, As, Sb), с вулканизмом, не вызывает сомнений. Расчеты показывают, что в определенных, отнюдь не редких ситуациях (мелкие эпиконтинентальные моря, лагуны) мощные пеплопады (а также эксгальции на морском дне) способ-

ны во много раз увеличивать концентрацию в воде элементов-примесей против нормального фона. Именно поэтому черные сланцы, формировавшиеся в обстановках мощного синхронного вулканизма (например, шунгитовые толщи Карелии), отличаются резкими геохимическими аномалиями. Безошибочным диагностическим признаком именно такого происхождения геохимических аномалий служит синхронность их в толщах разной фациальной и формационной принадлежности. Этот феномен наблюдался в палеозойских толщах Севера Урала и Пай-Хоя, где получил название *геохимических горизонтов* [379].

6. Под влиянием работ И. В. Хворовой [335, 357] в литологии утвердилось представление, что в отличие от современного океанического кремненакопления, с вулканизмом не связанного, кремненакопление в палеозойских геосинклиналях было тесно связано с вулканизмом. Однако расчеты показывают, что массы освобожденного эндогенного кремнезема в лучшем случае могут составить 1 % массы вулканитов. Между тем реальное соотношение масс кремнистых пород и вулканитов в геосинклиналях совсем иное — они либо соизмеримы, либо (в миогеосинклиналях) кремнистых пород гораздо больше, чем вулканитов. Поэтому вулканизм не мог быть главным источником палеозойского кремненакопления. Этим решается вопрос и о кремнистом веществе черных сланцев — сили-тов: оно также в основном не имеет генетической связи с вулканизмом.

ОСОБЕННОСТИ ДИАГЕНЕЗА И КАТАГЕНЕЗА ЧЕРНЫХ СЛАНЦЕВ

В начале 1950-х годов Н. М. Страхов впервые дал набросок теории диагенеза. Он интерпретировал диагенез как процесс уравнивания неравновесной физико-химической системы осадка за счет энергии микробиологического окисления органического вещества. В дальнейшем трудами самого Н. М. Страхова [317, 322], его последователей и учеников, прежде всего И. И. Волкова [67], набросок теории диагенеза был доведен до уровня развитого учения. В эти же годы за рубежом интенсивно развивали формально-математическую теорию диагенеза, в частности термодинамическое моделирование процесса сульфат-редукции [464 и др.].

ОСНОВНОЕ ПРОТИВОРЕЧИЕ

Если ОВ — это движущая сила диагенеза, то очевидно, что характерные для черных сланцев аномально высокие содержания ОВ должны были обусловить какую-то специфику диагенеза углеродистых осадков. И такая специфика несомненно имеется, однако ее черты противоречивы. С одной стороны, мы имеем свидетельства необыкновенно мощного диагенеза, что выражается обилием диагенетических карбонатов и сульфидов. С другой стороны, есть факты вялого, заторможенного диагенеза, или диагенеза с признаками незавершенности. Можно думать, что преобладание той или иной тенденции в диагенезе углеродистых осадков задавалось сложным взаимодействием различных факторов.

ФАКТОРЫ ДИАГЕНЕЗА

Не вызывает сомнения, что диагенез по-разному протекал в осадках разного состава. Кроме того, он сильно зависел от внешних факторов: гидрохимии бассейна и скорости седиментации.

В диагенезе глинистых осадков с присущей глинистым минералам высокой сорбционной способностью важную роль, как показала Г. В. Лебедева, играет объемное соотношение ОВ и глинистого вещества. Только в высокоуглеродистых и малоглинистых осадках, где соотношение объемов ОВ:глинистое вещество $>$

$> 0.4-0.5$, ОВ эффективно затормаживает диагенетическое минералообразование вследствие формирования органо-глинистых комплексов [186, 228]. Это приводит к гидрофобизации глинистых частиц, а значит, к уменьшению эффективной пористости. Такое «искусственное», не связанное с цементацией или уплотнением, снижение пористости кладет конец диагенетическому минералообразованию [228].

Поскольку формирование органо-глинистых комплексов возможно лишь после усиленной микробальной деградации ОВ до мономеров, достаточно мелких для проникновения в межпакетные промежутки глинистых минералов [365], то тормозится не диагенез вообще, а лишь его конечная фаза. Поэтому в таких черных сланцах (с высоким отношением ОВ: глинистое вещество) наблюдаются признаки *незавершенного* диагенеза, в котором аутигенное минералообразование прошло частично, не до конца [228, с. 76].

Диагенез углеродистых карбонатных осадков должен приводить к мощным миграциям карбонатного вещества. Важным фактором диагенеза должен быть состав ОВ. В первую очередь, как известно, бактериальной деструкции подвержены белково-углеродные компоненты ОВ, во вторую — липидные; намного устойчивее производные лигнина. Это означает, что при прочих равных условиях ОВ с существенной терригенной примесью будет менее активным фактором диагенеза, чем ОВ полностью аквагенное. Высокая щелочность, которая может создаваться в диагенезе азотсодержащего аквагенного ОВ, должна приводить к массовым миграциям кремнезема; его вынос должен сопровождаться отложением карбоната и фосфата.

Весьма важным фактором диагенеза должен быть газовый режим бассейна. В нормально-аэрированных бассейнах верхний слой осадков окислен, а нижний восстановлен. В таких бассейнах идет нормальный двухстадийный диагенез — вначале очень интенсивный аэробный, в котором «сгорает» значительная часть ОВ, а затем гораздо менее мощный анаэробный [67]. В бассейнах же эвксинного типа, где наддонная вода лишена кислорода или содержит его очень мало, осадок целиком восстановленный, и диагенез одностадийный, анаэробный.

Кроме того, характер диагенеза будет зависеть от солевого состава вод. В солоноватоводных или пресноводных обстановках с низкой концентрацией сульфата в воде будет значительно ослаблен процесс сульфат-редукции. В таких обстановках могут образоваться черные сланцы, где место пирита займет сидерит — продукт глеевого [250, 251], углекислотного диагенеза.

Наконец, к числу важнейших факторов относится и скорость седиментации. В бассейнах нормального типа от нее будет зависеть длительность пребывания углеродистого осадка в верхней аэробной зоне. При низких скоростях будет происходить глубокая аэробная деструкция ОВ, так что в анаэробную стадию вступит ОВ, «истощившее» свой энергетический потенциал. Напротив, при быстрой седиментации в анаэробный процесс будут вовлечены

большие массы относительно «свежего» ОВ, что должно иметь далеко идущие последствия. Особо большое значение этому фактору (погребению «неистощенного» ОВ) придают геологи-нефтяники [221]. Однако если седиментация происходит в бассейне эвксинного типа, то низкая скорость ее уже не так сильно влияет на количество и состав захороняемого ОВ (табл. 52).

Т а б л и ц а 52

Типизация диагенеза углеродистых осадков по двум признакам

Скорость седиментации	Тип бассейна	
	нормальный	эвксинный
Нормальная или повышенная	Диагенез двухстадийный заторможенный. Пример: зоны апвеллингов	Диагенез одностадийный, резко заторможенный. Пример: фьорды
Пониженная	Диагенез двухстадийный, отличается особой мощностью. Пример: доманик (?)	Диагенез одностадийный, вялый, но зато очень длительный. Пример: баженовская свита

Данные в табл. 52 отчасти проясняют причину отмеченного выше противоречия. Мы видим, что заторможенный диагенез должен характеризовать бассейны нормального типа с нормальной или высокой скоростью седиментации, т. е. такие, где доминирующим фактором образования черных сланцев мог быть только фактор *P*. Еще более характерен он для эвксинных бассейнов с высокой скоростью седиментации, таких, например, как зал. Саанич. Медленная седиментация в эвксинных бассейнах (характерная для многих доманикитов), хотя и создает условия для полного протекания диагенетического процесса, но в силу анаэробных условий процесс этот идет вяло, растягивается на большое время. Здесь лимитирующим фактором должна быть скорость уплотнения. Если пористость сильно уменьшится раньше окончания диагенетических реакций, то мы будем иметь признаки незавершенного диагенеза. Если же уплотнение растянется на несколько миллионов лет, что, например, предполагают для «оксфордской глины» [482], то это компенсирует малые скорости диагенеза. Наконец, мощный диагенез характерен также для доманикитов, но в бассейнах нормального типа.

Для образования черного сланца, очень богатого диагенетическими сульфидами, в бассейне нормального типа, как замечает Ч. Куртис, «скорость седиментации не должна быть ни слишком медленной (чрезмерное разложение органического вещества в верхнем слое осадка), ни слишком быстрой (недостаток времени для осаждения сульфидов в зоне сульфат-редукции, мощностью в первые метры)» [444, р. 193].

ТРИ ТИПА ДИАГЕНЕЗА. ИЗОТОПНЫЕ СВИДЕТЕЛЬСТВА

Типизация в табл. 52 по существу — генетическая. Она дана на основании *предполагаемых* условий седиментации углеродистых осадков. Однако можно за основу типизации диагенеза взять легко *наблюдаемые* признаки — например, обилие и состав диагенетических карбонатов. Взяв их за основу, можно выделить три типа диагенеза: два крайних и один промежуточный.

Доманиковый тип диагенеза. Он характерен для существенно карбонатных осадков, в которых диагенетический CO_2 попадает в среду с обилием седиментационного карбоната. Многие литологи подчеркивали как характерную особенность карбонатных доманикитов необыкновенное изобилие конкреционных образований. Впервые это отметил Н. М. Страхов [320], изучавший доманик Южного Урала, где карбонатные конкреции залегают в мергелях и горючих сланцах. В последних они особенно обильны, причем слоистость сланцев отчетливо обтекает конкреции — указание на их раннее образование. Внутри конкреций почти всегда находились раковинки птеропод, реже — другой фауны; конкреционный карбонат был либо сгустковым, битуминозным, либо крупнокристаллическим, свободным от ОВ. Изучив переходы конкреций к вмещающим породам, Н. М. Страхов установил, что первые возникают «внутри сланцевого пласта... в результате концентрации CaCO_3 вокруг некоторых точек и возникающего вследствие этого раздвигания, вытеснения пелитово-сапропелевого материала» [320, с. 48]. В ухтинском доманике, на наблюдениях С. В. Максимовой [200], особенно много карбонатных конкреций в верхней (наименее кремнистой) пачке. Мы наблюдали здесь (руч. Доманик) четырехкратную усадку сланцев вокруг конкреций, что надежно доказывает раннедиагенетическую природу последних. В Припятском доманике (D_3^2), по свидетельству Р. С. Сахибгареева, конкреций так много, что «порой даже кажется трудным представить себе такое обилие конкреционных образований». В глинистых известняках и мергелях их 30—40 %, в известковых глинах еще больше — свыше 50 %, так что вмещающие породы «приобретают как бы роль цемента...» [300, с. 452]. Причиной такого обилия Р. С. Сахибгареев считает сильно растянутый во времени диагенез — длительное сохранение пористости вследствие: а) гидрофобизации поверхности карбонатных частиц битумоидами, б) ранней литификации кровли доманика (обычного известняка), предохранившего пачку доманика от литостатической нагрузки.

Похожая картина описана и в верхнекембрийских квасцовых сланцах Норвегии (а также, судя по всему, и в гомологичных им сланцах Швеции), где в верхах разреза залегает множество карбонатных «нодулей» размером от 10 см до 1—2 м, сосредоточенных в отдельных (наиболее карбонатных) горизонтах [414]. Изобильные конкреции описаны и в куонамской свите Є_1 — Є_2 на Сибирской платформе [22].

В общем, можно думать, что диагенез доманикового типа про-

текал в условиях мощного аэробного и отчасти (периодически) анаэробного разложения ОВ, когда выделявшаяся CO_2 служила агентом растворения и переотложения седиментогенного карбоната. Получались ли при этом настоящие конкреции или только конкрециевидные тела — зависело от состава проницаемых слоев. Если это были, как в доманике, малокарбонатные (кремнистые или глинистые) слои, то там вырастали настоящие конкреции. Если же проницаемый слой был существенно карбонатным, то дело сводилось к переотложению — получались «перекристаллизованные» карбонаты, свободные от органического вещества.

Так как в миграцию вовлекались большие массы седиментогенного карбоната с нормальным изотопным составом углерода ($\delta^{13}\text{C} \sim 0$), то получившиеся диагенетические новообразования должны отличаться сравнительно незначительным облегчением карбонатного углерода.

Баженовский тип диагенеза. Такой диагенез характерен для существенно глинистых или кремнистых толщ с очень низким содержанием седиментогенного карбоната. Дефицит Са и Mg в среде, куда поступают большие массы диагенетического CO_2 , породит ряд следствий. Во-первых, в условиях уплотнения значительная часть выделившейся CO_2 покинет пределы углеродистого пласта и рассеется либо в наддонной воде, либо в подстилающих отложениях. Если последние пористые, то здесь могут образоваться по существу аллохтонные диагенетические карбонатные цементы. Такую картину Б. А. Лебедев описал в песчаниках барабинской пачки, тюменской и васюганской свит, т. е. в песчаных толщах, подстилающих черные сланцы баженовской свиты в Западной Сибири. Причина этого явления заключается, во-первых, в том, что «сами доманикиты имеют чрезвычайно низкую проницаемость, и поэтому гидрокарбонатные воды отжимаются в основном в смежные проницаемые пласты» [228, с. 69]. Видимо, похожие процессы имели место и в карбонатных вмещающих породах, как в отложениях D₂₋₃ на Новой Земле. Здесь в известняках, соседствующих с черными сланцами, обнаружены признаки интенсивной перекристаллизации [249]. Во-вторых, в существенно глинистой толще следует ожидать выпадения карбонатов в каждом проницаемом прослое. И это явление было описано в баженовских сланцах, где «самыми проницаемыми являются прослои, обогащенные микролинзочками радиоляритов. Здесь и начинается отложение карбонатов, преимущественно кальцита, которое сопровождается интенсивным метасоматическим замещением кремнезема. По шлифам удастся проследить все стадии этого процесса вплоть до полного замещения и образования чисто карбонатных пород, в которых фиксируются реликтовые первичные структуры радиолярий» [228, с. 70]. В-третьих, при отсутствии в поровых водах катионов Ca^{2+} и Mg^{2+} CO_2 станет реагировать с силикатами — будет происходить явление каолинизации монтмориллонита, которое также описано в баженовских черных сланцах.

Х. Куха наблюдал в польских Купфершифер каолинизацию илита [498].

Диагенез баженовского типа претерпевали углеродистые осадки, в которых количество карбонатов лимитировалось либо климатическим фактором (холодноводные?), либо, что было чаще всего, — накоплением ниже глубины карбонатной компенсации. Следовательно, такие осадки чаще всего были глубоководными. Так как массы выделявшейся $C_{орг} O_2$ были значительно большими масс седиментогенных карбонатов, то изотопный состав карбонатного углерода должен характеризоваться экстремально легкими значениями. Можно предполагать, что в таких толщах должны залегать, может быть, не очень обильные, но зато крупные конкреции, «высасывающие» карбонат из больших объемов вмещающих пород. Видимо, к толщам с диагенезом баженовского типа нужно отнести черные сланцы силура на Пай-Хое и Северном Урале и толщу C_{2-3} на Пай-Хое с мегаконкрециями известняков и доломитов [384].

«Оксфордский» тип диагенеза. Он характерен для платформенных толщ с черными сланцами, в частности для «нижней оксфордской глины» в Центральной Англии [521]. В низах это в основном низкоуглеродистые черные сланцы (2—4 % $C_{орг}$), в верхах — углеродистые (до 6.5 % $C_{орг}$), для которых доказана очень малая скорость седиментации: 10 мм/1000 лет. В них описаны два типа мегаконкреций. Первые, так называемые главные, в ядре содержат сплюснутые раковины аммонитов, что доказывает раннее образование конкреций. Размер их около 1 м в диаметре и до 0.25 м по мощности; периферия обычно инкрустирована поздним пиритом, имеются септарные трещины. Конкреции тяготеют к аммонитовой подзоне *Obductum* среднего келловея (J_2^4). Выше по разрезу, около кровли подзоны *Grossouvrei* аммонитовой зоны *Coronatum* залегают еще более крупные конкреции, названные по обилию аммонитов *Acutistriatum* — акютистриатовыми. Это правильные эллипсоиды диаметром до 2 м и толщиной до 0.5 м — типичные септарии, трещины выполнены железистым кальцитом. Так как аммониты в них сплюснуты, то полагают, что они образовались после существенного уплотнения осадков. Пирита в них меньше, чем в «главных» конкрециях нижнего горизонта.

В Йоркшире издавна известны мегаконкреции в толще «гагатовых сланцев» (*Jet Rock Shale*) нижнего тоара мощностью 33 м. Это углеродистые черные сланцы, содержащие до 6—11 % $C_{орг}$. Мегаконкреции, называемые «Мельничные жернова», приурочены к контакту аммонитовых подзон *Exaratum*—*Falciferum*; они достигают 4 м в диаметре и 0.3 м по мощности. Ниже по разрезу, примерно в средней части подзоны *Exaratum* залегают «Китовые камни». Это громадные тела, имеющие в среднем (!) 5 м в диаметре и 1 м по мощности, форма их от круглой до продолговатой и синусоидальной. Слоистость вмещающих пород прослеживается и внутри них, часто в ненарушенном виде. Периферия

«Мельничных жерновов» и «Китовых камней» обычно пиритизирована.

В тоарских черных сланцах совершенно нет инфауны, в келловейских она редка и бедна видами. Согласно К. Моррису [521], тоарские углеродистые осадки накапливались полностью в эвксинном бассейне, келловейские — почти в эвксинном, где мощность окисленной зоны осадка не превышала нескольких сантиметров. В обоих случаях источником карбоната конкреций служили раковины, растворявшиеся в более глубоких горизонтах осадка. Тоарские конкреции сформировались до существенного уплотнения осадка, что доказывается примерно одинаковым содержанием в них карбоната от центра до периферии. Келловейские конкреции образовались на разных стадиях уплотнения. Замечательной особенностью тоарских конкреций являются повышенные содержания стронция, достигающие 920 г/т. Как известно, Sr совершенно не характерен для карбонатных конкреций [391]. В данном случае это доказывает, что источником карбоната послужили «местные» раковины аммонитов, в которых арагонитовый слой полностью выщелачивался и переоткадывался в конкреции.

Слоистые битуминозные известняки, переслоенные с посидониевыми сланцами J_1 , имеют $\delta^{13}C_{карб}$ от +2 до $-17^0/_{00}$, известковые конкреции и «желваковые» конкреционные известняки от +1 до $-6^0/_{00}$. Полагают, что диагенетический карбонат может составлять до 45 % в битуминозных известняках [364, с. 439]. Однако при этом замечательно, что в карбонате самих посидониевых сланцев величина $\delta^{13}C$ колеблется незначительно: от +2 до $-4^0/_{00}$ [364, с. 438]. Это позволяет нам вслед за Б. А. Лебедевым [228] предположить, что посидониевые сланцы имели в период диагенеза низкую эффективную пористость, так что воды с генерированным в диагенезе карбонатом с облегченным углеродом отжимались в соседние, более пористые карбонатные слои.

Приведенные материалы позволяют считать, что «оксфордский» тип диагенеза представляет собою нечто среднее между доманиковым и баженовским. Хотя карбонатный материал в осадках имелся, его не было так много, как в доманике; кроме того, здесь налицо признаки селективного выщелачивания более растворимого арагонита, а не кальцита. Вероятно, карбонатный углерод конкреций должен быть более легким, чем в карбонатных конкрециях доманика, и более тяжелым, чем в конкрециях толщ типа баженовской. Например, в фосфато-карбонатных конкрециях из черных сланцев беркутской свиты ϵ_1 Срединного Тянь-Шаня величина $\delta^{13}C$ карбонатного углерода составляет от -4.5 до $-5.7^0/_{00}$ [91, с. 44], в конкрециодных силурийских известняках Пай-Хоя, залегающих в кремнистых черных сланцах, в среднем $-8.8^0/_{00}$.

Отличие «оксфордского» диагенеза от двух других состоит не только в количестве седиментогенных карбонатов, **но и в циклической смене условий седиментации**. Между тем из работ А. В. Македонова известно [198, 199], что именно чередование в разрезе

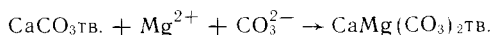
слоев разного литологического состава, в особенности наличие слоев с замедленным накоплением, — суть благоприятнейшие предпосылки для мощного конкрециообразования.

ДИАГЕНЕТИЧЕСКОЕ ДОЛОМИТООБРАЗОВАНИЕ

В результате многолетнего изучения доломитовых пород, современных карбонатных осадков, теоретического моделирования и десятков экспериментов по синтезу доломита (с разной степенью успеха) обрисовались четыре фактора, влияющих на доломитообразование: 1) соотношение Mg/Ca в растворе [362, 509]. Для устойчивости доломита благоприятно молярное отношение $Mg/Ca > 1$ [362], что, однако, намного ниже, чем в морской воде (~ 5.3); 2) ингибирующее действие сульфата [509] (считают, что для доломитообразования благоприятно снижение концентрации сульфата в поровых водах); 3) присутствие ОВ в осадке [446, 249]; 4) величина щелочного резерва, главной частью которого является карбонатная щелочность ($\Sigma CO_2 + HCO_3^- + CO_3^{2-}$) [113, 324, 480, 509].

Повышенное отношение Mg/Ca в растворе может создаваться по меньшей мере пятью способами: а) эвапоритовым процессом, когда садка $CaCO_3$ поднимает отношение Mg/Ca в остаточном растворе. Поэтому в нормальных эвапоритовых колонках хомогенные известняки сменяются хомогенными доломитами [324]; б) специфическими углемагниевыми водами в таких озерах, как Балхаш [324]; в) выведением из раствора Ca в условиях усиленной генерации CO_2 в осадке [509] (или поступления ее в осадок извне [480]); г) поступлением в поровые воды Mg при разложении хлорофилла ОВ и при растворении магниезальных карбонатных скелетов и секретий [446]; д) поступлением в поровый раствор Mg при десорбции его из опалов [451].

Очевидно, что варианты в, г и д имеют прямое отношение к диагенезу углеродистых осадков. Ф. Липпман [509, р. 195] полагает, что реакция известковых осадков с магнийсодержащими растворами есть единственный путь, ведущий к формированию ощутимых количеств доломита. Однако реагирующие растворы должны быть практически освобождены от растворенного кальция. Этот ион может быть удален из раствора при садке карбоната. В этом случае растворенный карбонат-ион должен быть добавлен в стехиометрическом избытке по отношению к кальцию в морскую воду. Эквивалентные количества CO_3 и Mg расходуются затем на доломитизацию уже имеющегося карбонатного осадка:



В свете изобилия Mg в морской воде вопрос о том, получится известковый осадок в форме известняка или доломита, определяется главным образом наличием CO_3^{2-} или вообще — щелочным

резервом. В континентальных и прибрежных обстановках щелочные воды, непосредственно связанные в своем происхождении с изменением силикатов, могут давать ту щелочность, которая необходима для доломитизации. Другой источник щелочности — бактериальная редукция сульфатов. Последняя идет при окислении ОВ, поэтому доломиты, возникшие за счет щелочности, генерированной таким образом, могут быть названы «органическими» в отличие от «неорганических», возникших за счет щелочности неорганического происхождения, например при распаде силикатов.

Как видим, искусственно разделенные нами факторы доломитообразования (магнезиальность раствора и его щелочность) Ф. Липман рассматривает как взаимосвязанные.

Рассмотрим теперь, насколько весомой может оказаться добавка биогенного Mg из ОВ. Возьмем очень высокую биомассу водорослей (30 кг/м^2) и переведем всю ее в осадок без потерь. Примем содержание Mg в хлорофилле 0.33 % [249, с. 35], а содержание хлорофилла в водорослях — 1 %. При плотности водорослей, такой же, как и воды, в которой они обитают, для простоты 1 г/см^3 , масса водорослей на площадке 1 м^2 распределится слоем около 3 см толщиной. Это — условный слой органогенного осадка с нулевой пористостью. Для получения осадка с пористостью хотя бы 50 % к этому слою нужно добавить такой же слой морской воды, содержащей 1.27 г/кг Mg — всего 38 г. Водоросли добавляют в воду около 1 г Mg , т. е. в относительном выражении — приблизительно 2—3 % к исходному содержанию. Представляется сомнительным, чтобы такая небольшая добавка оказала влияние на доломитообразование. Что же касается «магниевой функции» известковывающих *Rhodophyta*, *Echinodermata*, *Foraminifera*, то это к нашей теме отношения не имеет, ибо никакой особой приуроченности высокомагневых организмов к углеродистым осадкам нет.

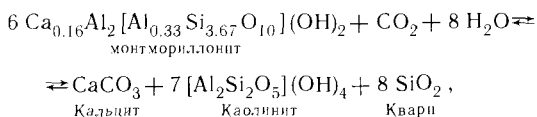
Более реальным источником магния неожиданно оказываются опалы; с этим нужно считаться, так как многие черные сланцы — кремнистые, в которых кремнезем первоначально был в форме биогенного опала. Оказывается, что опалы из современных кремнистых илов содержат до 0.74 % MgO, из которых 0.60 % (или $4/5$ от исходного) переходит в уксусно-кислую вытяжку [451]. Поэтому предполагают, что при трансформации опала в осадке этот магний мог бы десорбироваться и пойти на построение аутигенных минералов, в числе которых называют и доломит. Действительно, при тех же условиях расчета, что и выше, т. е. при объемных отношениях опал:вода = 1:1 и удельном весе опала 2.5 г/см^3 , добавка Mg в воду оказывается огромной — в 7 раз превышающей фоновое содержание. Однако для корректного расчета нужно учесть и десорбируемый из опала кальций! При содержании CaO в опале 1.14 % и при 100 %-ном его выщелачивании [451] мы получили бы в иловой воде отношение Mg/Ca, равное 1.66, т. е. даже ниже, чем в морской воде. Поэтому и этот путь диагенетической доломитизации представляется сомнительным.

Низкомолекулярные растворимые ОВ, по экспериментальным данным, способствуют доломитообразованию [446]. Если на раствор, содержащий в 1 л MgCl_2 , CaCl_2 и NaCl в количествах 15, 15 и 5 г, воздействовать насыщенным раствором K_2CO_3 , то получается высокомагнезиальный осадок с примесью протодолomite, но устойчивой садки протодолomite удалось достичь только при добавлении в раствор мочевины [103]. Поэтому можно по аналогии считать, что иловые воды углеродистого осадка, обогащенные растворимым ОВ, могли осаждать доломит, хотя механизм этого не ясен. Считают, что нечто подобное происходит и при современном доломитообразовании в австралийской лагуне Куронг, где формирование доломита проходит стадию «тонкого, минералогически неупорядоченного магнезиально-карбонатного осадка в присутствии органического вещества» [249, с. 34].

Можно думать, что присутствие растворимого ОВ, в особенности азотистого, способно оказывать двоякое действие: а) ингибировать рост конкурирующих Са-карбонатов, что имеет экспериментальные подтверждения [563]; правда, нужно еще доказать, что сорбция органических молекул на доломите идет хуже, чем на арагоните и других Са-фазах; б) поднимать рН среды (что благоприятно для доломитообразования) путем добавления в щелочной резерв еще и аммиачной щелочности.

Уменьшение содержания сульфата. Если сульфат в самом деле ингибирует рост доломита, как это утверждают [492], то редукция сульфата в диагенезе, конечно, должна способствовать доломитообразованию. Однако заметим, что образование эвапоритовых доломитов идет не при пониженном, а, напротив, при сильно повышенном содержании сульфата.

Повышение щелочного резерва за счет усиленного поступления в воду CO_2 . Видимо, это условие — главнейшее в механизме диагенетического доломитообразования. Как известно, Н. М. Страхов еще в 1950-х годах рассматривал повышение щелочного резерва как главное условие садки доломитов. Контроль доломитообразования парциальным давлением CO_2 имеет достаточно солидное термодинамическое обоснование. Как видно из примерной записи силикатно-карбонатного равновесия, предложенной Х. Холландом [279]:



увеличение в системе pCO_2 сдвинет реакцию вправо, в сторону накопления карбоната. «При постепенном возрастании скорости поступления CO_2 прогрессивно увеличивающаяся часть Ca^{2+} , освобожденного при выветривании, покидает океан в составе CaCO_3 . Если скорость поступления CO_2 превышает скорость выщелачивания Ca^{2+} при выветривании, Mg^{2+} также выносятся из

океана в составе карбонатной фазы» [279, с. 559]. Расчеты Холланда показывают, что уже при $p\text{CO}_2 > 5 \cdot 10^{-4}$ атм связывание CO_2 в доломит резко возрастает.

ДИАГЕНЕТИЧЕСКОЕ СУЛЬФИДООБРАЗОВАНИЕ. ОСЕРНЕНИЕ ОВ. НАКОПЛЕНИЕ БАРИЯ

Образование восстановленной серы в диагенезе углеродистых осадков вследствие обилия ОВ может быть настолько мощным, что оказывается соизмеримым по масштабам с процессами гидротермального рудогенеза. С этим процессом связаны многие важнейшие минералогические и геохимические особенности черных сланцев.

Масштабы сульфидообразования. Накопление халькофилов. Пирит настолько характерен для черных сланцев, что фигурирует даже в определении этих пород, например у Ф. Петтиджона [536] или Ч. Куртиса [444]. При полном окислении ОВ в процессе сульфат-редукции на 1 г $\text{C}_{\text{орг}}$ теоретически получается 1.3 г серы. Значит, если имелся высокоуглеродистый осадок с начальным содержанием $\text{C}_{\text{орг}}$ 20 %, то при расходе 1/2 $\text{C}_{\text{орг}}$ в диагенезе могло получиться свыше 13 % «биогенной» серы или около 22 % пирита! Это уже богатая сульфидная руда. В современных осадках такие концентрации пирита наблюдали только в некоторых озерах — там, где нет ограничений на количества железа [140]. Ограничения на биогенное рудообразование задаются как минимум четырьмя факторами: а) интенсивностью процесса сульфат-редукции, которая линейно зависит от скорости седиментации [67, с. 24—26]; б) составом ОВ, который в свою очередь зависит от глубины бассейна — от расстояния, которое должен пройти детрит через толщу воды до дна; в) типом диагенеза, который для протекания интенсивной сульфат-редукции непременно должен быть, как показал И. И. Волков, аэробно-анаэробным [67]; напротив, попадание ОВ в бескислородную среду приводит к полному или частичному прекращению сульфат-редукции; г) ресурсом реакционно-способного железа в осадке, способного связать сульфид-ион в нерастворимый сульфид железа. Если принять для оптимального значения этих факторов равную вероятность, то (при независимости факторов), по правилу умножения вероятностей, одновременный оптимум всех факторов должен реализоваться не часто. Например, если эта вероятность равна 0.5, то общая вероятность равна лишь $0.5 \cdot 0.5 \cdot 0.5 \cdot 0.5 = 0.0625$, т. е. около 6 %.

Эти простейшие соображения заставляют проявлять осторожность при интерпретации сульфидного рудообразования как биогенного процесса; такие попытки предпринимались, в частности, П. Трудингером и др. [575]. Единственным надежным способом диагностики биогенной природы сульфидных руд является изотопный состав серы. С его помощью удалось доказать, что сульфиды в черных сланцах, медноколчеданные и полиметаллические руды

на древних месторождениях Оутокумпу и Виханти имеют разный генезис. Если первые, судя по обогащенности серы изотопом ^{32}S , можно считать продуктами сульфат-редукции, то вторые безусловно являются эндогенными. «Это, в частности, опровергает предположение о сульфидно-графитовых сланцах как возможном источнике серы этих колчеданных залежей» [104, с. 191]. Напротив, широкие вариации величины $\delta^{34}\text{S}$, от $+17.1$ до -22.2 ‰, колчеданно-полиметаллических руд в черных сланцах шунтарской свиты рифея на Енисейском кряже [12, с. 171] явно указывают на биогенную серу. Не вызывает сомнения и генезис сульфидов в немецких Купфершифер [104, с. 230], где значения $\delta^{34}\text{S}$ варьируют в пределах от -30 до -35 ‰ (в пиритах от -32 до -45 ‰!), что указывает на исключительно благоприятные условия для протекания сульфат-редукции: медленный процесс в открытой системе. Действительно, столь сильное фракционирование изотопов в настоящее время наблюдается только в осадках океанов, с их низкой скоростью седиментации и вялой сульфат-редукцией [67, с. 196].

Вопросы накопления в черных сланцах элементов-примесей — предмет специального рассмотрения. Здесь мы лишь коснемся (в связи с вопросом о сульфат-редукции) механизма накопления элементов-халькофилов Hg, Mo, Ag, Pb, Zn, Cd, Cu, As, Sb, Ni, Co и некоторых др.

Если концентрация названных элементов в иловых водах достаточно высока для того, чтобы превысить произведения растворимости их сульфидов, то они, как в Купфершифер, дадут самостоятельные сульфиды. Наряду с пиритом наиболее вероятны в черных сланцах самостоятельные сульфидные фазы Ag, Mo и Zn. Это объясняется просто высоким кларком этих элементов в морской воде [426]. Но чаще всего вследствие низких концентраций металлов вместо прямого осаждения должны идти два других процесса: а) сосаждение халькофилов с FeS или с FeS₂, когда элемент либо входит в сульфид железа изоморфно, либо образует субмикроскопические гетероструктурные эпитактические сростания с ним [241]; б) сорбция халькофилов на несульфидных фазах — на ОВ или глинистом веществе. Последний процесс особенно важен тем, что обеспечивает фиксацию в осадке и восстановленных форм элементов — нехалькофилов.

Прямые измерения содержания U в иловых водах Черного моря показали, что они повышены в местах активной сульфат-редукции, где иловые воды имеют повышенные щелочной резерв, Eh и pH. Там же, где сульфат-редукция ослабевает, содержания U снижаются вследствие сорбции его на твердых фазах осадка [138]. Между тем уже давно экспериментально установлено, что на ОВ или фосфате сорбируется только форма U^{3+} . Более того, в тонких экспериментах показана возможность сорбции U^{4+} даже на поверхности раздела газовых пузырьков H₂S с осадком сульфида Fe! Это объяснило загадочную ассоциацию U с пиритом в отсутствие ОВ или других сорбентов [175].

Таким образом, необходимым предварительным условием фиксации в осадке U (а также V, Mo и некоторых других элементов с переменной валентностью) является предварительное восстановление их, а это обеспечивается низким Eh в очагах сульфат-редукции.

Изложенное показывает, что С. Г. Неручев несомненно заблуждается, утверждая, что «осаждение урана из придонных вод в виде четырехвалентной формы вообще невозможно» [227, с. 74]. Нет, возможно. Только это не прямое осаждение, а сорбция. Процессы химического осаждения, маловероятные вследствие убогих концентраций металлов в природных водах, на самом деле как бы стоят за скобками процессов сорбции. Можно утверждать, что при прочих равных условиях сорбция металлов на природных сорбентах наиболее эффективна при таких параметрах среды (pH, Eh), которые оптимальны для образования труднорастворимых соединений данных металлов. И действительно, в анализе уже давно известно, что сорбция микрокомпонента из раствора лучше всего идет в области pH, оптимального для садки гидроокиси данного микрокомпонента [380, с. 91].

Осернение органического вещества черных сланцев. Если воспользоваться подсчетами И. И. Волкова и А. Г. Розанова [31], то массы биогенной серы $S_{орг}$ и пиритной серы $S_{пир}$ в осадках шельфа Мирового океана относятся как 1 : 57.6 (соответственно 1.5 и 77.7 млн. т в год). Однако в черных сланцах это соотношение часто бывает гораздо более высоким и содержания $S_{орг}$ в ОВ доходят до 10 %. По-видимому, впервые эффект сильного осернения ОВ черных сланцев наблюдался в доманике [105]; в дальнейшем это явление отмечалось Г. М. Парпаровой [246], А. Э. Конторовичем [170] и С. Г. Неручевым [227].

Наблюдения над современными осадками показали, что осернение ОВ производится не столько сульфид-ионом S^{2-} , сколько элементарной серой S^0 [67, с. 109]. Но такая сера образуется в процессе возвратного окисления бактериального H_2S в подповерхностных слоях осадков, т. е. в зоне, по И. И. Волкову, *аэробно-анаэробного диагенеза*: «Первые порции H_2S , выделяющиеся в такую среду, практически нацело окисляются до элементарной серы и затем до сульфатов. В зависимости от условий сульфиды железа в этих осадках либо не успевают образовываться, либо неустойчивы и тоже окисляются» [67, с. 116].

Такую $S_{орг}$ И. И. Волков называет органической серой первой генерации. Вторая генерация $S_{орг}$ по массе сильно уступает первой и может образовываться только в строго анаэробной обстановке и, при наличии свободного H_2S , в иловой воде. Она образуется при осернении ОВ сероводородом или сульфид-ионом; предполагается, что по изотопному составу она должна быть тяжелее первой генерации $S_{орг}$ [67, с. 117]. Эти наблюдения ясно подсказывают, что одним из лимитирующих факторов накопления $S_{орг}$ в черных сланцах было содержание железа, что прекрасно видно на примере того же доманика [105, с. 63].

Концентрация бария. Аномальные содержания Ва ($>0.1\%$) отмечаются во многих черных сланцах: от древнейших, представляющих ныне метаморфические породы с графитом, до современных осадков морей и океанов. Если для ясности ограничиться только фанерозойскими отложениями, то аномальные содержания Ва известны в рифейских сланцах Центральных Кызылкумов [36, 297], в союзенской свите рифея Малого Хингана и в рифейских толщах Енисейского кряжа [150], в рифей-вендских (?) сланцах Малых Карпат [429], в ванадиеносных сланцах $\text{Є}_1\text{—O}_1$ Средней Азии и Казахстана [9—11, 263, 269, 360], в куонамской свите $\text{Є}_1\text{—Є}_2$ Сибирской платформы [22], в квасцовых сланцах $\text{Є}_2\text{—Є}_3$ и в дикионемовых сланцах O_1 Норвегии [414, 415], во многих других граптолитовых сланцах O—S , например в тяньшаньских, канадских [447], чехословацких, на западе США [582], в сланцах Атланта штатов Теннесси и Вирджиния [431]. Выше в стратиграфической колонке стратисферы мы встречаем аномальные концентрации Ва в черносланцевых толщах $\text{D}_3\text{—C}_2$ на Пай-Хое и Северном Урале [388, 389, 392], в пермских Купфершифер ФРГ [54], в нижнемеловых черных сланцах Атлантики, в баженовской свите $\text{J}_3\text{—K}_1$ Западной Сибири [118, 185, 346, 377], в одновозрастных горючих сланцах Тимано-Печорской области (наши данные), в менилитовых сланцах Карпат, в горючих сланцах Болтышского и Байсунского месторождений [358], в сапропелитовых илах Средиземноморья [572], на периферии стагнированных впадин Балтики [33—35, 134].

Обычный уровень аномальных содержаний Ва — это $0.1\text{—}0.3\%$, но в дикионемовых сланцах O_1 Норвегии ($\text{C}_{\text{орг}} 8.4\%$) содержание Ва доходит до 1.1% [414], а в залегающих выше дидимограптусовых сланцах аренига — до 7.45% [415], в граптолитовых сланцах Северных Кордильер до 1.2% [447], в ванадиеносных сланцах Каратау до 1.8% [9].

Первое, что напрашивается для объяснения концентраций Ва, это накопление его живым веществом.¹ Однако кларки Ва в биосфере не так уж высоки [250, 251]:

Живое вещество в целом (на живой вес)	$3 \cdot 10^{-3}\%$
Водоросли (на сухой вес)	10^{-3}
Планктон (на сухой вес)	10^{-3}

Не слишком высоки и средние содержания Ва в углях: $0.012\text{—}0.013\%$ [387, с. 31]. Правда, иногда Ва может сильно накапливаться в ОБ углей в форме гуматов, но неизвестна роль таких соединений и в аквагенном ОБ; скорее всего она невелика. В 1920-х годах Я. В. Самойлов придавал исключительное значение обнаруженным незадолго до того концентрациям BaSO_4 в некоторых

¹ Конечно, среди перечня аномалий Ва могут встретиться и накопления вулканогенной природы; например, к такому типу относят баритовые конкреции в сланцах Атланта [431]. Однако «отсеять» такие объекты весьма трудно.

тропических фораминиферах [299]. Однако предполагаемая «барьерная функция» фораминифер не оставила заметных следов в карбонатных породах [382, с. 233], а вклад фораминифер в вещество черных сланцев во всяком случае невелик. Итак, *концентрационная функция живого вещества* [57, с. 206], по-видимому, недостаточна для объяснения накопления Ва в черных сланцах. *Барьерная функция ОВ*, т. е. связывание Ва мертвым ОВ, вероятно, также недостаточна. Исследуем *средообразующую функцию ОВ*.

Известно, что концентрация Ва в морской воде (~ 20 мкг/л) недостаточна для осаждения его в виде сульфата. Однако степень недонасыщенности морской воды барьером сравнительно небольшая. Исходя из $PR_{BaSO_4} = 1.1 \cdot 10^{-10}$, рассчитаем активную концентрацию $[Ba^{2+}]$ в равновесии с осадком $BaSO_4$ в морской воде. Общая концентрация сульфата $[SO_4^{2-}]$ в морской воде составляет $28 \cdot 10^{-3}$ М. Однако коэффициент активности сульфата всего 0.12 [82, с. 97], что дает $3.36 \cdot 10^{-3}$ М. Тогда активность $[Ba^{2+}]$ составит $1.1 \cdot 10^{-10} : 3.36 \cdot 10^{-3} = 0.33 \cdot 10^{-7}$ М, или ~ 4.5 мкг/л, а концентрация ~ 45 мкг/л при коэффициенте активности ~ 0.1 . Действительная концентрация Ва в морской воде равна приблизительно 20 мкг/л. Итак, недонасыщение морской воды барьером по отношению к $BaSO_4$ всего лишь двукратное. Достаточно поднять вдвое концентрации либо Ва, либо сульфат-иона, чтобы появилась твердая фаза $BaSO_4$. Согласно соображениям Т. Чау и Э. Голдберга [433], приближение к PR_{BaSO_4} возможно с обеих сторон — и со стороны Ва (который высвобождается при распаде органического детрита), и со стороны сульфата (который тоже образуется при окислении $S_{орг}$ детрита). Поэтому, разбирая причину накопления Ва в пелагических осадках океана, они допустили, что в толще воды могут образоваться частицы $BaSO_4$ и затем транспортироваться до дна. Совсем недавно это предположение было подтверждено: во взвеси океанов были обнаружены мельчайшие частицы $BaSO_4$ размером всего около 1 мкм [449].

Хотя пелагические осадки океанов с их ничтожными содержаниями $S_{орг}$ — явно неподходящая модель для черных сланцев, идея Чау и Голдберга, по-видимому, вполне пригодна для истолкования возникновения $BaSO_4$ в *диагенезе* углеродистых илов. Мы уже видели, что в углеродистых илах идут мощные процессы редукции сульфата с выделением значительных количеств H_2S . Однако в верхних слоях восстановленных осадков значительная часть восстановленной серы рециклизуется — вновь окисляется тионовыми или серными бактериями до сульфата. Вследствие этого в самом верху зоны восстановленных осадков возникает так называемый *динамический максимум сульфата* в иловых водах, в котором концентрации сульфата могут быть даже большими, чем в наддонной воде (до 1000 мг/л и даже несколько выше). Согласно И. И. Волкову [67, с. 58], «природа динамического максимума в толще восстановленных осадков объясняется окислением

только свободного сероводорода, поступающего сюда в результате диффузионного перераспределения снизу из подстилающих осадков». Из материалов, приведенных И. И. Волковым, видно, что динамический максимум сульфатов возникает далеко не во всех колонках осадков. Возвратное окисление H_2S возможно лишь при условии проникновения «до горизонта динамического максимума сульфатов в иловой воде хотя бы микроколичеств кислорода из наддонной воды» [67, с. 58].

Итак, мы предполагаем, что поступление в иловую воду Ва из детрита, из карбонатов, при кислотном выщелачивании поглощенного комплекса глин и т. д., вкупе с повышением концентрации SO_4^{2-} в слое динамического максимума, могло создавать активные концентрации $[Ba^{2+}]$ и $[SO_4^{2-}]$, которые были достаточны для превышения PR_{BaSO_4} . Стоило лишь в одной точке илов начать садку $BaSO_4$, как она поддерживалась диффузией сюда Ba^{2+} из других мест осадка и из наддонной воды. Можно думать, что слой осадка с динамическим максимумом сульфата служил как бы насосом, перекачивающим Ва из соседних слоев осадков. Чем мощнее была сульфат-редукция и чем дольше удерживался на одном месте слой с сульфатным максимумом (последнее зависело от скорости седиментации), тем более интенсивным могло быть накопление в осадке бария. Эти соображения как будто подтверждаются данными о распределении барита в осадках Балтики [34, с. 93].

Возможен еще один механизм баритообразования, предложенный П. Антуном [404] — перерыв в седиментации, вызывающий окисление восстановленных осадков с обильным пиритом. Это должно было резко поднимать концентрации сульфата в поровых водах и вызывать садку барита. Следовательно, концентрации бария должны быть особенно типичны для таких черных сланцев, в которых есть свидетельства частых перерывов: неровная поверхность наслаения, изменение окраски, текстуры биотурбации, прослой костных брекчий, другие признаки шлихования осадка и пр.

Перекрытие баритоносного слоя новым слоем восстановленного осадка должно приводить к растворению барита и вхождению освобожденного Ва в состав аутигенных силикатов. Это описано в нижнеордовикских черных сланцах Норвегии. Здесь в породах, содержащих от 1.9 до 7.4 % ВаО, обнаружены псевдоморфозы по бариту, образованные агрегатом гиалофана (~ 30 мол. % $Ba_2Al_2Si_2O_8$), пирита, кальцита и кварца. Допускается также присутствие бариевых иллитов в углеродистом глинистом матриксе [415].

СВИДЕТЕЛЬСТВА ЗАТОРМОЖЕННОГО ДИАГЕНЕЗА

Все приведенные выше материалы давали свидетельства мощных (в количественном выражении) процессов диагенеза углеродистых осадков. Вместе с тем в составе органического и минерального вещества черных сланцев мы находим следы заторможенного или незавершенного диагенеза.

Диагенетические потери ОВ. Последние исследования микробиологов зародили сомнения в правильности расчетов потерь ОВ в анаэробном диагенезе. Известно, что исходная величина C_d (содержание $C_{орг}$ в осадке на конец анаэробного диагенеза [245, с. 61]) рассчитывается по формуле Страхова—Успенского: $C_d = 0.75 \cdot \Sigma H_2S + 0.05Fe^{2+} + 0.109Mn^{2+}$. Однако прямые измерения величины ΣH_2S в современных осадках с помощью радиоизотопов ^{35}S и ^{14}C [27, 187] показали, что расход $C_{орг}$, вычисляемый по уравнению $2C + SO_4 \rightarrow S^{2+} + 2CO_2$, намного больше: 90 % против ~20 %, как это обычно считается. Такое расхождение объясняют тем, что всего 10—20 % метаболического H_2S фиксируется в осадке в виде пирита, магнитных сульфидов и других серосодержащих соединений. Остальной H_2S рециклизуется в осадке или уходит в наддонную воду. В итоге заключили, что «в осадках захороняется примерно 1/10 часть $C_{орг}$, участвовавшего в процессе диагенеза» [187, с. 219]. Эти новые представления требуют еще дополнительных доказательств; однако в аспекте нашей темы это не особенно важно. В любом случае расход ОВ в диагенезе углеродистых осадков, согласно Г. М. Парпаровой [245], был относительно ниже, чем в диагенезе нормальных осадков. Не последнюю роль здесь играли эвксинные обстановки накопления многих черных сланцев.

Другим следствием доминанции анаэробного процесса является лучшая сохранность в осадках производных хлорофилла, и в частности, ванадил-порфиринов. По данным М. М. Колгановой и А. Э. Конторовича [172, с. 45—46], в центральной части огромной площади развития баженовской свиты хлороформенный битумоид содержит более 500 мг / 100 г ванадиевых порфиринов. За этой цифрой скрыты и такие экстремальные содержания, как 1000—2000 мг / 100 г, т. е. 1—2 %! Соответственно эта зона является и зоной накопления ванадия — более 10 мг / 100 г битумоида. Важно, что отложения более древние и более молодые, чем баженовские (равно как и разновозрастные, но не черносланцевые), ничего подобного не показывают: содержание V-порфиринов в них ниже на один-два порядка [74, с. 244].

Реликтовые аномалии стронция и реликтовые минералы. Изучение геохимии Sr в карбонатных породах привело к открытию своеобразных аномалий: накопление Sr неизменно показывали тонкие прослои известняков в глинах или мергелях. Глобальный характер таких аномалий, независимость их от возраста, геоструктурной и фациальной принадлежности толщ привели к выводу, что все они однотипны и обусловлены протеканием диагенеза в «закрытой системе». «Эффект „закрытой системы“ заключается в том, что на ранней стадии диагенетической литификации, когда еще не завершилась трансформация метастабильных карбонатов, процесс диагенеза сильно затормаживается путем ограничения фильтрации или диффузии. Поровый флюид запечатывается в карбонатном пласте, что прекращает (или резко снижает) процессы массообмена с наддонной водой. В такой системе созда-

ются благоприятные условия для длительного сохранения в породе метастабильных фаз, богатых Sr. Если в дальнейшем арагонит все же трансформируется в кальцит, то сброшенный Sr не покидает пределов пласта и наследуется в форме собственных минералов — стронциевого кальцита, целестина или стронцианита» [391, с. 127—128]. Такие, обусловленные заторможенным диагенезом, аномалии Sr были названы *реликтовыми*. В числе толщ с реликтовыми аномалиями Sr, в частности с арагонитом, есть и немало черносланцевых. Назывались вельдские (J_3/K_1) слои ФРГ, юрские сланцы Венгрии, депрессионные толщи C_1^1 в Оренбургской области и на Печорском Урале [391, с. 98—103]. Число этих примеров можно увеличить. В отложениях ииниканской свиты кембрия на востоке Алданского щита (аналог куонамской) среди «битуминозных мергелей» описаны линзы битуминозных известняков размером $0.5 \times 0.2 \times 30$ м, в которых иногда присутствуют агрегаты шестоватых кристаллов светло-коричневого арагонита [226, с. 88]. Из данных И. Вайцера [579] по 10 образцам известняков и глинистых известняков в посидониевых сланцах J_1 юга ФРГ видно, что в трех из них аномальны содержания Sr (930—2190 г/т), а в пяти — Mn (1120—1920 г/т). Первое указывает на закрытую систему карбонатного диагенеза, а второе — на эксинную обстановку седиментации [382, с. 250].

Индикаторами «закрытой системы» могут служить и другие признаки — как литологические, так и геохимические [391, с. 117—124].

В кремнистых породах фосфатоносной чулактауской свиты Каратау, несмотря на их кембрийский возраст и широко проявленные наложенные процессы (многочисленные прожилки метаморфогенного кварца), имеются включения опала в участках пород (фтанитов), сложенных агрегативно преломляющим халцедоном. Опал обособляется в форме овальных выделений, отличающихся от окружающего халцедона более темной буровато-желтой окраской (вследствие большого количества пелитоморфных примесей и ОВ), низким показателем преломления и изотропностью [73, с. 55]. Эти данные представляют исключительный интерес как доказательство возможности длительного сохранения метастабильных фаз в условиях экранирования их сингенетичным ОВ.

Для пермской фосфоритоносной формации Фосфория на западе США, несмотря на высокие содержания в ней ОВ, пирит мало характерен, так что Р. Гулбрандсен [475] дает серу в силикатных анализах в форме SO_3 . Правда, отчасти это все же продукт окисления дисперсного пирита, но в основном принимают, что сера входит в состав фосфатного вещества в форме SO_4^{2-} . Исключением является черносланцевый «ванадиеносный горизонт» свиты Мид Пик, где много серы именно в пиритной форме. Однако было замечено, что при солянокислой обработке этих пород выделялся H_2S . Это означает либо реакцию HCl с $S_{орг}$ в составе ОВ, либо присутствие растворимых в HCl сульфидов типа гидротроилита или пирротина. Если последнее верно, то присутствие метаста-

бильных в диагенезе сульфидов железа в пермских отложениях указывает на незавершенный диагенез, когда превращения в ряду $\text{FeS} \cdot n\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}_{1-x}\text{S} \rightarrow \text{FeS}_2$ не доходят до конца вследствие ограниченного ресурса серы [391, с. 120].

Неравновесные полиминеральные ассоциации. Кроме наличия реликтовых метастабильных минералов — прямых улик незавершенного диагенеза, характерной особенностью диагенетических минералов многих черных сланцев является большое количество минеральных фаз. Примером могут служить карбонатные конкреции из черных сланцев падейской свиты D₂ на Пай-Хое. В составе этих конкреций обнаруживается до 7—9 минеральных фаз, например кварц, халцедон, пирит, анкерит, кальцит, шамозит, плагиоклаз, иногда витерит (?); из них только плагиоклаз и кварц могут считаться седиментогенными, прочие несомненно диагенетические. Эта удивительная многофазность аутигенных образований наблюдается и в современных углеродистых осадках; все они, как по цепочке, связаны с исходным процессом сульфат-редукции (с образованием пирита). В колонках сильно восстановленных илов Перуанского профиля А. Ю. Леин обнаружила четыре сосуществующих карбонатных фазы: обычный низкомagneзиальный кальцит, кальциевый доломит, или протодоломит, высокомagneзиальный кальцит, арагонит, а в осадках глубоководного желоба — еще одну, с удельным весом более 3.3, предположительно родохрозитовую. Такая многофазность даже использовалась ею как диагностический признак: «присутствие нескольких твердых минеральных фаз в составе тонкодисперсного карбоната по сравнению с однофазовым минеральным составом раковинного карбоната позволяет уверенно идентифицировать тонкодисперсный карбонатный материал изученных восстановленных илов как новообразованное соединение, формирующееся при анаэробном диагенезе осадков» [87, с. 22]. В этих же осадках отмечались также аутигенные фосфаты и глаукониты.

Частным, но важным случаем являются углеродистые осадки впадин Балтики, в которых происходит периодическая стагнация, длящаяся несколько лет. В период стагнации в бескислородных природных водах повышается содержание SiO_2 , Р и Мп, что создает предпосылки аутигенного минералообразования в осадках. Как известно, в этих осадках обнаружены очень сложные по составу (явно «неуравновешенные») Са-Mg-Fe-Мп карбонаты, а также барит [35, 204].

Особенностью диагенеза углеродистых осадков является формирование *аутигенных фосфатов*. По данным О. В. Шишкиной и др. [369], мощные процессы сульфат-редукции в углеродистых осадках приводят к глубокой метаморфизации иловых вод, которые становятся бессульфатными, хлоридно-щелочными, богатыми J, As и NH_3 , очень похожими на пластовые воды континентов. В таких водах накапливаются Р и F, которые периодически уходят в осадок в виде фосфатных микрожелваков, в дальнейшем превращающихся в фосфатные конкреции. Эти результаты

делают понятной частую ассоциацию фосфатов с черными сланцами [125, 126], хотя, по-видимому, прав А. И. Конюхов [269], указывающий на вынос фосфатов из области накопления углеродистых илов и осаждение их поблизости, в соседней зоне шельфа. Механизм фосфатообразования в диагенезе углеродистых илов проясняют эксперименты Натана и Люка [525], показавшие, что критическим фактором садки фосфатов является насыщение раствора метаболической CO_2 ; это препятствует садке кальцита и удерживает отношение Ca/Mg на благоприятном уровне (~ 1.2). Становится понятным, отчего фосфориты часто содержат богатое липидами ОВ первично-бактериальной природы [538]. Так оно и должно быть, если Са-фосфат садится в период анаэробного диагенеза, когда биомасса бактерий соизмерима с биомассой исходного ОВ. Наконец, указание А. Ю. Леин на генетическую связь формирования аутигенных силикатов с процессом сульфат-редукции позволяет предположить, отчего в черных сланцах иногда встречаются необычные силикаты. Так, в польских медистых сланцах (аналогах германских цехштейновых Купфершифер) были найдены странные серициты, фенгиты, иллиты и даже полевые шпаты, содержащие заметные количества Cu , Pb , Ni и Co [498]. По нашему мнению, наиболее вероятной причиной этого было встраивание тяжелых металлов в решетку аутигенных силикатов, *in statu nascendi*.

МАРГАНЦЕВЫЕ КАРБОНАТЫ: ДИАГЕНЕЗ В СТАГНИРОВАННЫХ БАССЕЙНАХ

В 1968 г. при изучении кремнисто-глинисто-карбонатного разреза депрессионной черносланцевой толщи C_1^1 на р. Подчерем (правый приток Печоры) неожиданно были обнаружены геохимические аномалии Мп. Они могли показаться небольшими (0.1—0.5 %), если бы не контраст их с убогим геохимическим фоном Мп турнейских карбонатов на всем Печорском Урале — 0.003—0.004 % [382, с. 142]. В дальнейшем еще более резкие аномалии (до 2.14 % Мп) показали кремнистые известняки одновозрастной депрессионной толщи на р. Кожим. Довольно скоро стало ясным, что мы натолкнулись на *фациально-обусловленное* накопление Мп, по своему типу, очевидно, такое же, как во впадинах Балтийского моря [382, с. 250].

Обобщение материалов по геохимии черных сланцев мира подтверждает эту идею. Отбросим для ясности дорифейские черные сланцы, где накопления Мп могли сильно зависеть от вулканизма и низкого содержания кислорода в атмосфере, и ограничимся неогеем. Даже при этом ограничении мы отмечаем аномалии² Мп в среднерифейской тунгусикской серии Енисей-

² Аномальным содержанием будем считать содержание более 0.1 %. Приводимый Турекьяном и Ведеполем кларк Мп в карбонатных породах (0.11 %), по-видимому, завышен; более реалистичную оценку дает А. А. Беус [30, с. 19] — 0.04 %.

ского кряжа [269], в рифейской ондокской свите Байкало-Патомского региона [192, 270], в уникальных вендских фосфатоносных черных сланцах нагорья Сангилен в Туве [378], в рифейских сланцах Центральных Кызылкумов, в кварцевых сланцах Швеции [580] и Норвегии [414], в ванадиеносных сланцах $\text{Cr}_1\text{—O}_1$ Каратау и их стратиграфических аналогах в других регионах Средней Азии [9, 10, 269], в граптолитовых сланцах $\text{O}_2\text{—S}$ Южной Шотландии, в фаменских сланцах Чаттануга, США [508], в пермских Купфершифер ФРГ и Польши [477, 572], в триасовых горючих сланцах ФРГ, в нижнеюрских лосидониевых сланцах СЗ Швейцарии, в верхнеюрской баженовской свите Западной Сибири [347], в разновозрастных горючих сланцах Тимано-Печорского региона (наши данные), в сапропелевых слоях (голоцен) Черного моря [427, 455, 570], в современных осадках стагнированных впадин Балтики [33—35, 134, 328, 511].

Известно, что Мп является одним из «элементов жизни», так как в качестве компонента ферментов он участвует в важнейших окислительно-восстановительных реакциях. Поэтому в небольших количествах Мп присутствует во всех живых организмах. Тем не менее Мп совершенно не характерен для ОВ черных сланцев в отличие, например, от U, V, Mo, Re, Se и др. Дело в том, что Мп не образует с компонентами ОВ нерастворимых соединений. Именно поэтому он не накапливается и в углях, хотя вместе с Fe в виде растворимых гуматов является компонентом болотных вод. По этой причине кларки Мп в бурых и каменных углях даже ниже, чем в глинистых породах, не говоря уж о карбонатных [387, с. 193]:

Бурые угли	100±12 г/т
Каменные угли	95±16

Поэтому во всех случаях аномальных содержаний Мп в черных сланцах он присутствует исключительно в карбонатной форме. И лишь при метаморфизме возникают силикаты Мп: гранаты, эпидоты, амфиболы и др. [556].

Минеральные формы карбонатного Мп в черных сланцах пока еще плохо изучены. Но то, что уже известно, обнаруживает отмеченную выше особенность, свойственную диагенетическим карбонатам современных углеродистых осадков: многофазность и сложные изоморфные замещения [33, 87, 427, 455, 564]. Таковы, например, диагенетические карбонаты баженовской свиты J_3 Шамского района, где описан горизонт карбонатных конкреций мощностью 6—10 м, прослеженный в скважинах на сотни километров [347].

Устойчивая ассоциация не только аномальных содержаний, но и Мп руд с углеродистыми толщами (в особенности с докембрийскими) не осталась незамеченной. Она была предметом обстоятельного анализа Д. П. Сердюченко [556], а в последние годы рассматривалась в работах Е. М. Гурвич [109—111]. Д. П. Сердюченко объяснял такую ассоциацию с широких позиций, называя

чуть ли не все накопления Мп «биогеохимическими». Однако категорические высказывания Д. П. Сердюченко о том, что в мелководно-морских и лагунных обстановках «уже с раннего архея обитали бактерии, водоросли, простейшие животные», что «главным фактором образования широко распространенных на площади стратиформных концентраций марганца являются биогеохимические процессы», что «мириады специализированных Мп-окисляющих, Мп-редуцирующих и сульфат-редуцирующих микроорганизмов либо автотрофно, либо гетеротрофно продуцировали промышленные месторождения Мп», не сопровождаются доказательствами.

В действительности, накопления Мп отмечены отнюдь не во всех черных сланцах, а только в таких, где доказано или весьма вероятно образование углеродистых осадков в бескислородных (в том числе и сероводородных) водах. **Следовательно, концентрации Мп стоят с черными сланцами не в генетической, а в парагенетической связи: концентрация в воде Мп, а в осадке $C_{орг}$ — суть продукты эвксинизации бассейна.** Механизм накопления Мп в водах стагнированных бассейнов ясно виден на примерах Черного моря и впадин Балтики [382, 392]. Поверхностные аэрированные воды Черного моря содержат около 0.020 мг/л Мп, а более глубокие слои, охваченные сероводородным заражением, — до 0.500 мг/л! За период стагнации (7—8 тыс. лет) в водах Черного моря накопилось крупное «месторождение» растворенного Мп — около 100 млн. т [328, с. 68—84]. В поверхностных опресненных слоях Балтийского моря содержится 0.03—0.04 мг/л Мп, а в придонных частях впадин, заполненных более соленой североморской водой, его содержания доходят до 0.37 мг/л. Источником Мп в придонных водах являются иловые воды, где его концентрации достигают 20—30 мг/л. Замечательно при этом, что содержания Мп в нормально-аэрированных осадках бортов впадин несколько не превышают кларковых и для Ландсортской и Готландской впадин составляют всего 0.02—0.08 %. «Низкие концентрации марганца в окружающих Готландскую впадину осадках и резкое накопление его в осадках наиболее глубоких частей впадины позволяют предположить, что наиболее глубокая стагнированная часть впадины является своеобразной ловушкой для марганца. В эту ловушку в результате многократных циклов выхода в наддонную воду — осаждения на поверхности дна (циклов восстановления—окисления) — собирается марганец из осадков, прилегающих к впадине» [34, с. 149].

Итак, разница между Черным и Балтийским морями состоит в том, что в современном Черном море нет механизма выведения Мп в осадок (но был в сапропелевых слоях голоцена [427, 455. 570]), а в Балтийском таким механизмом, может быть, является периодическая (раз в 6—7 лет) аэрация впадин при сильных штормах, в результате чего содержания Мп в осадках доходят здесь до 6.54 % [134, с. 149].

Подчеркнем, что перевод Мп в осадок в периоды прекращения

стагнации — это всего лишь наше предположение. По мнению А. И. Блажчишина и Е. М. Емельянова, данный процесс происходит как раз в максимуме стагнации: «С наступлением периода стагнации наблюдается большой градиент концентраций Mn , CO_2 , H_2S , O_2 между иловой и придонной водой и разности потенциалов на границе вода—дно, что создает предпосылки для односторонней диффузии марганца из осадка в воду. При резко застойных условиях водной толщи концентрации компонентов выравниваются, диффузия их замедляется и **при некоторых во многом невыясненных условиях** (подчеркнуто нами, — Я. Ю., М. К.) часть Mn застревает в верхней пленке ила и выпадает в осадок в виде $MnCO_3$. Обязательным требованием, очевидно, является необходимость насыщенности иловой воды карбонатами» [35, с. 109—110]. Им вторит и Э. Зюсс, подтверждающий, что в кислородных водах биогенный CO_2 сдвигает карбонатное равновесие в сторону недонасыщения $CaCO_3$, а в бескислородных, наоборот, приводит к перенасыщению [410]. Происходит это, как он думает, в основном вследствие буферных свойств среды с H_2S и другими слабыми кислотами, а также возможного обмена с участием ионов H^+ [564]. Но если это все верно, то отчего в современных осадках Черного моря не происходит осаждения карбонатов Mn ?

Нам кажется, что существует некоторая связь появления марганцевых карбонатов с «диагенезом баженовского типа», когда карбоната относительно немного и его можно считать нацело биогенным—диагенетическим. Чтобы осели только карбонаты Mn , растворимость которых на два порядка меньше растворимости карбоната Ca , нужно, чтобы содержание карбонат-иона в системе было небольшим. В противном случае Mn «размажется» в больших массах кальциевых карбонатов и при ограниченном ресурсе Mn в водах — накопления его в осадках не получится.

Состав карбонатных фаз с Mn в осадках Балтийских впадин был впервые довольно обстоятельно изучен Ф. Манхаймом [511], в дальнейшем освещался Е. М. Емельяновым, А. И. Блажчишиным и многими другими исследователями [35, 134]. Так же как в углеродистых осадках океанов, здесь бросаются в глаза многофазность, присутствие метастабильных минералов, в том числе таких необычных, как алабандин MnS , сложный состав карбонатов. Например, в осадках Ландсортской впадины [564] в ассоциацию аутигенных минералов входят родохрозит с небольшими примесями Ca и Mg — $[Mn_{0.85}, Ca_{0.10}Mg_{0.05}]CO_3$, MnS , $Mn_3(PO_4)_2$, $FeCO_3$, аморфный FeS , сложный Fe - Ca фосфат состава $[Fe_{0.85}Ca_{0.14}](PO_4)_2$, а также аморфная SiO_2 , сульфаты бария и кальция. У А. И. Блажчишина [33] мы находим в дополнение к этому списку еще сложный Ca - Mg - Fe карбонат Mn состава $[Mn_{56.8}Ca_{25.5}Mg_{9.7}Fe_{3.0}]CO_3$, серию оксифосфатов Fe (синий β -керченит, светло-желтый изотропный минерал, бурый фосфористый лимонит, а также пирит, марказит, мельниковит, полугидрат $CaSO_4 \cdot 1/2H_2O$).

Аналогичным сложным парагенезисом аутигенных карбонатов характеризуются и древнечерноморские сапропелевые слои: магнезиальный кальцит, марганцевистый кальцит, марганосидерит, сидерит, анкерит, доломит — шесть сосуществующих карбонатных фаз! [427, 455]. По мнению Е. М. Гурвич [109, с. 82], такой состав карбонатов «несомненно обнаруживает большое сходство с составом карбонатов, типичных для . . . древних марганценосных формаций».

МОДЕЛЬ ЗАКРЫТОЙ СИСТЕМЫ. СВИДЕТЕЛЬСТВА МЕТАНОГЕНЕЗА

Представления о закрытой системе диагенеза допускают разные толкования. Такие эпитеты диагенеза, как «ослабленный», «заторможенный», «вялый», выразительны, но не отличаются точностью. Если следовать И. И. Волкову [67, с. 117], то в современных осадках могут быть по вертикали сверху вниз три зоны диагенеза: 1) аэробного, 2) аэробно-анаэробного, где в основном протекает сульфат-редукция, 3) анаэробного. Видимо, только зона анаэробного диагенеза (по И. И. Волкову) строго отвечает представлению о «закрытой системе» диагенеза. Для таких систем полезным оказывается термодинамическое моделирование — в частности, процесса сульфат-редукции.

Термодинамическое моделирование процесса сульфат-редукции не в состоянии отразить всю сложность природной системы, но оно пригодно для получения хотя бы качественных оценок основных параметров. При этом приходится очень сильно упрощать начальные условия: фиксировать одни факторы и вовсе исключать из рассмотрения другие. Л. Гарднер [464] построил модели сульфат-редукции в закрытой системе при начальных условиях, соответствующих крайнему морскому мелководью в субтропиках: $pH=8.15$, $T=25^\circ$, соленость $35\text{ }^0/_{00}$, состав ОВ соответствует углекислоте H_2CO_3 . Целью работы было моделирование процесса сульфат-редукции, протекающей в соленых маршах Атлантического побережья США (шт. Южная Каролина). Рассчитанные модели различаются исходными составами минерального осадка: 1) инертный минеральный компонент, 2) $CaCO_3$, 3) $CaCO_3+Fe_2O_3$ с образованием метастабильной фазы FeS и $CaCO_3+Fe_2O_3$ с образованием FeS_2 .

Во всех моделях сульфат-редукция сопровождалась асимптотическим убыванием pH , который приближался к 6.62 для первых двух случаев и к 6.92 — для третьего. В моделях 1 и 2 редукция сульфата сопровождается накоплением в системе HCO_3^- и HS^- ; при убывании pH ниже 6.62 становится возможным существование нейтральных H_2CO_3 и H_2S , так что дальнейшая редукция уже не изменяет достигнутого предельного значения pH . В моделях же с участием Fe_2O_3 концентрация сульфид-иона лимитирована образованием FeS или FeS_2 , поэтому балансировка заряда системы по

мере убывания SO_4^{2-} возможна только за счет увеличения HCO_3^- . Поэтому минимальное предельное значение pH оказывается более высоким. Итак, буферные свойства системы, т. е. способность ее противостоять понижению pH, нарастают в ряду: инертный компонент $\rightarrow \text{CaCO}_3 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3$.

Из моделей Л. Гарднера следует эволюция процесса сульфат-редукции в закрытой системе, имеющая три стадии.

На первой стадии происходит осаждение CaCO_3 и FeS (FeS_2); в течение этой стадии pH не опускается ниже 6.93, а S^{2-} (приводится величина pS , т. е. $-\log[\text{S}^{2-}]$) убывает от 11.5 до 12.5 в случае FeS и от 14.5 до 16.5 в случае FeS_2 . Так продолжается до тех пор, пока весь реакционно-способный Fe_2O_3 не превратится в сульфид. Если же Fe_2O_3 много, то ресурсов сульфата закрытой системы уже не хватает и для превращения всего Fe_2O_3 в сульфид требуется приток новых порций сульфата, т. е. частичное раскрытие системы.

На второй стадии, после израсходования Fe_2O_3 , вместо осаждения CaCO_3 начинается его растворение. Оно идет вплоть до значения pH 6.6.

На третьей стадии после растворения всего CaCO_3 система вырождается в систему с инертным компонентом. Величина pH удерживается на минимальной отметке 6.6, $[\text{S}^{2-}]$ убывает от 9.5 до 10.5, не появляясь и не исчезая минеральные фазы.

Какие «практические» следствия можно извлечь из моделей Л. Гарднера для истолкования процессов диагенеза углеродистых осадков?

Во-первых, получается, что в чистых карбонатных углеродистых илах сульфат-редукция ведет только к растворению карбонатов и не приводит к образованию аутигенных карбонатов. Напротив, в углеродистых илах, где есть терригенный (или вулканогенный) Fe_2O_3 , происходит новообразование аутигенных карбонатов, в частном случае — и конкреций. Значит, черносланцевые толщи с изобилием карбонатных конкреций (подобные, например, силурийской харотской свите Полярного Урала [384]) должны были содержать значительные количества Fe_2O_3 . Это не тривиальный вывод. Однако он корректен только в том случае, если карбонатные конкреции — диагенетические. Если же они более поздние, катагенетические, то этот вывод теряет силу.

Во-вторых, исчезновение карбонатов, как следует из теоретической схемы, может быть просто следствием далеко зашедшего процесса сульфат-редукции, т. е. возможно и в мелководном осадке. Значит, апелляция к глубине карбонатной компенсации, к которой нередко прибегают для истолкования отсутствия карбонатов в осадках, требует большей осторожности. Должны быть и другие, независимые свидетельства глубоководности, для того чтобы принять такую интерпретацию.

Метанообразование в современных осадках отмечено в морях Каспийском, Азовском, Красном, Южно-Китайском, в Тихом и Атлантическом океанах (бухта Сан-Диего, побережье Кубы, Юго-

Западной Африки, побережье Перу), в заливах Саанич и Скан (Канада), многих евтрофных озерах на континентах [74, 87, 152, 180, 526]. Все исследователи единодушны в том, что метан появляется только в зоне анаэробного диагенеза, а в колонках осадков генерируется в самой нижней их части, диффундируя вверх.

Согласно новейшим количественным оценкам, полученным с помощью микробиологических и радионуклидных методов [74], в верхнеголоценовых илах рифта Таджура в Аденском заливе ($C_{орг}$ 1—7 %) в анаэробном диагенезе потоки углерода распределены следующим образом (на сырой ил):

Сульфат-редукция	43800	мкг С · кг ⁻¹ · год ⁻¹
Метанообразование	207	»

Как видим, интенсивность сульфат-редукции более чем в 200 раз превышает интенсивность метанообразования. В последней же решительный перевес имеет использование в качестве субстрата конечного продукта деятельности первичных анаэробов (углекислоты), а не промежуточного (ацетата):

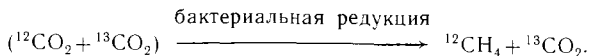


Причина такого распределения, очевидно, в том, что ацетат — лишь один из продуктов первичных анаэробов; его производится гораздо меньше, чем CO_2 . Кроме того, первая реакция гораздо выгоднее энергетически: величины $\Delta G'_0$ соответственно равны —32.4 и —7.4 ккал [143, с. 35]. Согласно Г. А. Заварзину, сульфат-редуценты и метаногены, образуя синтрофные сообщества, могут конкурировать в борьбе за общий субстрат, которым является водород, выделяемый при разложении ОВ первичными анаэробами. Однако «сульфатвосстанавливающие бактерии выигрывают конкуренцию за общий субстрат, потому что обладают большим сродством к H_2 . У исследованных видов рода *Desulfovibrio* концентрация водорода, при которой достигается половина скорости роста ($^{H_2} K_s$), составила от 1 до $3 \cdot 10^{-6}$ М, а у разных родов метанообразующих бактерий она была от 6 до $15 \cdot 10^{-6}$ М» [143, с. 95].

Но если условием процветания метаногенов является прекращение деятельности сульфат-редуцентов, то из этого следует, что для метаногенеза благоприятны только закрытые системы диагенеза, в которых сульфат-редукция прекратилась (или сильно ослабилась) вследствие прекращения поступления сульфата из наддонной воды.

Итак, если иметь свидетельства, что в углеродистых осадках генерировался метан, то этим доказывается пребывание осадка в закрытой системе диагенеза. Указанием на былой метаногенез является аномальный состав карбонатного углерода: либо очень тяжелый [152, с. 346], либо, наоборот, очень легкий.

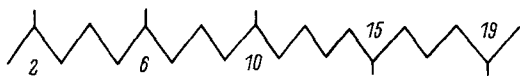
Поскольку биогенный метан обладает очень легким изотопным составом углерода, то оставшийся в системе CO_2 соответственно обогащается тяжелым изотопом ^{13}C по схеме



Затем такая изотопно-тяжелая CO_2 дает HCO_3^- и CO_3^{2-} , и в итоге образуется изотопно-тяжелый карбонат. Этот процесс воспроизведен и в экспериментах [42].

Известные нам изотопные свидетельства древнего метаногенеза в черносланцевых толщах ограничиваются всего тремя случаями, но в действительности их должно быть гораздо больше. Первый — это нахколит (NaHCO_3) в эоценовых горючих сланцах Грин-Ривер, СВ шт. Колорадо, США, в котором величина $\delta^{13}\text{C}$ составляет $+20\text{‰}$ [541]. Два других — доломиты из миоценовых силицитов свиты Монтерей (Калифорния) [522] и из пермских горючих сланцев Ирати (Бразилия) [466].

Недавно было обнаружено, что свидетельством бывшего метаногенеза в осадках может быть присутствие некоторых изопреноидов, содержащихся в липидах клеточных стенок метанообразующих бактерий. К числу таких изопреноидов относятся сквалан $\text{C}_{30}\text{H}_{62}$, ликопан $\text{C}_{40}\text{H}_{82}$ и в особенности 2, 6, 10, 15, 19-пентаметил-эйкосан $\text{C}_{25}\text{H}_{52}$:



Например, в углеродистых илах зал. Уолфиш (Юго-Западная Африка), где происходит образование метана, концентрация этого изопреноида рекордно высока и составляет 0.25 г/т сухого осадка. В более древних отложениях его количества, конечно, убывают (так как первичные компоненты биоллипидов подвергаются интенсивным превращениям в диа- и катагенезе). Но даже в нижнемеловых турбидитах Средиземноморья его удалось обнаружить в концентрации $4 \cdot 10^{-4}$ г/т и этим получить бесспорное доказательство бывшего метаногенеза в осадках. Дело в том, что этот изопреноид высокоспецифичен — он не встречается в липидах фито- и зоопланктона и присущ только бактериям-метаногенам [421].

ОСОБЕННОСТИ КАТАГЕНЕЗА ЧЕРНЫХ СЛАНЦЕВ

Под катагенезом чаще всего понимают *стадию литогенеза*, на которой происходят превращения органических и минеральных компонентов пород под влиянием растущих давлений и повышенных температур, достигающих 200—250° [158]. ОВ обуглероживается и в конечном счете превращается в антрациты и несовершенные графиты. Изменения минерального вещества выражаются в текстурно-структурной перестройке, перекристал-

лизации, в сильном растворении полевых шпатов и темных слюд, в замещении глинистых минералов (монтмориллонита, каолинита) слюдистыми (гидрослюдами и хлоритами).

Согласно Б. А. Лебедеву [184], катагенез в определенном отношении напоминает диагенез: здесь также очень важное значение имеет поступление в поровое пространство CO_2 . Разница в том, что CO_2 диагенеза — это продукт бактериального метаболизма, а CO_2 катагенеза — в основном продукт термоллиза ОВ, отчасти, может быть, и высокотемпературного гидролиза карбонатов. Известно, что основная генерация термолитической CO_2 происходит на начальных стадиях катагенеза: от ПК(Б) до МК₁(Д) [158]. Так как отщепляются прежде всего боковые функциональные группы ОВ (карбоксильные и др.) с изотопно-тяжелым углеродом, то катагенетические карбонаты должны отличаться от диагенетических более тяжелым изотопным составом углерода.

Продолжая сравнение катагенеза с диагенезом, мы вправе ожидать тех же двух противоположных эффектов, обусловленных высоким содержанием ОВ в черных сланцах: а) интенсификации катагенетических процессов вследствие усиленной генерации термолитической CO_2 ; б) замедления катагенетических процессов вследствие адсорбции ОВ на поверхности минеральных частиц и проникновения низкомолекулярных ОВ в межпакетное пространство глинистых минералов. Как показали Г. В. Лебедева и Б. А. Лебедев [186, 228], та или иная направленность катагенеза черных сланцев определяется объемными соотношениями ОВ: глинистое вещество. Соответственно ими выделяются три вещественные группы черных сланцев, в которых процессы катагенеза оказываются существенно различными.

Группа 1 представлена глинистыми и карбонатно-глинистыми породами, с низким содержанием аутигенного кремнезема. Соотношение объемов ОВ: глинистое вещество $<0.4-0.5$ — породы к началу катагенеза сохраняют гидрофильность и, следовательно, способность к минеральным преобразованиям. В таких породах с ростом глубины погружения и температур в недрах происходят интенсивные катагенетические изменения: полевые шпаты замещаются трехслойными глинистыми минералами и каолинитом, происходит быстрая гидрослюдизация и хлоритизация монтмориллонитов. Резкие изменения минеральной матрицы (особенно освобождение межпакетной воды), связанные с поступлением в поровое пространство термолитической CO_2 , способствуют в свою очередь отделению от ОВ его подвижной битуминозной фракции (микронефти) и обеспечивают при температурах $60-100^\circ$ реализацию Главной фазы нефтеобразования (ГФН) [158, 228].

Группа 2 отличается особым своеобразием. Она представлена глинисто-кремнистыми черными сланцами с отношением ОВ: глинистое вещество большим, чем в группе 1, и меньшим, чем в группе 3: $0.5-1.5$. В среднем составе таких пород доминируют

аутигенный кремнезем (30 об.%), глинистое вещество (30), ОВ(23); карбонатов немного (10); остальное приходится на алевритовую фракцию(4) и пирит (3). Типичным представителем этой группы является баженовская свита J_3-K_1 Зап.Сибири. Сюда же Г. В. Лебедева относит менилитовые сланцы Карпат и некоторые др. К началу катагенеза эти породы гидрофобны. Их открытая пористость изменяется с глубиной необычным образом. Она быстро снижается от ~ 40 до $\sim 15\%$ на первых 100—200 м погружения (к концу диагенеза), почти не изменяется до глубин около 3 км и затем скачком убывает до очень низких величин. Этот скачок связан с процессами эмиграции из пород микронепти, что происходит значительно позже, чем в черных сланцах групп 1 и 3. «Сохранение высокой пористости до глубин более 2 км и определяет принципиальную возможность образования эффективных коллекторов и залежей нефти» [228, с. 77]. Катагенетические преобразования черных сланцев группы 2 заключаются в последовательных трансформациях органо-глинистых комплексов, возникших в конце диагенеза. В этих трансформациях Г. В. Лебедева [186, 228] различает пять этапов.

Первый этап отвечает концу диагенеза. Органо-глинистые (органомонтмориллонитовые) комплексы хорошо диагностируются в современных углеродистых осадках (в том числе в почвах), а также получают искусственно, при насыщении монтмориллонитов низкомолекулярными ОВ и гуминовыми кислотами. Они дают на дифрактограммах характерное смещение рефлекса $12.6 \text{ \AA}$ в малоугловую область — до $15-16 \text{ \AA}$.

Второй этап отвечает началу катагенеза, грациям ПК (Б) — МК₁ (Д). Характерны смазанные, «вырожденные» дифрактограммы тонких фракций, на которых в интервале $10-17 \text{ \AA}$ почти нет четких рефлексов, а линия записи едва превышает линию фона.³ Аналогичная картина получена и в эксперименте — при нагревании искусственных органо-монтмориллонитовых препаратов (или тонких фракций современных осадков) до 100° . Как полагает Г. В. Лебедева, на этом этапе происходит отщепление от поглощенных монтмориллонитом органических молекул боковых функциональных групп.

Третий этап отвечает концу грации МК₁ (Д) — началу грации МК₂ (Г). На дифрактограммах появляются довольно четкие широкие максимумы в интервале $10.5-11 \text{ \AA}$. В эксперименте они получаются при нагревании препаратов и тонких фракций осадков до $180-200^\circ$. Предполагают, что на этом этапе структура монтмориллонита сжимается вследствие того, что в межпакетных пространствах остаются сравнительно небольшие ароматические ядра молекул ОВ, почти утративших перифери-

³ До работ Г. В. Лебедевой такие дифрактограммы либо браковались как «некачественные», либо приписывались смешаннослойным гидрослюдисто-монтмориллонитовым образованиям. Теперь очевидно, что такие интерпретации по меньшей мере сомнительны.

ческие группы. О значительной устойчивости таких комплексов к катагенетической гидрослюдизации свидетельствуют эксперименты Э. А. Гойло и др. [97], где даже в гидротермальных условиях (350° , в присутствии KCl, при p_{H_2O} 1 кбар) не происходило внедрение K в межпакетные пространства.

Четвертый этап относится к градации катагенеза $MK_2(G)$. Межплоскостные расстояния вновь увеличиваются до 11—12 Å. «Такой эффект, по-видимому, может быть объяснен только разрывом связей между ОВ и монтмориллонитами» [228, с. 75]. Эксперименты это подтверждают: обработка образцов H_2O_2 и хлороформом, разрушающая ОВ-монтмориллонитовые комплексы, позволяет получить идентичные дифрактограммы. Именно на этом этапе в черных сланцах типа 2 завершается ГФН и происходит эмиграция из пород микронепти.

Пятый этап охватывает градации $MK_3(Ж)$ — $MK_4(K)$, может быть, и более высокие. На этом этапе завершается распад ОВ-глинистых комплексов и делается возможной гидрослюдизация монтмориллонита — на дифрактограммах появляются характерные рефлексы около 10 Å.

Группа 3 представлена кремнисто-карбонатными черными сланцами с подчиненной примесью глинистого вещества. Соотношение ОВ:глинистые минералы обычно >1.5 , к началу катагенеза эти породы (типичный представитель — ухтинский доманик, куонамская свита) гидрофобны. Первичная пористость таких пород гораздо ниже, чем у пород группы 1. Поэтому уплотнение их с глубиной идет совсем по-иному: при погружении на первые 100—300 м (к концу диагенеза) открытая пористость быстро уменьшается от ~ 20 до $\sim 10\%$ и далее убывает очень медленно до $\sim 5\%$ до глубин ~ 4 км. Минеральный состав пород не меняется вплоть до завершения ГФН; катагенез в основном затрагивает ОВ. «Только после нефтегенерации и эмиграции УВ доманикиты этой группы становятся гидрофильными, начинается их перекристаллизация, замещение кремнезема карбонатами и т. п., т. е. как бы продолжается длительно заторможенная стадия диагенеза...» [228, с. 76].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Обилие ОВ и специфика седиментации углеродистых осадков обусловили особенности протекания в них диагенетических процессов.

1. Диагенез был необыкновенно мощным. Отсюда — аномально большие количества диагенетических карбонатов и сульфидов во многих черных сланцах по сравнению с нормальными осадочными породами.

2. Масштабы сульфидообразования могли быть весьма значительными, порою оно достигало уровня рудных накоплений. Сульфидообразование лимитировалось чаще всего не количествами серы, а количествами железа (или других металлов), как

в доманике; в этом случае происходило мощное осернение органического вещества черных сланцев [105, 246].

3. Очевидно, что резкие геохимические аномалии элементов-халькофилов в черных сланцах непосредственно связаны с диагенетическим сульфидообразованием. Однако важно подчеркнуть, что сероводородное заражение углеродистого осадка создаст предпосылку и для концентрации элементов-нехалькофилов, как например, U^{4+} и V^{4+} , восстановленные формы которых в такой среде могут эффективно сорбироваться и на ОВ, и на минеральном веществе (например, на фосфатах). **Поэтому имеющиеся в литературе высказывания о невозможности накопления U в сероводородной среде [227] в действительности ошибочны: U накапливается в осадке, но не путем прямого осаждения, а путем сорбции.**

4. Аэробная стадия диагенеза была сокращенной, а в эвксинных бассейнах и вовсе отсутствовала. С этим связаны:

а) пониженные относительные потери ОВ в диагенезе [245]; б) сохранение в ОВ ряда нестойких компонентов, в частности дериватов хлорофилла, давших впоследствии ванадиевые порфирины [115, 170]; в) повышенные восстановленность, битуминозность и нефтегенерационный потенциал ОВ, часто — сернистость; г) гидрофобизация глинистых минералов путем образования органоглинистых комплексов [77, 186] и вследствие этого — длительное сохранение первичных глинистых минералов, таких как каолинит [408] и деградированный каолинит [561], монтмориллонит [228] и смешаннослойные разбухающие фазы [115, 508]; д) сохранение реликтовых метастабильных минералов: арагонита, Mg-кальцита, пирротина, опала и др. [391]; е) присутствие явно неуравновешенных полиминеральных ассоциаций [87]; одних только Mn-карбонатов может присутствовать 3—4 вида [385]; ж) свидетельства былого метанообразования, т. е. протекания диагенеза в строго анаэробной закрытой системе: сочетание очень легкого карбонатного углерода с очень тяжелым либо присутствие только тяжелого [466, 522, 541].

5. Так как многие черные сланцы являются доманикоидами — продуктами замедленной седиментации, то это способствовало аномально длительному диагенезу, растянутому, может быть, на несколько миллионов лет [482].

6. Таким образом, в черных сланцах отмечается замечательное противоречие: свидетельства, с одной стороны, мощного диагенеза, а с другой — наоборот, вялого, заторможенного и незавершенного.

7. *Доломит* (и железистые доломиты — анкериты) могут считаться типовыми минералами диагенеза черных сланцев. Главной причиной доломитообразования был скорее всего повышенный щелочной резерв иловых вод вследствие обилия метаболической CO_2 .

8. Для некоторых черных сланцев характерны и *аутигенные марганцовистые карбонаты*. Их присутствие указывает на об-

разование углеродистых осадков в эвксинных обстановках: с бескислородными или даже сероводородными наддонными водами.

9. Видимо, с диагенезом связано и столь типичное для многих черных сланцев накопление бария. Мы предполагаем, что Ва стягивается в виде $BaSO_4$ в верхней аэробно-анаэробной зоне осадков, где вследствие рециклизации части H_2S может создаваться *динамический максимум сульфатов* [67]. Другой, весьма вероятный механизм — образование барита при окислении сульфидоносных углеродистых илов вследствие перерывов в седиментации [404, 415].

10. Типизация диагенеза черных сланцев по обилию и составу карбонатных новообразований позволяет выделить три типа.

а) Доманиковый тип. В осадках было очень много седиментогенного карбоната. В диагенезе происходили в основном процессы растворения-переотложения карбоната с образованием весьма обильных конкреций и конкрециевидных тел. Карбонатный углерод таких новообразований лишь незначительно облегчен по сравнению с седиментогенным.

б) Баженовский тип. В осадках было очень мало карбоната или не было вовсе. Диагенетические карбонаты представлены типичными конкрециями и даже мегаконкрециями, но количество их сравнительно небольшое. Изотопный состав карбонатного углерода максимально облегчен по сравнению с седиментогенным карбонатом.

в) Оксфордский тип. В разрезе часто чередуются черные сланцы-доманикоиды с карбонатсодержащими неуглеродистыми породами. Это создавало предпосылки для исключительно мощного формирования карбонатных конкреций. Характерны четкие стратиграфические горизонты с громадными мегаконкрециями, наподобие нижеюрских (в Англии) «китовых камней» и «мельничных жерновов». Карбонатный углерод должен быть легче, чем в «доманиковом», но тяжелее, чем в «баженовском» типах.

11. На стадии катагенеза черные сланцы также обнаруживают особенности (похожие на диагенетические), отличающие их от нормальных осадочных пород. С одной стороны, процессы катагенеза отличаются большой мощностью вследствие генерации больших масс термолитической CO_2 . С другой стороны, в некоторых высокоуглеродистых черных сланцах процессы катагенеза могут значительно затормаживаться вследствие протектирующего действия глинистого вещества на ОВ, тормозящего его термолитиз.

ПРОБЛЕМЫ ИСТОРИЧЕСКОЙ ГЕОХИМИИ ЧЕРНЫХ СЛАНЦЕВ

Черные сланцы, как горные породы, представляют собой часть каменной летописи Земли (ее, так сказать, черные страницы). В таком качестве они заключают в себе информацию об эволюции литогенеза и биосферы. Однако извлечь эту информацию нелегко. Отчасти она «закодирована» (и нужно знать код), отчасти искажена помехами, и, разумеется, значительная часть ее безвозвратно утеряна — тем большая, чем древнее объект. Например, та информация, которую дает нам химический состав ОВ, почти исчезает, когда ОВ превращается в графит.

Ниже будут рассмотрены некоторые проблемы, объединенные только одним: все они имеют отношение к исторической геохимии черных сланцев. К сожалению, сам характер этих проблем таков, что достоверных научных фактов в них гораздо меньше, чем априорных суждений, а нередко и просто досужих домыслов. При всей своей антипатии к «генетизму» и «априоризму» авторы, сами будучи геологами, вполне осознают, что избежать этого им не удалось. Это значит, что все изложенное ниже — открыто для критики.

МЕТОДОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ

Для исторической геохимии черных сланцев в полной мере характерны две общегеологические проблемы интерпретации данных: а) потеря информации с удревнением объекта исследования, б) многофакторность геологических систем, затрудняющая оценку только одного исторического фактора.

Сомнительность информации о жизни в катархее. В геологии господствуют представления о чрезвычайной древности жизни на Земле, восходящие к В. И. Вернадскому. Известно утверждение Вернадского о том, что «никогда в истории всех геологических периодов не было и нет никаких следов абиогенеза (т. е. непосредственного создания живого организма из мертвой, косной материи)». Поэтому, как считал Вернадский, вопросы о начале жизни на Земле «исчезают из круга нашего рассмотрения, так как они не вытекают из эмпирических обобщений и не могут быть построены без гипотетических предположений» [58, с. 29]. Все же

большинство современных геологов допускает в начальной фазе истории Земли наличие абиотического периода. Например, в известной «Схеме эволюции внешних геосфер и осадочного породообразования в истории Земли», предложенной Н. М. Страховым в 1963 г., абиотическая стадия охватывает интервал от 5.0 до 4.75 млрд. лет. Границы ее, конечно, показаны условно. Участники конференции «Космохимия и происхождение жизни» в шт. Мэриленд, США (1981 г.), сошлись на том, что возраст жизни безусловно не моложе 4.0 ± 0.1 млрд. лет, но может быть и более древним [453].

В конечном счете единственной базой всех этих построений является каменная летопись катархея, которая допускает различные интерпретации. Один из пионеров докембрийской палеонтологии Дж. У. Шопф рассматривает свидетельства существования жизни в катархее с исключительной осторожностью. Оценивая геохимические данные и касаясь экстрагируемых веществ (аминокислот, углеводов, жирных кислот, сахаров, порфиринов), он подчеркивает трудности доказательств их сингенетичности [279, с. 584].

Особо следует сказать об аминокислотах. Геохимическая литература наводнена публикациями, в которых всякое обнаружение микрограммовых количеств аминокислот рассматривается как доказательство древней жизни. Однако, во-первых, аминокислоты в количестве около 10^{-7} % обнаружены в пепле камчатских вулканов [262]; во-вторых, известны опасности принять за сингенетичные гораздо более поздние образования, вплоть до современных «отпечатков пальцев» [120; 74, с. 24]. Не более достоверными свидетельствами являются и находки ничтожных количеств порфиринов. Они также могут быть и абиогенными, и гораздо более поздними [168, с. 485].

Что касается палеонтологических остатков катархейской биоты, то мнения специалистов образуют полный спектр: от признания их полной реальности [191, с. 292—293] через осторожные сомнения [220] до крайнего скепсиса [279, с. 586].

В итоге единственным надежным свидетельством древнейшей жизни Дж. Шопф считает только булавайские строматолиты с возрастом до 3.2 млрд. лет. Это уже палеопротозой, а не катархей.

Этот небольшой обзор показывает, что надежных свидетельств существования жизни ранее рубежа 3.5 млрд. лет ни геохимики, ни палеонтологи все еще не добыли. Вполне вероятно, что это будет сделано в самые ближайшие годы; но пока что с этим приходится считаться.

Проекция всех факторов в точку на оси времени. При попытках выявить геохимические тренды в хроностратиграфическом разрезе палеозоя Печорского Урала мы столкнулись с характерной трудностью. Даже при наличии явного тренда во времени (например, нарастания с возрастом величин F/CaO , Ba/CaO в карбонатных породах) не было уверенности в том, что это именно эффект

возраста, а не иных факторов, с возрастом не связанных. В числе их могли быть и неравномерная обнаженность отложений разного возраста, и различная доля в отдельных интервалах пород разных формаций, и случайноупорядоченное расположение по оси возраста фациальных обстановок. В итоге обсуждения был сделан вывод, что «интерпретация геохимических данных в терминах „эволюция во времени“ принадлежит к числу самых трудных и поэтому — самых сомнительных, ибо за каждой точкой на графике здесь скрыта сумма действия множества факторов, которые исследователь вынужден исключить из рассмотрения, условно заменив всю их совокупность точкой на оси геологического времени» [382, с. 214].

Униформистская и эволюционная тенденции. Их объективная причина. В интерпретации фактов исторической геохимии черных сланцев без труда обнаруживаются две противоположные тенденции. Одна из них — *униформистская*. В предельном упрощении она состоит в том, что сходству разновозрастных объектов (по любым признакам) придается больше значения, чем различиям: сходство считается главным, различия — второстепенными. Униформисты особый вес придают древности жизни или ее конкретных проявлений. Известны, например, надежные изотопные аргументы в пользу того, что фотосинтез был «изобретен» в биосфере не позднее, чем 3.7 млрд. лет назад [279]. Такое явно биогенное органическое вещество, как спорополленин, было обнаружено в осадочных породах серии Онвервахт Южной Африки с изотопным возрастом 3.4—3.7 млрд. лет [425].

Долгое время в нашей геологии униформизм был одиозной концепцией. От него старались отмежеваться, противопоставляя «метод актуализма» — «принципу униформизма» и пытаясь доказать, что это совсем разные вещи [367].

Мощный импульс униформизм получил в 1960—1970-е годы, с началом широких седиментологических исследований докембрия под руководством А. В. Сидоренко. По мере вовлечения в орбиту изучения всех новых древних объектов некоторые геологи все больше убеждались в принципиальном сходстве докембрийского литогенеза с фанерозойским.¹ Итог этим исследованиям был подведен А. В. Сидоренко в 1980 г., в докладе на 22-м чтении им. Вернадского [308]. Правда, в многочисленных публикациях А. В. Сидоренко и его последователей всегда имеются те или иные эволюционные элементы; важно, однако, что униформистская тенденция обычно доминирует над эволюционной.

¹ «Мы открываем в докембрии те же типы осадочных пород, что в фанерозое, они принципиально неотличимы. Пород, которые бы отвечали другим условиям седиментации, другим типам атмосферы и гидросферы, мы пока не знаем ... биогенное отложение карбонатов в докембрии было столь же распространенным процессом, как и в фанерозое ... Изотопный состав серы осадочных сульфатов раннедокембрийских образований Свазиленда (Южная Африка) и Иенгской серии Алданского шита свидетельствует, что устойчивая кислородная атмосфера существует на Земле по крайней мере 4 млрд. лет. ...» [308, с. 6—8].

Униформистской тенденции противостоит *эволюционная*. Суть ее в том, что, во-первых, различию разновозрастных объектов придают больше веса, чем их сходству и, во-вторых, в значенных признаках ряда объектов находят некоторую временную закономерность — тренд. Этот тренд и трактуют как эволюционный, т. е. обусловленный направленным изменением объектов во времени. Важные аргументы эволюционистов — это «вымирание» некоторых типов осадочных пород, исчезновение их с некоторого момента из каменной летописи и, наоборот, отсутствие некоторых пород раньше определенного рубежа. Например, на схеме Н. М. Страхова [324] джеспилиты исчезают к концу рифея; даже сам процесс двустадийного диагенеза поливалентных металлов, по Страхову, не существовал ранее 2,5 млрд. лет. Сильнейший аргумент эволюционистов — доказанная эволюция органического мира. А так как после Вернадского уже стало общепризнанным определяющее воздействие биосферы на литогенез, то эволюция биоты непременно должна была влечь за собой эволюцию литогенеза — как это и отражено на схеме Н. М. Страхова.

При этом весьма замечательно, что и униформисты, и эволюционисты обращаются к Вернадскому и всегда находят у него «нужные» высказывания. В самом деле, с одной стороны, как пишет Б. С. Соколов, «материально-энергетическая устойчивость биосферной системы была с самого начала определена Вернадским как „эмпирический факт“, как ее космическое свойство» [314, с. 11]. С другой стороны, Вернадский утверждал, что живое вещество — самая мощная геологическая сила, растущая со временем. Но расти — значит изменяться, следовательно, биосфера эволюционировала: «нельзя сомневаться, что речь идет об эволюции биосферы в самом полном и точном смысле» [314, с. 11].

В действительности, ни униформистская, ни эволюционная парадигмы не противоречат друг другу. Они просто отражают две разные характеристики биосферы как глобальной системы. Согласно краткому и удачному определению А. В. Лапо [295, с. 16—17] «Биосфера Земли — саморегулируемая кибернетическая система со все возрастающей помехоустойчивостью, обладающая свойствами гомеостаза. Такое представление о биосфере сложилось на основании развития идей В. И. Вернадского». Становится ясным, что униформистская тенденция опирается на общее, глобальное свойство биосферы как гомеостата, тогда как эволюционная тенденция — на ее «все возрастающую помехоустойчивость», т. е. на эволюцию, изменчивость во времени. Поскольку обе тенденции имеют объективную причину, то очевидно, что они имеют полное право на существование.

ГЛОБАЛЬНАЯ ПЕРИОДИЧНОСТЬ ПОЯВЛЕНИЯ ЧЕРНЫХ СЛАНЦЕВ. «ВОЛНЫ ЖИЗНИ»

В стратисфере Земли черные сланцы распределены неравномерно: в одних стратиграфических интервалах их очень много, в других мало или нет вовсе. Многие геологи обращали внимание на то, что распределение черных сланцев по разрезу не случайно, а подчиняется определенной, закономерной периодичности [31, 202, 309, 311]. Правда, такие закономерности удается заметить лишь при сильном усреднении материала по крупным стратиграфическим интервалам. Понятно, что подобные усреднения проще делать для докембрия, где огромная длительность эпох сочетается с их слабой изученностью. Вскоре после развертывания в нашей стране по инициативе А. В. Сидоренко исследований углеродистого вещества в древних толщах было замечено неравномерное распределение $C_{орг}$ в стратиграфической колонке докембрия. Так появилось представление [311] о шести крупных «эпохах» развития углеродсодержащих формаций в докембрии (миллиарды лет тому назад): 1) 3.7—3.5, 2) 2.8—2.6, 3) 2.1—1.7, 4) 1.0—0.9, 5) 0.75—0.70, 6) 0.65—0.60.

В отложениях фанерозоя были выделены четыре эпохи массового развития черных сланцев: вендско-ордовикская, карбоно-пермская, верхнеюрская и современная [309, с. 157]. Всего, таким образом, в стратисфере Земли выделяют 10 уровней с массовым развитием черных сланцев.

С. Г. Неручев особо подчеркивает наличие правильной периодичности в последовательности черносланцевых эпох. Наиболее устойчивые уровни массового развития черных сланцев в колонке фанерозоя (V/ϵ_1 , A_3/D_1 , I_3/K_1) повторяются через 220 млн. лет, т. е. через галактический год! В пределах этого года черные сланцы появляются через довольно правильные промежутки времени в 30—32 млн. лет. Предполагается космическая обусловленность и этих, более мелких периодов: «Наиболее вероятно, что каждые 33 ± 3 млн. лет пересечение Солнцем галактической плоскости со сгущениями материи возбуждает геодинамическую активность, что обуславливает вынос в биосферу избытка многих, в том числе биологически активных и радиоактивных, элементов, формирование черных сланцев, геохимических аномалий и проявление биосферных кризисов» [91, с. 9].

По мнению Л. Ф. Ажгиревич [91, с. 7], образование фанерозойских черных сланцев было причинно обусловлено геодинамическими процессами. Массовое образование фосфатоносных черных сланцев венда—кембрия (Алтае-Саянская область, Тянь-Шань, Австралия) совпадает с образованием Гондваны как единого материка. Закрытие Прото-Атлантики в позднем силуре—девоне отмечено накоплением черных сланцев на Восточно-Европейской, Сибирской платформах и в Средней Азии. Образование верхнедевонских черных сланцев она связывает с разделением Гондваны и Лавразии, а формирование пенсильванских и кендерлыкских

черных сланцев (США, Казахстан) — со столкновением Евразийского материка с Сибирским. Наконец, вслед за С. Г. Неручевым [227] образование молодых ураноносных сланцев уверенно связывается ею с режимом растяжения земной коры: «Очевидна взаимосвязь глобального накопления ураноносных ЧС с эпизодами спрединга Мирового океана. Так, с позднеюрским—раннемеловым эпизодом быстрого спрединга, вызвавшим раскол Гондваны, взаимосвязаны ЧС Волжско-Печорской провинции, Западной Сибири, Западной Европы, Австралии, Южной Америки, Северного моря. Палеоцен-эоценовый спрединг отмечен глобальной эпохой накопления ЧС в Средней Азии, в пределах Крыма, Кавказа, Карпат, Северной Америки (Грин-Ривер), Африки» [91, с. 7—8]. Многое в этих смелых построениях вызывает сомнение. Не совсем ясно, отчего разные геодинамические процессы (например, раскол и столкновение материков) приводят к одинаковому результату. Нелегко найти связь со спредингом таких внутриплитных черных сланцев, как баженовские (верхняя юра—нижний мел) в Западной Сибири.

Итак, было бы весьма желательным от констатации неких глобальных корреляций перебросить мост к конкретным факторам образования черных сланцев. Были ли черносланцевые эпохи «волнами жизни» [202] или, напротив, следами глобальных биосферных катастроф, «волнами смерти»? Теоретически можно допустить, что в эпохи массового накопления черных сланцев оптимально сочетались все три фактора их образования: P (биопродукция), F (фоссилизация) и S (скорость минеральной седиментации). **Фактически же почти все исследователи дают интерпретации только в терминах фактора P .** Предполагают, что периоды усиленной биопродукции связаны со следующими причинами: а) усиленной поставкой эндогенной CO_2 (в рамках закономерности Ронова); б) глобальными перестройками биосферы — появлением новых таксонов; в) особо благоприятными палеогеографическими условиями.

Фактор P в рамках закономерности Ронова. Докембрийские черносланцевые «эпохи» довольно четко синхронизируются с пиками глобальных диастрофизмов первого порядка [298]: саамским в катархее (3.75—3.50 млрд. лет), кеноранским в позднем палеопротозое (2.8—2.6 млрд. лет), карельским в позднем мезопротозое (2.00—1.90 млрд. лет), гренавским в терминальном неопротозое (1.10—1.00 млрд. лет), катангским в позднем эпипротозое (0.68—0.65 млрд. лет). Согласно Л. И. Салопу [298], эпохи глобальных диастрофизмов характеризовались подъемом геоизотерм из глубин мантии к поверхности планеты. Поэтому на сравнительно небольших глубинах в земной коре или верхней мантии возникали очаги магмы, которые интродуцировали земную кору и изливались на поверхность, выбрасывая в биосферу CO_2 . Подъем теплового фронта вызывал и региональный метаморфизм осадочных толщ с карбонатами и ОВ, что давало дополнительные поступления CO_2 .

Рубежи эволюции биосферы, т.е. появление крупных таксонов.

Предполагают, что катархейская «эпоха» совпадает с возникновением фотосинтеза, мезопротозойская — с появлением эвкариот, поздне-неопротозойская (1.0—0.9 млрд. лет) — с появлением многоклеточных и полового размножения клеток и т. д. «Иначе говоря, оказывается, что все крупные эпохи повышенного накопления в осадках органического вещества . . . являются и следствием принципиальных биологических обновлений, биологических революций» [311, с. 173].

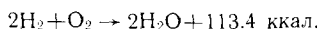
Идея о том, что черносланцевые эпохи обусловлены появлением в биосфере крупных таксонов, выглядит очень привлекательной, но никем серьезно не обсуждалась. Между тем в ней далеко не все может быть признано бесспорным.

Во-первых, уязвимо для критики ее палеонтологическое обоснование. Например, с эвкариотами отождествляют найденные в пре-паратах из довендских отложений «некие округлые организмы с темными пятнами в центральной части». По мнению Ю. А. Розанова, «достоверность таких утверждений совершенно ничтожна, хотя и опровергнуть их тоже невозможно» [285, с. 13—14].

Во-вторых, биологи считают, что главные таксоны в ранге над-царств появились в биосфере чрезвычайно рано [207]. Это значит, что в биосфере с глубокой древности с о с у щ е с т в о в а л и разные биоты. Это обусловлено гомеостазом биосферы — необходимостью стабильного существования глобальных биосферных циклов [143]. Например, имеются косвенные свидетельства чрезвычайной древности таких эвкариот, как багрянки — *Rhodophyta* [63, 331].

В-третьих, может быть, черносланцевые эпохи отражают не моменты появления новых таксонов, а периоды их э к с п а н с и и во все возможные экологические ниши — то, что А. Н. Северцов называл идноадаптацией [370, с. 25]. Известно, например, что млекопитающие появились уже в коменноугольном периоде, но сумели широко распространиться в биосфере только в кайнозое.

Возможная роль водородной литотрофии при образовании черных сланцев палеопротозоя. Среди продуцентов ОВ древних черных сланцев можно допускать значительное участие бактерий, использующих в качестве источника энергии водород. Известно, что реакция окисления водорода принадлежит к числу самых мощных генераторов химической энергии на Земле. Конечно, наибольший эффект дает окисление водорода свободным кислородом:

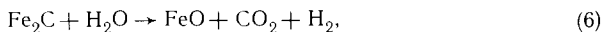
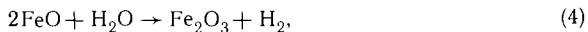
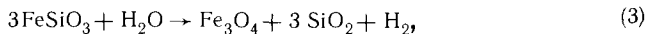
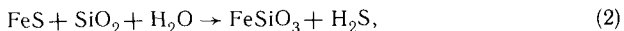


Такой процесс осуществляют аэробные водородные бактерии, которые используют водород ОВ, предварительно разложенного бактериями-анаэробами. Однако водород может окисляться в процессе катаболизма бактерий и без участия свободного кислорода с использованием в качестве окислителей NO , NO_3^- , NO_2^- , N_2 , SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , HCO_3^- , Fe^{3+} и в особенности S° . Продуктами таких

реакций являются N_2O , NO_2 , N_2 , NH_4 , ацетат CH_3COO^- , метанол CH_3OH , SO_3^{2-} , S^0 , HS^- , FeS . Особое место занимают метанообразующие бактерии, осуществляющие реакцию $H_2 + CO_2 \rightarrow CH_4$. Она возможна лишь при низком Eh , близком к границе существования воды [143, с. 86].

Важной особенностью литотрофных анаэробных процессов является то, что большинство их осуществляется древнейшими живыми существами — архебактериями, причем многие из них — термофилы и обитают в современных гидротермах.

Для нормального функционирования бактерий необходима некоторая минимальная концентрация субстрата. Поэтому в современной биосфере водородные бактерии процветают только там, где выделяется достаточно много водорода при разложении ОБ, например в затопленных почвах. **Однако пример исландских гидротерм показывает, что водородная жизнь вполне реальна при наличии достаточных концентраций абиогенного водорода.** Согласно описанию Г. А. Заварзина, в этих гидротермах pH составляет 5—6, температура нередко выше 80° ; в воде постоянно присутствуют H_2 , CO_2 , молекулярная сера. «Плотность бактериального населения в них оказалась 10^8 клеток в 1 мл. Большинство организмов получало энергию от восстановления молекулярной серы водородом с образованием сероводорода» [143, с. 51]. Наличие водорода в исландских гидротермах объясняется особенностями магматизма Исландии, представляющей собой надводный выступ Срединно-Атлантического хребта. Здесь, в зоне спрединга, оказывается возможным взаимодействие морской воды с глубоко восстановленной базитовой или ультрабазитовой магмой. В результате такого взаимодействия следует ожидать мощной генерации водорода (а также CO_2 и H_2S) вследствие окисления водой Fe-сульфидов, Fe-силикатов, оксидов Fe^{2+} , а также (и это не в последнюю очередь!) весьма характерных для базитов и ультрабазитов — самородного железа, карбидов железа и графита [372] по следующим примерным реакциям:



Лабораторными опытами давно доказано выделение водорода при истирании любых веществ в шаровых мельницах со стальными деталями: водород образуется за счет взаимодействия Fe с водой при повышенной температуре [216]. Точно такие же процессы происходят и при бурении скважин — таково «техногенное» происхождение большей части водорода в газах, отобранных при проходке обычных осадочных пород. Именно поэтому мы придаем большое значение реакциям (4) и (5), которые должны идти при проникновении морской воды по трещинам в горячую интрузию базитов или ультрабазитов.

Исландия — не единственный пример мощной генерации водорода явно абиогенной природы. Можно думать, что выделение водорода — характерный признак всех рифтов. Например, в газах на Восточно-Тихоокеанском поднятии содержание водорода составило 52.46 % по объему. Мощнейшее накопление метана в нижних слоях рифтового оз. Киву (Восточная Африка) связывают с бактериальной реакцией $\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4$, причем, по-видимому, глубинными являются и CO_2 и H_2 . Характерно также, что, по данным геохимического мониторинга в вулканических областях, сейсмические толчки предваряются резким увеличением доли H_2 в газах [29]. Это легко объяснить, если принять, что магма подошла близко к поверхности и стала взаимодействовать с трещинными водами.

Однако обстановка современных зон спрединга была, по-видимому, похожа на обстановку протогеосинклинальных троговых бассейнов палеопротозоя. Температура этих бассейнов могла приближаться к 100° , а на дно их поступали огромные массы ультрабазитовой магмы, образовавшие коматиитовую формацию. Разломы, по которым изливалась магма, тоже напоминали современные рифты: «По всей вероятности, образование системы разломов было обусловлено глобальным растяжением земной коры» [298, с. 121]. В такой обстановке сходными должны были быть и магматические процессы: «Исключительной силы вулканизм, характеризующийся излияниями лав преимущественно ультраосновного — основного состава, частые вспышки интрузивных процессов... несомненно указывают на значительную подвижность литосферы» [298, с. 123].

Мы наблюдаем, таким образом, значительное сходство эндогенных режимов современных зон спрединга в океанах и древнейших протогеосинклинальных бассейнов палеопротозоя. Это позволяет нам предполагать, что «водородная» микробиота палеопротозойских морских бассейнов могла быть существенным (а может быть, и основным) продуцентом ОВ наряду с цианеями.

Могли ли следы былой «водородной жизни» сохраниться в составе ОВ древних черных сланцев? Это не исключено; может быть, таким «родимым пятном» является содержание никеля. Дело в том, что метанообразующие археобактерии используют в качестве фермента — никельсодержащий тетрапиррол [143, с. 87]. Если бы для древних черных сланцев с повышенным содержанием никеля уда-

лось доказать, что этот никель нельзя приписать ни терригенному, ни вулканогенному источнику, то это могло бы служить некоторой уликой водородной жизни. В этой связи обращает на себя внимание присутствие никеленосного пирита в осадках оз. Киву, т. е. как раз там, где идет мощная бактериальная генерация метана [574]. Однако очевидны слабость и недостаточность такой улики, нужно искать и другие (изотопные?).

Древность уровня Пастера. Палеонтологические свидетельства. Изучение современного зарывающегося бентоса (инфауны), обитающего в условиях перидического анаэробноаэробия, дает неожиданную «подсказку» в отношении причины кембрийского биологического феномена — массового появления беспозвоночных с известковым скелетом. Очевидно, что причиной этого не могло быть допускаемое некоторыми авторами [529] повышение рН воды: ведь существовали же строматолиты еще за миллиарды лет до этого. Оказывается, между содержанием кислорода в воде и способностью беспозвоночных секретировать известок существует определенная связь! Действительно, как подчеркивают Д. Родс и Дж. Морзе [542], в анаэробных обстановках (концентрация растворенного $O_2 < 0.1$ мл/л) инфауны вообще нет; в дизаэробных обстановках (O_2 0.3—1.0 мл/л) она представлена преимущественно мелкими мягкотелыми формами. Организмы, потребляющие кислород путем диффузии его через поверхность тела, могут иметь строго лимитированные размеры (отношение «поверхность: масса» должно быть по возможности выше) и толщину наружной оболочки. Расчеты показывают, что при содержании кислорода в атмосфере менее 0.6 современного уровня толщина наружных оболочек должна быть меньше или равна 1 мм. Поэтому находки в эпипротозойских тиллитах ихнофоссилий толщиной около 1 мм считают доказательством того, что содержание O_2 в те времена было уже не меньше и не этой величины.

Из инфауны, способной строить известковый скелет, в дизаэробной зоне обитают только некоторые моллюски, иглокожие и полихеты, причем последние «не умеют» строить полностью известковый скелет и для достройки своих трубок довольствуются чем придется: слизию, песчинками, обломками раковин. Способность инфауны строить известковый скелет зависит от способности реставрировать его в периоды анаэробноаэробия. В эти периоды инфауна переходит с дыхания на гликолиз и выделяет органические кислоты — пировиноградную, молочную, аминокислоты. Для нейтрализации этих кислот и расходуется Са скелета, поэтому раковины инфауны обычно несут следы циклов растворения-залечивания. **Чем дольше периоды анаэробноаэробия, тем меньше шансов построить массивный известковый скелет.**

И лишь в аэробных условиях, при содержании $O_2 > 1$ мл/л, дыхание становится доминирующим — организмы получают возможность «надежно» строить массивные известковые скелеты. Эти рассуждения привели Д. Родса и Дж. Морзе к идее о том, что на границе венд — кембрий был достигнут вовсе не уровень Пастера (со-

гласно Беркнеру и Маршаллу), а гораздо более высокий уровень содержания кислорода в атмосфере, близкий к 0.1 от современного!

Заметим, что эта оценка хорошо согласуется с новейшими расчетами А. Б. Ронова, М. И. Будыко, А. Л. Яншина [47], согласно которым в позднем докембрии (1.60—0.57 млрд. лет) содержание кислорода составляло 0.15—0.20 от современного.

ЭВОЛЮЦИЯ ФАКТОРА *P*

Оставалась ли биопродукция (фактор *P*) в прошлом в среднем постоянной (испытывая периодические флуктуации), или же она направленно изменялась — эволюционировала во времени? От ответа на этот вопрос во многом зависит реконструкция истории черных сланцев.

Из учения Вернадского о биосфере вполне определенно следует, что фактор *P* мог только колебаться вокруг постоянного среднего значения: *«Количество живого вещества, по-видимому, является планетной константой со времени архейской эпохи, т. е. за все течение геологического времени... Постоянство количества живого вещества на Земле — постоянство предела его колебаний — есть эмпирический факт и необходимое следствие из всей совокупности геохимических фактов»* [61, с. 220, 221]. Отмечая изменчивость биосферы «по форме составляющих ее тел», Вернадский подчеркивал, что она должна быть неизменной в «среднем количественном химическом своем составе и в средней своей массе» [60, с. 287]. Истоки этой идеи восходят еще к Бюфону, но были и другие представления: «К. М. фон Бэр, однако, допускал возможность его увеличения [количества живого вещества] с течением времени» [61, с. 221].

Хотя, как писал Вернадский, в 1933 г. «противоречий этой гипотезе я сейчас в известных мне фактах не вижу» [61, с. 220], отсутствие точных данных вынудило его в докладе 1931 г. дать характерное примечание: «Дальнейшее изучение может указать нам, действительно ли среднее так неподвижно, как это сейчас кажется» [60, с. 287]. В современной геологии идея Вернадского о постоянстве биомассы во времени, по-видимому, не особенно популярна. Энергичным противником этой идеи является палеонтолог Л. Ш. Давиташвили, указывающий на постоянную экспансию жизни в новые биотопы (в том числе и пелагиаль океана) и, следовательно, увеличение со временем биомассы. Приведя ряд аргументов, он заключает, что они «решительно свидетельствуют против тезиса о константности живого органического вещества на Земле на всем протяжении истории фанерозоя и отчасти докембрия» [112, с. 47]. Примерно так же высказывались в дальнейшем Г. В. Войткевич и др. [269, с. 50—51], Н. Н. Верзилин и Н. С. Окнова [301]; правда, последние считают, что продукция древней гидросферы была значительно выше современной.

Выше, в гл. 4, мы видели, что для оценки древнего фактора P используют метод перебора: назначают некоторые «разумные» значения факторов F и S (или только одного F как функции S) → вычисляют величины $C_{\text{орг}}$ → сравнивают полученное с реальными величинами $C_{\text{орг}}$. Именно так действовал Т. Шопф [371, с. 233—239]. Он вычислил значения P (для пяти точек по оси времени от 3.0 млрд. лет назад до современности) в двух вариантах: а) при фиксированных значениях S (0.03—0.10 см/год) и коэффициенте фоссилизации F (1.12—6.7 %) и б) при допущении, что F в архее-протерозое был гораздо выше: от 50 до 10 %. Для суждения о более мелких колебаниях P использовались изотопные данные ($\delta^{13}C_{\text{орг}}$ и $\delta^{13}C_{\text{карб}}$ как мерило соотношения масс $C_{\text{орг}} : C_{\text{карб}}$ в биосфере). В итоге своих расчетов Т. Шопф заключил: «1) наиболее приемлемой оценкой изменения биомассы в геологическом времени является ее десятикратное увеличение от докембрийских океанов с их восстановительными условиями до современных океанов; 2) величина продукции органического углерода от одного геологического периода к другому варьировала в пределах $\pm 50\%$ » [371, с. 239].

Большинство геологов, как уже говорилось, подобно Т. Шопфу, считает, что биомасса биосферы (и следовательно, фактор P) со временем нарастала, тем более, что в таком смысле можно понимать и Вернадского: «в особой земной оболочке, которой является биосфера, характеризующаяся необратимыми процессами, жизнь будет увеличивать, а не уменьшать с ходом времени свободную энергию этой оболочки» [59, с. 27]. Это высказывание допускает разные толкования, и одно из них таково, что увеличение свободной энергии биосферы — это и есть увеличение биомассы.

В контрасте с этими представлениями находится концепция В. Е. Закруткина. В 1982 г. на основе изучения восьми углеродистых формаций катархея, палеопротозоя и мезопротозоя европейской части СССР В. Е. Закруткин выступил с целостной концепцией, суть которой состоит в утверждении, что докембрийская биосфера по своей биомассе превосходила фанерозойскую и современную. Если Т. Шопф пытался оценить древнюю биопroduкцию, пробуя разные значения факторов F и S , то В. Е. Закруткин их просто исключает из рассмотрения как несущественные: «основная причина падения масштабов накопления ОВ при переходе от раннего докембрия к фанерозою заключалась в сокращении во времени биологической продуктивности биосферы и общей массы живых организмов» [145, с. 228]. Несмотря на одностороннюю униформистскую установку, аргументация В. Е. Закруткина содержит в себе много ценного и бесспорного.

Во-первых, подчеркивается большее содержание CO_2 в древней атмосфере, что благоприятствовало фотосинтезу. Во-вторых, постулируется, что вследствие преобладания базитов в областях сноса в составе жидкого стока с докембрийских континентов содержалось больше фосфора и биологически важных микроэлементов, чем в последующие эпохи. В-третьих, подчеркивается, что для протекания

ния фотосинтеза в докембрии были благоприятны более высокие температуры земной поверхности, тогда как «современная температура вблизи поверхности Земли, в среднем равная 15°, намного ниже оптимальной температуры существования большинства автотрофных растений» [145, с. 229]. В-четвертых, постулируется, что биомасса докембрийских экосистем должна была быть выше также и вследствие их более примитивной структуры. Именно такая зависимость установлена для современной биосферы: «Чем однообразнее пищевая и видовая структура экосистемы, тем выше ее биомасса» [145, с. 230]. В-пятых, в юной докембрийской биосфере «напор жизни» (термин В. И. Вернадского) встречал меньше биотических препятствий и ограничивался, может быть, одними только абиотическими факторами. Это способствовало стремительному размножению примитивных организмов и быстрому приросту их биомассы.

ЭВОЛЮЦИЯ ФАКТОРА *F*. ВОЗРАСТ БИОГЕННОЙ СУЛЬФАТ-РЕДУКЦИИ

Мы уже видели, что при расчетах *P* фактор *F* остается предметом спекуляций. Его либо вовсе исключают из рассмотрения, либо назначают ему произвольные значения, согласующиеся со «здравым смыслом». Но если принимаемые значения *F* могут изменяться в 50 (!) раз, как у Т. Шопфа, то достоверность расчетов получается очень низкой, а следовательно, и достоверность выводов, которые на них строятся. В современной биосфере крупную роль в разрушении ОВ в осадке играют сульфат-редуценты [67]. Важно оценить возможную эволюцию процесса бактериальной сульфат-редукции.

Не вызывает сомнений, что возраст бактериальной сульфат-редукции очень древний. Строение цитохромов *C₃* (по составу это Fe-порфирины) у бактерий двух видов рода *Desulfovibrio* : *D. gigas* и *D. vulgaris* различается по 16 аминокислотам, а сами аминокислотные последовательности различаются по 50 позициям. Считают, что для эволюционного развития таких различий время мутаций составляло не менее 1 млрд. лет. Еще большие различия между цитохромами видов *D. desulfuricans* и *D. vulgaris*; для таких мутаций требовалось уже значительно больше 1 млрд. лет. Это свидетельствует о древности этих протеинов, а значит, и о древности самих сульфат-редуцирующих бактерий [575].

Однако данные, полученные многими исследователями [104, 356, 478, 551, 554, 587], указывают на то, что серьезное геологическое значение процессы сульфатредукции получили не ранее мезопротозоя, примерно на рубеже 2.25 млрд. лет. Причина состоит в том, что до этого рубежа сульфат-редуценты существовали на «голодном пайке» вследствие низкого содержания сульфатов в океане. **Разрушение сульфат-редуцентами ОВ древних черных сланцев стало существенным лишь тогда, когда вследствие появления кислорода в атмосфере, в океане накопилось достаточное ко-**

личество сульфатов, поступивших с континентов. Таким образом, несколько неожиданно оказывается, что вопрос об эволюции фактора F есть не что иное, как остродискуссионный вопрос о времени появления кислородной атмосферы. «Кислородная атмосфера» — не синоним «современной атмосферы». Речь идет лишь о некотором, минимально-достаточном количестве кислорода для окисления в корах выветривания большого количества сульфидов. Считают, что небольшие количества кислорода, отвечающие уровню Юри (0.001 от современного), были в атмосфере уже 3.3 млрд. лет назад [28, 411, 551, 554]. Недавно впервые прямым расчетом (по количеству захороненного C_{org}) оценили количество кислорода в атмосфере позднего протерозоя. Оно оказалось равным 0.15—0.20 современного [47]. Можно допустить, что «минимально-достаточный» для массового сульфатообразования уровень O_2 в атмосфере был близок к уровню Пастера (0.01 от современного).

До недавнего времени в проблеме возраста кислородной атмосферы Земли существовало противоречие между геологическими и некоторыми геохимическими данными. С одной стороны, известные геологические факты как будто свидетельствуют о появлении заметных содержаний кислорода в атмосфере не ранее середины мезопротозоя, т. е. 2.2—2.0 млрд. лет назад. Среди этих фактов следующие: а) широкое развитие железистых кварцитов, б) почти полное отсутствие красноцветов,¹ в) присутствие неокисленного обломочного пирита и уранинита в конгломератах сариолия (витватерсрандский комплекс). С другой стороны, данные из геохимии свидетельствуют о том, что сульфаты (гипс, барит) формировались уже в раннем палеопротозое (Фиг-Три, Южная Африка — 3.3 млрд. лет, Пилбара Блок, Западная Австралия — 3.4 млрд. лет) и что в палеопротозое уже отмечается значительная дисперсия величины $\delta^{34}S$ сульфидов (Соуден — 3 млрд. лет, джелтулинская серия — 3 млрд. лет, Онтарио — 2.8 млрд. лет, кольская серия — 2.7—2.8 млрд. лет). Эта дисперсия приписывалась процессам бактериальной сульфат-редукции; получалось, что сульфат в океане был. Отсюда следовало, что существовали и кислородная атмосфера [315, 434], и мощное сернокислотное выветривание [121]. Возражения ученых, считавших, что образование сульфата в палеопротозойском океане могло осуществляться анаэробными хемолитотрофами (потреблявшими H_2S [501, 520]) либо что наличия кислородных «оазисов» в океане (достаточных для окисления железа и небольшого количества серы) было еще недостаточно для выделения кислорода в атмосферу [436, 529, 547], казались чересчур искусственными. И лишь в 1983 г. появилось весьма изящное, решающее доказательство того, что в ощу-

¹ Этот аргумент довольно слабый [554]. Во-первых, более древние континентальные красноцветы могли не сохраниться в каменной летописи Земли; во-вторых, данные «Викингов» показали, что марсианские красноцветы существуют при содержании O_2 в атмосфере всего 0.13 % — ниже уровня Пастера. К тому же марсианский кислород заведомо абиогенный — фотолитический.

тимых количествах кислород вышел из океана в атмосферу только в мезопротозое. Канадские геологи изучили континентальные отложения, которые в период своего образования находились в непосредственном контакте с атмосферой. Они получили массовое развитие именно в мезопротозое с появлением первых «настоящих» кратонов [298, с. 129]. Типичным представителем их является мощная терригенная надсерия Гурон на Канадском щите, где был изучен изотопный состав серы пиритов [356, 478]. Оказалось, что в трех нижних сериях Гурона (Эллот-Лейк, Хуг-Лейк и Квирк-Лейк) изотопный состав серы очень слабо отличался от метеоритного стандарта: $\delta^{34}\text{S}$ от -1 до $+3.6\text{‰}$, даже если пириты были отобраны непосредственно из графитовых прослоев (т. е. могли бы трактоваться как продукт сульфат-редукции). Но в верхнегуронских отложениях — в серии Кобальт (которую Л. И. Салоп сопоставляет с верхним ятулием) наблюдается резкий разброс величины $\delta^{34}\text{S}$ в интервале от -19 до $+18.3\text{‰}$ с общим средним, сдвинутым в сторону отрицательных значений. Эти данные находятся в прекрасном согласии с появлением в разрезе серии Кобальт (и синхронных ей отложений в других регионах) древнейших красноцветов и с исчезновением железистых кварцитов. «Следовательно, разброс значений $\delta^{34}\text{S}$ для сульфидов из осадочных формаций группы Кобальт можно приписать окислительно-восстановительным реакциям, развитие которых совпадает с возникновением кислородной атмосферы 2.2 млрд. лет назад, что подтверждается появлением красной окраски в цементе пород...» [356, с. 845].

В качестве независимого подтверждения этих замечательных данных можно рассматривать результаты изучения «рядов подвижности элементов»² в древних толщах. Известно, что подвижность железа в процессах гипергенеза лимитируется образованием гидроокиси, подвижность бария — образованием сульфата, иттрия — фосфата. Оказалось, что отложения среднего протерозоя отличаются высокой подвижностью элементов группы Fe и Ba при низкой подвижности иттрия, отложения верхнего протерозоя — низкой подвижностью элементов группы Fe, переменной — Ba и заметной — Y. Из этого заключили, что высокая подвижность группы Fe и Ba была обусловлена недостатком в атмосфере свободного O_2 и соответственно сульфата [48].

Эти весьма любопытные данные позволяют сделать нетривиальное предположение в том, что если в древних черных сланцах наблюдается положительная корреляция Fe (Mn?)—Ba, то это может указывать на низкое содержание O_2 в атмосфере, а значит, на высокое значение фактора F .

Итак, приведенные материалы с несомненностью указывают на эволюцию фактора F : до верхов мезопротозоя он был весьма вы-

² Методика была разработана Н. М. Страховым, а в дальнейшем модифицирована Ю. К. Бурковым [382, с. 245].

соким (может быть, действительно, до 50 %?!), а с этого времени должен резко снизиться. Поскольку фоссилизация ОВ уменьшилась, биосферный цикл углерода стал более замкнутым, поступление O_2 в атмосферу должно было замедлиться! Получается, что рубеж появления достаточно мощной сульфат-редукции был и моментом рождения в гомеостате биосферы сильной обратной связи.

ОЦЕНКА ФАКТОРОВ F_c и P ПО ИЗОТОПНОМУ СОСТАВУ УГЛЕРОДА

Известно, что разница изотопных показателей $\Delta(\delta^{13}C_{орг} - \delta^{13}C_{карб})$ есть своего рода планетарная геохимическая константа, обусловленная процессом фотосинтеза. Она составляет около -25‰ и сохраняет свою величину со времен позднего катархея [553]. При средних величинах $\delta^{13}C_{орг} - 25\text{‰}$ и $\delta^{13}C_{карб} \sim 0\text{‰}$ соотношение масс $C_{орг} : C_{карб}$ в «подвижном резерве углерода» [83] составляет $0.18 : 0.82$ — так называемое соотношение (или коэффициент) Ронова [279]. Поэтому утяжеление углерода карбонатов (при питании биосферы мантийной CO_2 с постоянным изотопным составом $\delta^{13}C \sim -5\text{‰}$) возможно только за счет увеличения резервуара $C_{орг}$.

Следовательно, величина $\delta^{13}C_{карб}$ может служить мерой величины фактора F (а также фактора P).

В литературе подчеркивается, что величина $\delta^{13}C_{карб}$ оставалась неизменной ($\pm 0\text{‰}$) на протяжении всей геологической истории Земли; из этого выводится и неизменность резервуаров $C_{карб}$ и $C_{орг}$: «То обстоятельство, что величина $\delta^{13}C$ морских карбонатов практически начиная с осадочной летописи ложится вблизи 0‰ (PDB), вероятно, означает, что процентное содержание $C_{орг}$ в резервуаре осадочного углерода всегда было близко «коэффициенту Ронова». Другими словами, *органический углерод должен был всегда составлять приблизительно одну пятую часть общего количества осадочного углерода начиная по крайней мере с $3.3 \cdot 10^3$ лет назад* [279, с. 527]. Однако это верно только в среднем, имеются экстремально высокие значения $\delta^{13}C_{карб}$ в некоторых мезопротозойских карбонатах (табл. 53).

Т а б л и ц а 53

Изотопный состав некоторых мезопротозойских карбонатов [553, р. 15, 35, 42]

Выборка	Число анализов	$\delta^{13}C, \text{‰}$ (PDB)	
		Пределы	Среднее $\pm$ стандарт
Доломиты группы Ломагунди, Зимбабве (1.96—2.95 млрд. лет)	11	$-4.9 \div +13.4$	$+9.4 \pm 2.0$
Доломиты карелия, Балтийский щит, район границы Швеции и Финляндии (1.9—2.2 млрд. лет)	8	$+3.1 \div +8.6$	$+4.3 \pm 1.1$

К данным табл. 53 можно добавить еще аномалии величины $\delta^{13}\text{C}_{\text{карб}}$ в мезопротозое Украинского кристаллического щита, достигавшие $+8.2\text{‰}$. Как справедливо замечают В. И. Загнитко и И. П. Луговая [144, с. 50], «в процессе регионального метаморфизма может произойти изменение величины $\delta^{13}\text{C}$ карбонатов только в сторону ее уменьшения. Поэтому карбонаты с $\delta^{13}\text{C}$ выше $+2\text{‰}$ представляют собой интерес». Заметно утяжелен углерод и в некоторых рифейских (Канада, Индия) карбонатах ($+4 \div +6\text{‰}$).

Простой расчет показывает, что для обеспечения такого изотопного состава карбонатов, который зафиксирован в доломитах Зимбабве, соотношение $\text{C}_{\text{орг}}:\text{C}_{\text{карб}}$ должно было составлять $0.5:0.5$ вместо $\sim 0.2:0.8$. **Это означает, что в мезопротозое фоссилизация $\text{C}_{\text{орг}}$ должна была проходить в 2.5 раза интенсивнее, чем раньше или позже!** Этот вывод, как мы знаем, находится в хорошем согласии с глобальным распространением высокоуглеродистых черных сланцев, приуроченных к мезопротозою.

Использованная выше логическая схема (суждение о величине резервуаров $\text{C}_{\text{орг}}$ и $\text{C}_{\text{карб}}$) создает «соблазн» трактовать так всякое утяжеление карбонатного углерода [243, с. 261]. Однако небольшие позитивные аномалии $\delta^{13}\text{C}_{\text{карб}}$ могут объясняться иначе [80, 191]. Изучая изотопный состав углерода на коллекции средних проб фанерозойских осадочных пород Русской платформы и привлекая к анализу ряд образцов докембрийских метаморфических парапород, Э. М. Галимов и др. [191] обнаружили, что изменение $\delta^{13}\text{C}_{\text{карб}}$ происходило синхронно с развитием тектогенеза. Однако в эпохи диастрофизмов углерод докембрийских карбонатов становился изотопно тяжелее, углерод же фанерозойских, наоборот, облегчался! Полагают, что «фактором, преимущественно контролировавшим изотопный состав карбонатов в докембрии, явилось поступление в обменный фонд возрожденной метаморфизмом изотопно тяжелой углекислоты» [191, с. 280]. В фанерозое же этот источник не имел большого значения, так как «произошло многократное ослабление глобальной интенсивности метаморфизма». Ведущим фактором стала не метаморфогенная тяжелая углекислота, а легкая CO_2 — продукт окисления ОВ.

ЭВОЛЮЦИЯ ЗАКОНОМЕРНОСТИ СТРАХОВА

В фанерозое бассейны с прогибанием ложа, недокомпенсированным седиментацией (или чаще — впадины, ванны в бассейнах), где проявлялась закономерность Страхова, были периодически или постоянно стагнированы. Однако известно, что предпосылкой стагнации могло быть повышение температуры воды океана, связанное с потеплением, таянием поляр-

ных льдов и как следствие — с глобальными трансгрессиями. Из этого следует, что в фанерозое закономерность Страхова была тесно «сцеплена» с фактором F ; наибольшее выражение она могла получить в талассократические эпохи. В это время ослабевала океанская циркуляция [413] и падала скорость терригенной седиментации вследствие сокращения площади суши. Выясняется, таким образом, глубокая связь закономерности Страхова с глобальными изменениями климата.

Напротив, в докембрии, как мы видели, фактор F был высок и сам по себе по крайней мере по позднего мезопротозоя (~2 млрд. лет назад). Поэтому закономерность Страхова могла здесь проявляться как эффект н е р а з б а в л е н и я ф о с с и л и з и р о в а н н о г о О В терригенным минеральным веществом. Этому способствовала и общая пониженная скорость докембрийской седиментации. По оценкам Л. И. Салопа [298], к концу мезопротозоя средняя скорость прогибания геосинклиналей составляла около 100 м/млн. лет, а к концу мела она возросла до 300 м/млн. лет, т. е. втрое. Но если в современном океане замедленная скорость седиментации способствует почти полной рециклизации C_{org} , так что он почти не фоссилизуется, то в древней биосфере, при отсутствии развитых трофических цепей [112], мы можем ожидать проявления закономерности Страхова в ее чистом виде.

ЭВОЛЮЦИЯ КОНЦЕНТРАЦИОННОЙ ФУНКЦИИ. ВОЗМОЖНЫЕ СЛЕДСТВИЯ

Термин «концентрационная функция» был употреблен В. И. Вернадским в числе девяти «биогеохимических функций биосферы».¹ В докладе 1931 г. он определялся так: «Концентрационная функция — скопление отдельных элементов из их рассеяния в окружающей среде» [60, с. 289]. Можно считать установленным, что концентрационная функция живого вещества играла некоторую роль в накоплении металлов в черных сланцах. В литературе больше внимания уделяли униформистской трактовке этой роли: подчеркивалось сходство набора элементов-примесей в разновозрастных черных сланцах [243]. Несомненно, что это имеет под собою реальную основу — большую устойчивость биоценоза низших организмов (цианей, бактерий, одноклеточных водорослей). Недавно выяснилось, что так называемый пикопланктон (совокупность существ размером менее 1 мкм) дает 60 % первичной продукции океана. «Открытие продукционной роли пикопланктона приводит к заключению, что даже в современной

¹ А. В. Лапо замечает, что, возможно, точнее было бы говорить «живого вещества биосферы» [182, с. 122].

биосфере цианобактерии ответственны более чем за 1/4 годовой продукции органического вещества» [143, с. 65].

Тем не менее с ходом времени, во-первых, менялось соотношение биоценозов в биосфере, во-вторых, в пределах крупных таксонов (таких, как цианеи) нарождались новые формы, а старые оттеснялись или вымирали. Поэтому оба этих типа эволюции: один на уровне всей биосферы, другой — на уровне отдельных таксонов — могли сопровождаться изменениями концентрационной функции живого вещества.

Изменения на уровне биосферы. Повышение барьеров. Известно, что концентрирование элементов в организме может ограничиваться физиологическими барьерами. Изучая зависимости поглощения химических элементов в системе «почва—растение», А. Л. Ковалевский выделил два их типа — безбарьерный и барьерный. В барьерном типе содержания элементов в растениях нарастают пропорционально их содержанию в почве лишь до определенного предела — барьера, растение ограждает себя от дальнейшего поглощения элементов [165].

Если попробовать применить эту идею в отношении планктона, то за «фоновое содержание в почве» нужно принять среднее содержание элементов в воде Океана, а за повышенные — любые превышения над этим уровнем. Вопрос о том, существует ли барьерный тип поглощения и для морского фитопланктона, становится вполне правомерным. Вопрос этот в настоящее время исследуется (в связи с острыми проблемами охраны акваторий от загрязнения), но данных, подходящих для наших целей, пока немного. Априори следует полагать, что барьеры фитогидробионтов должны быть ниже (а барьерная концентрация соответственно выше), чем для наземных растений, так как первые более эволюционно примитивны и поэтому не должны иметь развитых механизмов защиты от избыточных накоплений элементов. Следовательно, не ограниченное физиологическим барьером («бесконтрольное») поглощение примесей (в том числе таких токсичных, как Hg, Cd, U, Pb, As, Sb) чаще, чем для наземных растений, приводило к катастрофическим последствиям. Вследствие гибели значительной части биоценозов освободившиеся экологические ниши занимали такие резистентные примитивные существа, как цианеи; будучи очень древними, они «привыкли» к экстремальным обстановкам [143, 227]. Сказанное позволяет предполагать, что концентрационная функция фито-гидробионтов (по крайней мере в отношении группы токсичных элементов) должна быть тем выше, чем они эволюционно древнее, примитивнее в смысле физиологического прогресса. **Поэтому при прочих равных условиях следует ожидать увеличения первично-биогенной концентрации элементов-примесей в черных сланцах по мере удревления последних.** Действительная картина, как будто скорее обратная, что, как правильно пишет Н. А. Созинов [243], следует

связывать с выносом элементов-примесей из ОВ при метаморфизме.

Но меняется не только количественная характеристика концентрационной функции (уровень накопления металлов), может меняться и качественная — сам набор элементов, который Н. А. Созинову представляется «удивительно постоянным». Оказывается, что концентрационная функция разных таксонов водных растений существенно различна. Цианеи предпочтительнее накапливают железо и цинк, причем первого на целый порядок выше, чем другие отделы растений. Характерно для них также накопление Co и Ni . Для очень древних багрянок также довольно характерны Co и Ni , а для более эволюционно молодых зеленых водорослей — Cr и Cu . Для бурых водорослей, распространившихся в биосфере лишь в начале палеозоя, специфично концентрирование Ti и V , а самые молодые семенные растения концентрируют Mn и Mo [243, с. 246].

Несомненно, что макроскопический эффект — изменение концентрационной функции — регулировался тонкими молекулярными механизмами, происходила эволюция биомолекул [224].

Изменения на уровне таксонов. Смена металлоферментов? Набор металлов в клетках цианей разного эволюционного уровня как будто показывает закономерное изменение. По-видимому, эволюционная тенденция смены накопления одного металла другим заключалась в использовании для восстановления CO_2 и в других биохимических процессах все более мощных доноров электронов. В последовательном ряду семейств цианей *Chroococcaceae* (время появления не позднее $3 \cdot 10^9$ лет) → *Nostocaceae* ($2 \cdot 10^9$ лет) → *Oscillatoriaceae* ($1 \cdot 10^9$ лет) происходила замена Fe , Zn на Co , Ni и далее на Cu .

Соответственно возрастанию окислительно-восстановительных потенциалов веществ, преимущественно «занятых» в биосфере для осуществления жизненно важных ферментативных реакций, выделяют три стадии биологической эволюции:

3.5—2.0 млрд. лет	— анаэробный фотосинтез, E_h в гидросфере ниже $+0.06 \text{ В}$;
2.0—1.0 » »	— переходный (факультативно аэробный?) фотосинтез, E_h в гидросфере $+0.05 \div +0.42 \text{ В}$;
1.0 млрд. лет—поныне	— аэробный фотосинтез, E_h в гидросфере $+0.55 \text{ В}$ и выше.

Если «развить» эту идею Е. А. Бойченко, Т. М. Удельновой и В. Э. Заринь [243], то можно допустить, что при еще более высоких E_h , приближающихся к пределу устойчивости воды ($+2.07 \text{ В}$ в кислой среде), биота может использовать еще более мощные окислительно-восстановительные системы. Они могут создаваться, например, церием ($\text{Ce}^{3+} \rightleftharpoons \text{Ce}^{4+}$, $E_h = 1.61 \text{ В}$), свинцом ($\text{Pb}^{2+} \rightleftharpoons \text{Pb}^{4+}$, $E_h = 1.69 \text{ В}$), золотом ($\text{Au}^0 \rightleftharpoons \text{Au}^+$, $E_h = 1.7 \text{ В}$), кобальтом ($\text{Co}^{2+} \rightleftharpoons \text{Co}^{3+}$, $E_h = 1.82 \text{ В}$). То, что такое предположение не является полностью фантастич-

ным, показывают расчеты М. И. Будыко, А. Б. Ронова и А. Л. Яншина [47]. В раннем меле содержание кислорода в атмосфере было почти в 1.5 раза выше современного! Значит, и E_h гидросферы был выше, и нельзя исключить, что отдельные формы успели «научиться» использовать в метаболизме такие мощные доноры электронов, как Se , Pb , Au , Co .

Однако на концентрационную функцию влияет не только E_h , но и другие характеристики среды. Как показали опыты Т. М. Удельновой [31], проведенные с тремя видами фотосинтезирующих бактерий и с двумя видами цианей, при изменении условий обитания от гетеротрофных к фотогетеротрофным и далее к фототрофным снижалось использование в метаболизме соединений Fe , V и Co и увеличивалось — Mn и Cr . У фотосинтезирующих цианей *Anabaena*, *Chlorogloea* обнаружилось влияние форм поглощаемого ими азота на уровень накопления поливалентных металлов. При потреблении наиболее окисленной формы NO_3^- цианеи активнее извлекали из воды сильные окислители Mn и Cr , а при усвоении аммонийной формы NH_4^+ накапливались Cu и Ni .

Очень сильное влияние оказывает и pH среды, что вполне понятно хотя бы потому, что окисление легче происходит в щелочных средах. Оказалось, что при низких значениях pH рост и развитие цианей сильно угнетались. Замечательно, что эволюционно более древние *Anabaena*, *Chlorogloea* как бы хуже переносили кислые среды, так как накапливали металлы в щелочной среде, а эволюционно более молодые *Oscillatoria* были способны поглощать металлы в кислой среде. Конечно, это сразу наводит на мысль, что древние океаны были скорее щелочными, чем кислыми. Трудно переоценить важность этих, пока еще малочисленных данных. Если намеченные закономерности будут подтверждены на большем материале, это открыло бы новые возможности для индикации давно исчезнувших фаций: «...характер изменения содержания поливалентных металлов у фототрофов и соотношения этих металлов могут служить для определения среды их обитания. Поливалентные металлы, накопленные фотоавтотрофами, после их отмирания обогащают осадочную толщу. Соотношение металлов позволит сделать заключение об условиях существования таких древних фотоавтотрофов, как *Vendotaenia*, *Gloeocapsomorpha*, *Orestovia*, *Bitelaria* и др.» [31, с. 47].

КОСМОГЕННЫЕ БИОЛОГИЧЕСКИЕ КАТАСТРОФЫ. ВОЗМОЖНЫЕ ИНДИКАТОРЫ

Обнаружение иридиевой аномалии на границе мела и палеогена (соответственно, маастрихтского—датского ярусов) дало мощную поддержку трактовке Болтышской (на Украине), Карской и Усть-Карской (на Пай-Хое) впадин как астроблем — метеоритных кратеров. Идея о том, что резкая смена биот (вымирание

75 % видов) на рубеже маастрихта и данния обусловлена метеоритным ударом по биосфере, обрела прочную почву.

Импактное событие могло сопровождаться вспышкой образования черных сланцев. Во-первых, если в составе континентальных пород «мишени» было много карбонатов, то их мгновенное испарение могло существенно обогатить атмосферу углекислотой, и температура на Земле могла вследствие этого повыситься [222]. Это могло бы повлиять на фактор P . Во-вторых, затемнение атмосферы аэрозолями могло иметь обратный эффект — он и был наиболее вероятной причиной катастрофического вымирания. В этом случае опять-таки можно ожидать образования черных сланцев, но уже за счет фактора F .

Пока трудно проверить эти рассуждения. В разрезе маастрихта—данния в Баварии имеется «переходная зона» мощностью всего 1.2 м, а в ее основании — слой глинистых пород мощностью 25 см. Оказывается, появление глинистого прослоя между карбонатами внизу и вверху отмечается практически во всех разрезах маастрихта—данния во всем мире. Такое резкое падение карбонатности может служить подтверждением высокого парциального давления CO_2 в атмосфере. С другой стороны, довольно заметно увеличиваются и содержания $\text{C}_{\text{орг}}$: $0.08 \pm 0.06 \%$ (маастрихт) $\rightarrow 0.46 \pm 0.37 \%$ (данний). Конечно, нет уверенности в том, что это изменение связано именно с импактным событием, а не обусловлено локальными фациальными факторами. Зато интерпретация изотопных данных оказывается более информативной. Импактное событие должно было резко подавить фотосинтез; поскольку изъятие ^{12}C из подвижного резервуара уменьшилось, то он накопился в растворенном бикарбонате. Последующее образование $\text{C}_{\text{орг}}$ и $\text{C}_{\text{карб}}$ на базе этого облегченного бикарбоната должно было сдвинуть изотопные составы и $\text{C}_{\text{орг}}$ и $\text{C}_{\text{карб}}$ в одну сторону — в сторону облегчения. Это подтверждается: $\text{C}_{\text{орг}}$ облегчен на 4‰ , $\text{C}_{\text{карб}}$ — на 1.5‰ [405]:

	$\text{C}_{\text{орг}}$	$\text{C}_{\text{карб}}$
Даний	-28.2 ± 0.81 (13)	$+0.55 \pm 0.49$ (24)
Маастрихт	-24.2 ± 0.56 (6)	$+1.97 \pm 0.24$ (103)

При этом обогащение датских известняков изотопно-легкими $\text{C}_{\text{орг}}$ и $\text{C}_{\text{карб}}$ прослеживается на 3.8 м по разрезу от контакта с маастрихтом. «Это ясно указывает, что изотопный сдвиг в составе океанского бикарбоната был эффектом долговременным, длившимся по меньшей мере несколько миллионов лет» [405, р. 55].

Иридиевые аномалии, возможно космогенной породы, начали находить и в других стратиграфических интервалах, например в верхнем девоне Западной Австралии [517]. Однако определение платиноидов все еще остается трудной аналитической процедурой, доступной немногим. К тому же

аномалии довольно слабы и всего лишь в несколько раз превышают фоновый уровень. Геохимик, изучающий черные сланцы, привык иметь дело с гораздо более резкими аномалиями, которые легко обнаруживаются даже полуквантитативным спектральным анализом. Нет ли элементов-индикаторов космического вещества с более высоким, чем платиноиды, кларком?

Как видно из данных, приведенных в статье М. А. Назарова и др. [222], таким элементом является никель. В электромагнитной фракции, выделенной из отложений пограничного интервала даний — маастрихт и представленной в основном лимонитовыми конкрециями с примесью пирита, были обнаружены необычно высокие концентрации никеля, достигающие 5 %! На наш взгляд, это убедительное (и достаточное) свидетельство примеси в осадках вещества железных метеоритов [222].

Таким образом, однонаправленное облегчение углерода ОВ и карбонатов, а также геохимические аномалии по Ni, если и те и другие не находят другого разумного истолкования, могут быть индикаторами импактных событий, предварявших образование черных сланцев.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Как научное направление историческая геохимия черных сланцев пребывает еще в стадии становления. Имеются серьезные методические и методологические проблемы, свойственные исторической геохимии [250] вообще: а) отсутствие надежных свидетельств древнейшей (катархейской) жизни; б) трудность вычленения «стратиграфического» фактора в многофакторных геохимических системах; в) противоборство униформизма и эволюционизма в интерпретации фактов.

2. Анализ дилеммы «униформизм или эволюционизм» неожиданно показал их диалектическое единство. Суть дела в том, что биосфера как глобальная система имеет обе характеристики: а) устойчивость к внешним воздействиям (гомеостатичность); б) изменчивость во времени, связанную со свойством саморегуляции. Эти объективно существующие характеристики биосферы обеспечивают право на существование и униформизму и эволюционизму. Их противопоставление уже следует считать архаизмом.

3. Глобальная периодичность появления черных сланцев в колонке стратисферы в общем вписывается в эмпирическую закономерность Ронова, т. е. согласуется с периодами усиленного поступления в биосферу эндогенной CO_2 . Менее доказательна причинная связь массового развития черных сланцев с «биологическими революциями». Это поле будущих исследований.

4. Анализ условий существования литотрофной бактериальной биоты в современных гидротермах [143] позволяет предполагать возможность широкого распространения «водородной жизни» в троговых протогеосинклинальных бассейнах палеопротозоя.

5. С ходом геологического времени эволюционировали сами факторы образования черных сланцев.

Фактор P (биопродукция), по мнению большинства геологов, увеличивался. Однако, согласно концепции В. Е. Закруткина [145], фактор P в катархее, палео- и мезопротозое был выше, чем в фанерозое. Несмотря на остроумную аргументацию, эта идея не может считаться доказанной.

Фактор F (степень фоссилизации) в течение большей части докембрия несомненно был значительно выше, чем в фанерозое. Резкое снижение величины фактора F произошло в конце мезопротозоя (~2 млрд. лет назад). В это время деятельность органотрофных сульфат-редуцирующих бактерий (возникших по меньшей мере на 1 млрд. лет раньше) приобрела геологически значимые масштабы. Это подтверждается надежными новыми данными по изотопии серы континентальных отложений [356]. Периоды усиленной фоссилизации $S_{\text{орг}}$ в стратиффере должны индизироваться аномально тяжелым изотопным составом карбонатного углерода $S_{\text{карб}}$.

Фактор S (скорость минеральной седиментации), в частности эмпирическая закономерность Страхова, имел в докембрии более чистое выражение, чем в фанерозое, вследствие общей пониженной скорости седиментации [298].

6. Косвенные соображения свидетельствуют об эволюции *концентрационной функции* [60] гидробионтов. По-видимому, древнейшие биоты (циано-бактериальные сообщества и, может быть, багрянки?) имели очень невысокие физиологические барьеры против поглощения элементов-примесей из воды или не имели их вовсе. Поэтому (при прочих равных условиях) первично-биогенная фракция элементов-примесей в древних черных сланцах должна быть выше, чем в более молодых. Есть экспериментальные данные о том, что эволюция отдельных таксонов (в частности, цианей) сопровождается использованием металлов — все более мощных доноров электронов.

7. Катастрофические перестройки биосферы, связанные с крупными импактными событиями, могли сопровождаться образованием черных сланцев, обогащенных никелем.

ЛИТЕРАТУРА

1. Аарна А. Я. Об образовании горючих сланцев Эстонского месторождения // Генезис твердых горючих ископаемых. М., 1959. С. 57—68.
2. Аарна А. Я. 60 лет промышленной переработки горючих сланцев в Эстонии // Горючие сланцы. 1984. № 1/3. С. 319.
3. Аблизин Б. Д., Ключина М. Л., Курбацкая Ф. А., Курбацкий А. М. Верхний рифей и венд западного склона Среднего Урала. М., 1982. 140 с.
4. Адышев М. М. О стратиграфическом положении ванадиеносной углисто-кремнисто-сланцевой формации Тянь-Шаня // Докл. АН СССР. 1964. Т. 156, № 3. С. 543—546.
5. Адышев М. М., Калмурзаев К. Е. О седиментационно-диагенетическом происхождении уранового оруденения в углисто-кремнисто-сланцевой формации // Геол. руд. месторож. 1965. № 4. С. 16—25.
6. Адышев М. М., Калмурзаев К. Е., Шабалин В. В. Углисто-кремнисто-сланцевая формация нижнего палеозоя Срединного Тянь-Шаня и связанное с ней молибдено-ванадиевое оруденение // Основные проблемы металлогении Тянь-Шаня. Фрунзе, 1971. С. 151—161.
7. Ажгиревич Л. Ф. Сланценосная формация верхнего палеозоя Белоруссии. Минск, 1982. 210 с.
8. Алексеев Д. А., Васильев В. Г. Рудоносность черных сланцев Северного Прибайкалья // Основные закономерности размещения месторождений цветных и редких металлов Тянь-Шаня. Фрунзе, 1979. С. 52—61.
9. Анкинович С. Г. Нижний палеозой ванадиеносного бассейна Северного Тянь-Шаня и западной окраины Центрального Казахстана. Алма-Ата, 1961. 270 с.
10. Анкинович С. Г., Анкинович Е. А. Условия накопления и формирования рудоносных сланцев нижнего палеозоя в Южном Казахстане // Геохимия осадочных пород и руд. М., 1968. С. 356—374.
11. Анкинович С. Г., Анкинович Е. А., Альжанов Т. М., Калинин С. К. Металлоносность углеродисто-кремнистой ванадиеносной формации Южного Казахстана // Металлогения и рудообразование. Алма-Ата, 1979. С. 132—142.
12. Ассоциации микроэлементов с органическим веществом в осадочных толщах Сибири. Новосибирск, 1984. 157 с.
13. Баженова Т. К., Дробот Д. И., Евтушенко В. М. и др. Рассеянное органическое вещество в отложениях кембрия Сибирской платформы // Геохимия нефтегазовых толщ кембрия Сибирской платформы. Новосибирск, 1972. С. 4—18. (Тр. Сибирск. н.-и. ин-та геол., геофиз. и минер. сырья; Вып. 139).
14. Баженова Т. К., Макаров К. К., Филатов С. С. и др. Геохимические критерии прогноза нефтегазоносности // Геология и нефтегазоносность осадочных бассейнов Восточной Сибири. Л., 1980. С. 79—129.
15. Базилевич Н. И. Биогеохимия Земли и функциональные модели обменных процессов природных экосистем / Тр. Биогеохим. лабор. Ин-та геохим. и аналит. хим. АН СССР, 1979, т. 17. С. 55—73.
16. Байбулатов Э. Б. Ачикташское серноколчеданное месторождение и его генезис. Фрунзе, 1964. 195 с.

17. Басалаев А. А. Метapedиты сейдореченской свиты // Геохимия и условия формирования осадочных толщ докембрия Кольского полуострова. Апатиты, 1980. С. 42—49.
18. Батурин Г. Н. Уран в современном морском осадкообразовании. М., 1975. 152 с.
19. Батурин Г. Н. Фосфориты на дне океанов. М., 1978. 232 с.
20. Бауман Л., Тишендорф Г. Введение в металлогению—минерагению. М., 1979. 372 с.
21. Бахтуров С. Ф. Битуминовые карбонатно-сланцевые формации Восточной Сибири. Новосибирск, 1985. 126 с. (Тр. Ин-та геол. и геофиз. СО АН СССР; Вып. 617).
22. Бахтуров С. Ф., Переладов В. С. Особенности строения куонамской свиты юго-восточного склона Анабарской антеклизы // Проблемы стратиграфии и структурной геологии. М.: ВИНТИ, 1982. № 4430—82 Деп. С. 2—14.
23. Бгатов В. И. Кислород земной атмосферы. (Статья 2. Развитие) / Тр. Сибирск. н.-и. ин-та геол., геофиз. и минер. сырья, 1977. № 250. С. 20—40.
24. Бгатов В. И., Матухина В. Г. Природа «граптолитовых сланцев» // Палеогеографические и литолого-фациальные исследования в СССР. Л., 1969. С. 36—37. (Тезисы докл.).
25. Белолипецкий А. П., Калинин А. А., Ильин Ю. И. Процессы метасоматоза и состав оруденения в углеродистых сланцах зоны Колмозеро-Воронья // Метаморфизм и метаморфогенное рудообразование раннего докембрия. Апатиты, 1984. С. 32—37.
26. Бельков И. В. Кянитовые сланцы свиты кейв. М.; Л., 1963. 321 с.
27. Беляев С. С., Леин А. Ю., Иванов М. В. Роль метанообразующих и сульфатредуцирующих бактерий в процессах деструкции органического вещества // Геохимия. 1981. № 3. С. 437—445.
28. Беркнер Л., Маршалл Л. Кислород и эволюция // Земля и Вселенная. 1966. № 4. С. 32—39.
29. Бескровный Н. С. Неорганическое происхождение нефти и газа: (современное состояние проблемы и направления дальнейших исследований). М., 1985. 46 с.
30. Беус А. А., Грабовская Л. И., Тихонова Л. В. Геохимия окружающей среды. М., 1976. 248 с.
31. Биогеохимические аспекты формирования осадочных пород и руд. Л., 1983. 126 с.
32. Бискэ Н. С., Хазова В. И., Рочев Н. В. Графитовые руды Кителского оловорудного месторождения // Минералогия и геохимия протерозойских образований Карелии. Петрозаводск, 1982. С. 67—72.
33. Блажчишин А. И. Микроконкреции и зональность аутигенного минералообразования в современных донных осадках Балтийского моря // Конкреции и конкреционный анализ. М., 1977. С. 187—190.
34. Блажчишин А. И. Сульфатные микроконкреции в донных осадках Балтийского моря // Рудные конкреции и конкреции рудоносных формаций. Л., 1976. С. 92—93.
35. Блажчишин А. И., Емельянов Е. М. Основные черты геохимии Балтийского моря // Геохимические исследования и поиски полезных ископаемых в Белоруссии и Прибалтике. Минск, 1977. С. 60—156.
36. Блюман Б. А., Ручкин В. В., Бокулев А. А. Углеродистые сульфидизированные породы Сангилена // Геол. и геофиз. 1985. № 4. С. 48—54.
37. Боголюбова Л. И., Стукалова И. Е. Исходный растительный материал сапропелевого вещества меловых «черных сланцев» Атлантического океана // Проблемы литологии Мирового океана: Минералогия и геохимия Атлантического океана. М., 1984. С. 5—9.
38. Боголюбова Л. И., Тимофеев П. П. Состав органического вещества «черных сланцев» котловины Зеленого Мыса (Восточная Атлантика) и их нефтематеринский потенциал // Литол. и полез. ископ. 1978. № 5. С. 3—17.

39. Бойко Т. Ф., Бутузова Г. Ю., Баум Л. И. К вопросу о роли вулканических компонентов, сорбированных пирокластикой, в питании океанов растворенным материалом // Литол. и полез. ископ. 1986. № 1. С. 5—11.
40. Бойченко Е. А., Саенко Т. Н., Удельнова Т. М. Изменение соотношений металлов в эволюции растений // Очерки современной геохимии и аналитической химии. М., 1972. С. 454—458.
41. Бойченко Е. А., Удельнова Т. М. Взаимодействие металлов в эволюции фотоавтотрофных организмов биосферы // Актуальные вопросы современной палеоэкологии. Киев, 1986. С. 11—14.
42. Бондарь В. А., Иванов М. В., Беляев С. С. и др. Вариации изотопного состава углерода метана, образовавшегося при бактериальном восстановлении углекислоты // 9-й Всесоюзный симпозиум по стабильным изотопам в геохимии. Тезисы докл. М., 1982. Т. 1. С. 285—286.
43. Борисов П. А. Карельские шунгиты. Петрозаводск, 1956. 165 с.
44. Боровская И. С. Об углеродистом веществе в рифейских фосфоритах Саянгины // Металлогения осадочных и осадочно-метаморфических пород. М., 1970. С. 136—144.
45. Боровская И. С., Казанцев В. А., Скулков Н. А. Литофациальный контроль фосфатогенности черносланцевой толщи нижнего протерозоя КМА // Литол. и полез. ископ. 1985. № 2. С. 82—94.
46. Босов В. Д. О распределении малых химических элементов в сланцах сузакских слоев Таджикской депрессии // Минералогия Таджикистана. Душанбе, 1982. Вып. 5. С. 218—222.
47. Будыко М. И., Ронов А. Б., Яншин А. Л. История атмосферы. Л., 1985. 208 с.
48. Бурков Ю. К., Певзнер В. С. О вероятной связи эволюции гипергенных геохимических систем с этапностью развития биосы // Эволюция осадочного процесса на континентах и океанах. Новосибирск, 1981. С. 21—22. (Тезисы докл.).
49. Бушинский Г. И. Древние фосфориты Азии и их генезис. М., 1966. 195 с. (Тр. Геол. ин-та АН СССР; Вып. 149).
50. Бушинский Г. И. Формация Фосфория. М., 1969. 110 с. (Тр. Геол. ин-та АН СССР; Вып. 201).
51. Вассоевич Н. Б. Основные закономерности, характеризующие органическое вещество современных и ископаемых осадков // Природа органического вещества современных и ископаемых осадков. М., 1973. С. 11—59.
52. Вассоевич Н. Б., Корнилова Н. Н., Чернышов В. В. О содержании углеродистого органического вещества в континентальном секторе осадочной оболочки Земли // Вестн. МГУ. Геол. 1973. № 1. С. 8—23.
53. Вебер В. В. Нефтеносные свиты и их современные аналоги. М., 1973. 279 с. (Тр. Всес. н.-и. геол.-развед. нефт. ин-та; Вып. 128).
54. Ведеполь К. Г. Геохимическое и петрографическое исследование «медистого сланца» в Северо-Западной Германии // Химия земной коры. М., 1964. Т. 2. С. 398—414.
55. Вейль П. Популярная океанография. Л., 1977. 504 с.
56. Вербицкий В. М. Стратиграфия та особливості металлоносності північно-криворізького комплексу гнейсів. Київ. 1973. 116 с.
57. Вернадский В. И. Биогеохимические очерки. М.; Л., 1940. 250 с.
58. Вернадский В. И. Биосфера. Л., 1926. 146 с.
59. Вернадский В. И. О некоторых основных проблемах биогеохимии // Изв. АН СССР. Сер. геол. 1938. № 1. С. 19—34.
60. Вернадский В. И. Об условиях появления жизни на Земле // Проблемы биогеохимии. М., 1980. С. 278—295.
61. Вернадский В. И. Углерод и живое вещество в земной коре // Очерки геохимии. М., 1963. С. 169—258.
62. Виноградов В. И. Роль осадочного цикла в геохимии изотопов серы. М., 1980. 192 с. (Тр. Геол. ин-та АН СССР; № 351).

63. Виноградов К. Л. Отдел красные водоросли (Rhodophyta) // Жизнь растений. Т. 3: Водоросли. Лишайники. М., 1977. С. 192—214.
64. Вишняков С. Г. Кремнистые образования в карбонатных породах нижнего и среднего карбона северо-западного крыла Подмосковного бассейна // Изв. АН СССР. Сер. геол. 1953. № 4. С. 80—90.
65. Войновский-Кригер К. Г. Кечь-Пельская свита пермских отложений на Западном склоне Полярного Урала // Матер. 2-й геол. конф. Коми АССР. Сыктывкар, 1947. С. 98—108.
66. Войткевич Г. В., Кизильштейн Л. Я., Холодков Ю. И. Роль органического вещества в концентрации металлов в земной коре. М., 1983. 156 с.
67. Волков И. И. Геохимия серы в осадках океана. М., 1984. 271 с.
68. Волкова И. Б., Богданова М. В. Исследование органического вещества металлоносных черносланцевых толщ. Л., 1983. 32 с.
69. Вологдин А. Г. Остатки организмов из шунгитов докембрия Карелии // Докл. АН СССР. 1970. Т. 193, № 5. С. 1163—1166.
70. Волотовская Н. А., Жиров К. К. Хромодержащие минералы свиты Хизовара // Изв. Карело-Финской н.-и. базы АН СССР. 1948. № 1. С. 41—53.
71. Волохин Ю. Г. Кремневые породы Сихотэ-Алиня и проблема происхождения геосинклинальных кремневых толщ. Владивосток, 1985. 196 с.
72. Волохин Ю. Г., Михайлов М. А. Источники кремнезема кремнистых пород восточной части Монголо-Охотской складчатой области // Геохимия и минералогия осадочных комплексов Дальнего Востока. Владивосток, 1979. С. 21—42.
73. Вопросы металлогении, вещественного состава и геологического строения месторождений Казахстана. Алма-Ата, 1978. Вып. 13. 172 с.
74. Второе Всесоюзное совещание по геохимии углерода. М., 1986. 440 с. (Тезисы докл.).
75. Вульчин Е. И. Геохимия пород рифея западного склона Украинского щита // Материалы по минералогии, петрографии и геохимии осадочных пород и руд. Сер. минер., петрография и геохимия. Киев. Вып. 1. 1971. С. 237—255.
76. Габинет М. П. Постседиментационные преобразования флиша Украинских Карпат. Киев, 1985. 148 с.
77. Габинет М. П., Сидорович Я. И., Лубенцова В. Н. О связи органического и минерального вещества в битуминозных аргиллитах менилитовой свиты Украинских Карпат // Минералогия осадочных образований. Киев, 1977. Вып. 4. С. 101—104.
78. Гавшин В. М., Гурари Ф. Г., Матвиенко Н. И. и др. Металлоносность горючих сланцев Оленевского бассейна // Рудная специализация осадочных формаций Сибири. Новосибирск, 1984. С. 91—97.
79. Галдобина Л. П., Голубев А. И. Углеродистые (шунгитосодержащие) породы Онежской мульды и их металлогеническая специализация // Металлогения Карелии. Петрозаводск, 1982. С. 133—143.
80. Галимов Э. М., Мигдисов А. А., Ронов А. Б. Вариации изотопного состава карбонатного и органического углерода осадочных пород в истории Земли // Геохимия. 1975. № 3. С. 323—342.
81. Галушко Я. А., Потапов С. В., Неволин Б. С., Гудзенко В. Т. Древнейшая формация доманикового типа на востоке Сибирской платформы // Геология и нефтегазоносность Восточной Сибири и Дальнего Востока. М., 1975. С. 63—73.
82. Гаррелс Р. М., Крайет Ч. Л. Растворы, минералы, равновесия. М., 1968. 368 с.
83. Гаррелс Р., Маккензи Ф. Эволюция осадочных пород. М., 1974. 270 с.
84. Геология, гидрогеология и железные руды бассейна Курской магнитной аномалии. Т. 1: Геология / Кн. 1: Докембрий. М., 1970. 439 с.
85. Геология и металлогения района Костомукшского железорудного месторождения. Петрозаводск, 1981. 143 с.

86. Геология шунгитоносных вулканогенно-осадочных образований протерозоя Карелии. Петрозаводск, 1982. 204 с.
87. Геохимическая деятельность микроорганизмов в осадках Тихого океана. Пушкино, 1981. 176 с.
88. Геохимические критерии перспектив рудоносности метаморфических комплексов докембрия. Апатиты, 1978. 121 с.
89. Геохимия горючих сланцев. — Тез. докл. 3-го Всес. совещ. Таллин, 1982, 248 с.
90. Геохимия карбонатных отложений системы Камско-Кинельских прогибов. М., 1975. 148 с.
91. Геохимия, минералогия и литология черных сланцев. Тез. докл. Сыктывкар, 1987. 135 с.
92. Геохимия осадочного процесса в Балтийском море. М., 1986. 230 с.
93. Геохимия нефти и нефтяных месторождений. М., 1962. 207 с.
94. Геохимия платформенных и геосинклинальных осадочных пород и руд фанерозойского и верхнепротерозойского возраста / Тез. докл. Всес. совещ. М., 1980. 348 с.
95. Гецева Р. В., Дерягин А. А., Созинов Н. А., Сидоренко С. А. Геологические особенности и ураноносность формаций черных сланцев. М., 1981. 120 с.
96. Гецен В. Г. Строение фундамента Северного Тимана и полуострова Канин. Л., 1975. 144 с.
97. Гойло Э. А., Котов Н. В., Туев Н. А. Экспериментальная гидрослюдизация глинистых минералов в присутствии органических кислот // Кристаллохимия и структурные особенности минералов. Л., 1976. С. 53—61.
98. Головенко В. К. Высокоглиноземистые формации докембрия. Л., 1977. 268 с.
99. Голубев А. И., Ахмедов А. М., Галдобина Л. П. Геохимия черносланцевых комплексов нижнего протерозоя Карело-Кольского региона. Л., 1984. 192 с.
100. Горьковец В. Я., Раевская М. Б., Белоусов Е. Ф., Инина К. А. Геология и металлогения района Костомукшского железорудного месторождения. Петрозаводск, 1981. 143 с.
101. Грачевский М. М., Берлин Ю. М., Дубовский И. Т., Ульмишек Г. Ф. Корреляция разнофациальных толщ при поисках нефти и газа. М., 1976. 296 с.
102. Григорович В. В. О геохимической зональности аномальных содержаний свинца, цинка и меди в отложениях сланценовой карбонатно-терригенной субформации Припятского прогиба // Докл. АН УССР. 1978. Т. 5, № 4. С. 297—299.
103. Григорьева Т. Н., Казанский Ю. П., Ковалёва Л. Т. и др. Изучение карбонатной системы и ее продуктов в хлоридно-карбонатном растворе // Эволюция литогенеза в истории Земли. Новосибирск, 1981. С. 146—152.
104. Гриненко В. А., Гриненко Л. Н. Геохимия изотопов серы. М., 1974. 273 с.
105. Гуляева Л. А., Завьялов В. А., Поделько Е. Я. Геохимия домашиковых отложений Волго-Уральской области. М., 1961. 104 с.
106. Гуляева Л. А., Иткина Е. С. Микроэлементы углей, горючих сланцев и их битуминозных компонентов. М., 1974. 92 с.
107. Гуляева Л. А., Поделько Е. Я. Геохимия битуминозных пресноводных отложений Забайкалья. М., 1967. 132 с.
108. Гурари Ф. Г., Матвиев Н. И. Палеогеография баженовской свиты по распределению в ней урана // Перспективы нефтегазоносности юго-востока Западной Сибири. Новосибирск, 1980. С. 81—91. (Тр. Сибирск. н.-и. ин-та геол., геофиз. и минер. сырья; Вып. 275).
109. Гурвич Е. М. Углеродистые марганценовые формации // Геол. руд. месторож. 1980. Т. 22, № 2. С. 76—84.
110. Гурвич Е. М., Абрамова И. А. Некоторые особенности марганцевой минерализации в тимской свите Курской магнитной аномалии // Марганцевое рудообразование на территории СССР. М., 1984. С. 64—73.

111. Гурвич Е. М., Грибов Е. М., Рахманов В. П. Углеродсодержащая марганценосная формация докембрия // Геология и геохимия марганца. М., 1982. С. 47—59.
112. Давиташвили Л. Ш. Эволюция условий накопления горючих ископаемых в связи с развитием органического мира. М., 1971. 296 с.
113. Давыдов Ю. В. Рифейские карбонатные отложения юго-востока Сибирской платформы и ее обрамления: (состав и происхождение). Новосибирск, 1975. 127 с. (Тр. Ин-та геол. и геофиз. СО АН СССР; Вып. 207).
114. Давыдова Т. Н., Гольдштейн Ц. Л., Суханова С. М. Фации, палеогеография черных сланцев и закономерности распределения урана // Состояние задач советской литологии. М., 1970. Т. 2. С. 172—179.
115. Дегенс Э. Т. Геохимия осадочных образований. М., 1967. 299 с.
116. Дедеев В. А., Анисимов Ю. А., Васильева Л. Ф. и др. Прогноз сланценоности Европейского Севера СССР. Сыктывкар, 1981. 36 с. (Сер. препр. «Научные рекомендации — народному хозяйству»; Вып. 29).
117. Детьненко Л. А. Новые данные об органическом веществе формации черных углеродисто-кремнистых сланцев // Изв. АН КиргССР. 1978. № 3. С. 8—15.
118. Доманикиты Сибири и их роль в нефтегазоносности. Новосибирск, 1982. 138 с.
119. Досин Г. Д. Об углистом веществе карпатских менилитовых аргиллитов // Новые данные по геологии и нефтегазоносности УССР. Львов, 1975. Вып. 12. С. 45—49.
120. Дроздова Т. В. Геохимия аминокислот. М., 1977. 199 с.
121. Дроздовская А. А. Физико-химические условия глобального железнанакпления в раннем протерозое // Докл. АН СССР. 1984. Т. 278, № 4. С. 966—970.
122. Евтушенко В. М. О формировании кремнистых пород в кембрии восточной части Сибирской платформы / Тр. Сибирск. н-и. ин-та геол., геофиз. и минер. сырья, 1978. Вып. 258. С. 45—57.
123. Евтушенко В. М., Конторович А. Э., Малюшко Л. Д. и др. Основные черты геохимии и литологии отложений куонамского типа кембрия Сибирской платформы / Тр. Сибирск. н-и. ин-та геол., геофиз. и минер. сырья. 1969. Вып. 98. С. 72—75.
124. Еганов Э. А. Геосинклинальные фосфориты Сибири и Дальнего Востока. М., 1968. 228 с.
125. Еганов Э. А. Проблемы образования и размещения пластовых фосфоритов. Новосибирск, 1974. 183 с.
126. Еганов Э. А. Структура комплексов фосфоритоносных отложений. Новосибирск, 1983. 135 с.
127. Еганов Э. А., Советов Ю. К. Каратау — модель региона фосфоритонакопления. Новосибирск, 1979. 192 с. (Тр. Ин-та геол. и геофиз. СО АН СССР; Вып. 427).
128. Егоров А. И. Угленосные и горючесланцевые формации европейской части СССР. Ростов-на-Дону, 1985. 192 с.
129. Елисеев А. И. Сравнительный формационный анализ ограничений платформ в палеозое. Сыктывкар, 1982. 56 с. (Сер. препр. «Научные доклады»; Вып. 78).
130. Елисеев А. И. Стратиграфия и литология каменноугольных отложений гряды Чернышева. М.; Л., 1963. 174 с.
131. Елисеев А. И. Формации зон ограничения Северо-Востока Европейской платформы. Л., 1978. 204 с.
132. Елисеев А. И., Юдович Я. Э., Беляев А. А. и др. Осадочные формации Лемвинской зоны Урала и перспективы их рудоносности. Сыктывкар, 1986. 28 с. (Сер. препр. «Научные доклады»; Вып. 151).
133. Елисеев А. И., Юдович Я. Э., Беляев А. А., Семенов Г. Ф. Осадочные формации Пай-Хоя и перспективы их рудоносности. Сыктывкар, 1984. 49 с. (Сер. препр. «Научные рекомендации — народному хозяйству»; Вып. 48).

134. Емельянов Е. М., Волков И. И., Розанов А. Г. и др. Процессы восстановительного диагенеза в осадках впадин // Геохимия осадочного процесса в Балтийском море. М., 1986. С. 131—176.
135. Емельянов Е. М., Митропольский А. Ю., Шимкус К. М., Мусса А. А. Геохимия Средиземного моря. Киев, 1979. 132 с.
136. Ермолаев Н. П., Созинов Н. А. Стратиформное рудообразование в черных сланцах. М., 1986. 174 с.
137. Жданова Л. В. Влияние палеофациальных условий формирования на геохимические особенности отложений: (на примере жайминской свиты Восточного Саяна) // Петрология и геохимия метаморфических формаций Сибири. Новосибирск, 1979. С. 101—120. (Тр. Ин-та геол. и геофиз. СО АН СССР; Вып. 407).
138. Жоров В. А., Богуславский С. Г., Бабинец А. Е. и др. Геохимия урана в Черном море // Геохимия. 1982, № 8. С. 1195—1203.
139. Жуков Ф. И. Рудные месторождения в породах низких ступеней метаморфизма Карпато-Балканской области. Киев, 1978. 165 с.
140. Жуховицкая А. Л., Генералова В. А. Сульфидообразование в озерном литогенезе малых водоемов: (на примере Белоруссии) // Докл. АН БССР. 1985. Т. 29, № 4. С. 359—362.
141. Забияка А. И. Особенности литологии и метаморфизма терригенных отложений докембрийских ритмичнослоистых толщ Таймыра // Докл. АН СССР. 1974. Т. 215, № 4. С. 951—954.
142. Забияка А. И. Стратиграфия и осадочные формации докембрия Северо-Западного Таймыра. Красноярск, 1974. 128 с. (Тр. Сибирск. н.-и. ин-та геол., геофиз. и минер. сырья; Вып. 143).
143. Заварзин Г. А. Бактерии и состав атмосферы. М., 1984. 199 с.
144. Загнитко 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.
145. Закруткин В. Е. Высокоуглеродистые формации раннего докембрия европейской части СССР. Ростов-на-Дону, 1982. 288 с.
146. Залесский М. Д. Первый опыт микроскопического исследования нижневолжского горючего сланца // Изв. сапропел. ком. АН СССР. 1928. Вып. 4. С. 1—28.
147. Зацепина Е. Ф. О первичном составе кристаллических сланцев свиты хр. Карпинского (Енисейский край) // Вестн. МГУ. Геол. 1980. № 3. С. 21—29.
148. Зейболд Е., Бергер В. Дно океана: Введение в морскую геологию. М., 1984. 320 с.
149. Зеленин Н. И., Озеров И. М. Справочник по горючим сланцам. М., 1983. 248 с.
150. Злобин В. А. Радиогеохимические исследования в связи с изучением золоторудных месторождений // Условия образования, принципы прогноза и поисков золоторудных месторождений. Новосибирск, 1983. С. 95—109. (Тр. Ин-та геол. и геофиз. СО АН СССР; Вып. 533).
151. Иванов В. В., Поплавко Е. Н. Рений в месторождениях цветных металлов и горючих ископаемых // Комплексные месторождения халькофильных редких элементов. М., 1982. С. 212—242.
152. Иванов М. В. Распространение и геохимическая деятельность бактерий в осадках океана // Химия океана. М., 1979. Т. 2. С. 312—349.
153. Игнатов Б. Ф. О верхнем пределе концентраций органического вещества в нефтематеринских отложениях // Изв. вузов: Нефть и газ. 1968. № 8. С. 17—21.
154. Казанский Ю. П. Седиментология. Новосибирск, 1976. 272 с.
155. Калинин Ю. К., Усенбаев К. У., Ковалевский В. К. Структура шунгита как функция условий его формирования // Минералогия и геохимия докембрия Карелии. Петрозаводск, 1979. С. 111—123.

156. Каныгин А. В. Об условиях образования граптолитовых сланцев Северо-Востока СССР / Тр. Ин-та геол. и геофиз. СО АН СССР, 1973. Вып. 47. С. 58—67.
157. Каплан М. Е., Вавилов М. Н. Состав и генезис битуминозных отложений триаса северо-востока Сибири // Литол. и полез. ископ. 1976, № 5. С. 80—99.
158. Катагенез и нефтегазоносность. Л., 1981. 240 с.
159. Катченков С. М. Малые элементы в доманиковых отложениях / Тр. Всес. нефт. н.-и. геол.-разв. ин-та, 1971. Вып. 294, сб. 11. С. 165—170.
160. Катченков С. М. О значении глубинных разломов на накопление органического углерода в осадочных породах / Тр. Всес. нефт. н.-и. геол.-разв. ин-та, 1969. Вып. 279. С. 337—339.
161. Клемин В. П., Пацков А. А. Золото в углеродсодержащих сланцевых толщах Башкирии // Докл. АН СССР. 1979. Т. 244, № 3. с. 686—689.
162. Клер В. Р., Ненахова В. Ф. Парагенетические комплексы полезных ископаемых сланцевых и угленосных толщ. М., 1981. 175 с.
163. Клесмент И. Р. О генезисе прибалтийских горючих сланцев // Горючие сланцы. 1985. Т. 2, № 1. С. 12—22.
164. Ключина М. Л. Палеотечения в доманиковом бассейне // Литология и условия образования докембрийских и палеозойских отложений Урала. Свердловск, 1981. С. 35—53.
165. Ковалевский А. Л. Особенности формирования рудных биогеохимических ореолов. Новосибирск, 1975. 116 с.
166. Коган Б. И. Редкие металлы: Состояние и перспективы. М., 1979. 356 с.
167. Кодина Л. А., Галимов Э. М. Формирование изотопного состава углерода органического вещества «гумусового» и «сапропелевого» типов в морских отложениях // Геохимия. 1984. № 11. С. 1742—1756.
168. Колесников М. П., Егоров И. А. Металлопорфирины в отложениях докембрия // Докл. АН СССР. 1977. Т. 233, № 3. С. 483—486.
169. Конкреции и конкреционный анализ нефтегазоносных формаций. Тез. докл. Всес. науч. конф. Тюмень, 1983. 149 с.
170. Конторович А. Э. Геохимические методы количественного прогноза нефтегазоносности. М., 1976. 249 с. (Тр. Сибирск. н.-и. ин-та геол., геофиз. и минер. сырья; Вып. 229).
171. Конторович А. Э. Основные черты геохимии юрских и нижнемеловых отложений // Геохимия юрских и нижнемеловых отложений Западно-Сибирской низменности. М., 1971. С. 32—139. (Тр. Сибирск. н.-и. ин-та геол., геофиз. и минер. сырья; Вып. 36).
172. Конторович А. Э., Полякова И. Д., Стасова О. Ф. и др. Органическая геохимия мезозойских нефтегазоносных отложений Сибири. М., 1974. 189 с. (Тр. Сибирск. н.-и. ин-та геол., геофиз. и минер. сырья; Вып. 164).
173. Коротеев В. А., Зоненшайн Л. П., Парначев В. П. и др. Офиолиты Южного Урала. Свердловск, 1985. 80 с.
174. Котлуков В. А. Диктионемовые сланцы // Геология СССР. М., 1975. Т. 1. С. 37—39.
175. 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.
176. Краснов С. Г., Белецкая С. Н., Лебедев Б. А., Петрова Г. В. Новые данные о формировании коллекторов в баженовской свите Западной Сибири // Докл. АН СССР. 1980. Т. 255, № 1. С. 155—157.
177. Краснов С. Г., Лебедев Б. А. Нефть баженовской свиты // Природа. 1982. № 8. С. 80—85.
178. Крыжановский В. А. Геохимия месторождений шунгита // Минеральное сырье. 1931. Т. 6, № 10/11. С. 955—967.
179. Куземко В. Н., Мамчур Г. П., Гнутенко Н. А., Коваль-

чук И. А. Изотопный состав углерода «ягнобских сланцев» и его генетический смысл // Докл. АН ТаджССР. 1982. Т. 25, № 7. С. 413—416.

180. Кузнецов С. И., Саралов А. И., Назина Т. Н. Микробиологические процессы круговорота углерода и азота в озерах. М., 1985. 213 с.

181. Кулиш Е. А. Высокоглиноземистые метаморфические породы нижнего архея Алданского щита и их литология. Хабаровск, 1973. 369 с.

182. Лапо А. В. Живое вещество биосферы и формирование осадочных пород и руд // Изв. АН СССР. Сер. геол. 1977. № 11. С. 121—130.

183. Лапо А. В. Следы былых биосфер. М., 1979. 175 с.

184. Лебедев Б. А. и др. Влияние эпигенетических процессов на параметры коллекторов и покрышек в мезозойских отложениях Западно-Сибирской низменности. Л., 1976. 132 с. (Тр. Всес. нефт. н.-и. геол.-разв. ин-та; Вып. 361).

185. Лебедев Б. А., Дорофеева Т. В., Краснов С. Г. и др. Вещественный состав и природа емкости глинисто-сапропелево-кремнистых нефтеносных отложений баженовской свиты (верхняя юра) Западной Сибири // Литол. и полез. ископ. 1979. № 2. С. 90—101.

186. Лебедева Г. В. Вторичные изменения органоментмориллонитовых соединений в доманикитах // Закономерности размещения коллекторов сложного строения и прогноз нефтегазоносности. Л., 1985. С. 94—99.

187. Леин А. Ю., Иванов М. В. Расход S_{org} при редуционных процессах в осадках Тихого океана: (по методу радиоактивных изотопов S^{35} и C^{14}) // Докл. АН СССР. 1980. Т. 252, № 1. С. 217—219.

188. Лидер М. Р. Седиментология: Процессы и продукты. М., 1986. 439 с.

189. Лисицын А. П. Вклад эндогенного вещества в океанскую седиментацию // Литология на новом этапе развития геологических знаний. М., 1981. С. 20—45.

190. Литология и геохимия раннего докембрия. Апатиты, 1977. 149 с.

191. Литология и осадочная геология докембрия / Тез. докл. 10-го Всес. литол. совещ. М., 1973. 400 с.

192. Литология и осадочная геология докембрия. Тез. докл. 5-го Всес. совещ. Алма-Ата, 1981. 199 с.

193. Лобанов М. П., Радченко К. М., Чернецкая И. И. и др. Рудоносные углистые пелитонды линейных зон смятия Патомского нагорья // Геол. и геофиз. 1976. № 9. С. 34—45.

194. Логинов В. Ф. Вулканические извержения и климат. Л., 1984. 64 с.

195. Лоог А. К геохимии нижнего ордовика Эстонии / Тр. Ин-та геол. АН Эст. ССР. 1962. Вып. 10. С. 273—291.

196. Лопатин Н. В. Образование горючих ископаемых. М., 1983. 192 с.

197. Лощинин В. П., Чистяков П. А. Литология докембрийских отложений юга Тамдытау (Центральные Кызылкумы) // Допаалеозойские и палеозойские осадочные формации Узбекистана. Ташкент, 1973. С. 5—50.

198. Македонов А. В. История и современное состояние изучения конкреций, их геологическое значение // Конкреции и конкреционный анализ. Л., 1970. С. 3—11.

199. Македонов А. В. Конкрециеобразование как особый тип морфогенеза и его роль в рудогенезе // Рудные конкреции и конкреции рудоносных формаций. Л., 1976. С. 4—8.

200. Максимов С. В. Эколого-фациальные особенности и условия образования доманика. М., 1970. 84 с.

201. Малдре Я. Я. Молибден в диктионемовых сланцах Северной Эстонии // Литол. и полез. ископ. 1976, № 5. С. 94—98.

202. Малиновский Ю. М. Синфазная стратиграфия фанерозоя. М., 1982. 176 с.

203. Манская С. М., Дроздова Т. В. Геохимия органического вещества. М., 1964. 315 с.

204. Манская С. М., Кодина Л. А. Геохимия лигнина. М., 1975. 232 с.
205. Маркова Л. Г. Литолого-формационные критерии распределения органического вещества в ордовике и силуре Тунгусской синеклизы // Основные проблемы литологии Сибири. Новосибирск, 1982. С. 88—98.
206. Мармо В. В. Древние сапропели как возможный источник рудообразующих компонентов // Региональный метаморфизм и метаморфогенное рудообразование. Л., 1970. С. 289—294.
207. Медников Б. М. Дарвиновский принцип дивергенции и молекулярная биология // Природа. 1982. № 6. С. 70—80.
208. I Международный геохимический конгресс. (СССР, Москва, 20—25 июля, 1971). М., 1973. Т. 4, кн. 2: Осадочные процессы. 255 с.
209. Мележик В. А., Предовский А. А. Геохимия раннепротерозойского литогенеза: На примере северо-востока Балтийского щита. Л., 1982. 208 с.
210. Меньяйлов И. А., Никитина Л. П., Шапарь В. Н. Геохимические особенности эксгалиций Большого трещинного Толбачинского извержения. М., 1980. 235 с.
211. Металлогения Тянь-Шаня, Фрунзе, 1968. 436 с.
212. Микроэлементы в каустобилитах и осадочных породах. М., 1965. 128 с.
213. Мирошников А. Е., Бровков Г. Н., Голышев С. И., Охапкин Н. А. Углеродистое вещество в рифейских сульфидоносных черных сланцах Линейного свинцово-цинкового месторождения: (Енисейский край) // Литол. и полез. ископ. 1977. № 3. С. 141—148.
214. Мирчинк М. Ф., Мкртчян О. М., Трохова А. А., Митрейкин Ю. Б. Палеотектонические и палеогеоморфологические особенности Волго-Уральского доманиковского бассейна // Изв. АН СССР. Сер. геол. 1975. № 12. С. 9—18.
215. Митропольский А. Ю., Безбородов А. А., Овсяный Е. И. Геохимия Черного моря. Киев, 1982. 143 с.
216. Молчанов В. И. Опыты по синтезу углеводородов при тонком измельчении минеральных веществ в воде // Докл. АН СССР. 1967. Т. 174, № 5. С. 1185—1187.
217. Морозов О. В. Остановка 3:3 — карьер Октябрьский // Эстонская Советская Социалистическая Республика: Экскурсии 027 и 028. Сводный путеводитель / МГК 27-я сессия. М., 1984. Таллин, 1984. С. 54—59.
218. Московченко Н. И., Турченко С. И. Метаморфизм кианит-силлиманитового типа и сульфидное оруденение. Л., 1975. 137 с.
219. Мянниль Р., Бауэрт Х. Строение курузеского горизонта по меридиональному профилю, пересекающему Эстонское и Таласское месторождения горючих сланцев // Изв. АН ЭССР. Геол. 1984. Т. 33, № 3/4. С. 113—119.
220. Наги Б., Наги Л. Органическое вещество в древних осадках Земли // Корреляция докембрия. М., 1977. Т. 1. С. 236—256.
221. Назаркин Л. А. Влияние темпа седиментации и эрозионных срезов на нефтегазоносность осадочных бассейнов. Саратов, 1979. 336 с.
222. Назаров М. А., Барсукова Л. Д., Колесов Г. М. и др. Происхождение иридиевой аномалии на границе маастрихтского и датского ярусов // Геохимия. 1983. № 8. С. 1160—1178.
223. Найдин Д. П., Похиялайнен В. П., Кац В. И., Красилов В. А. Меловой период: Палеогеография и палеоокеанология. М., 1986. 362 с.
224. Накопление и преобразование органического вещества современных и ископаемых осадков. М., 1978. 209 с.
225. Натапов Л. М. Отложения типа доманиковой формации на северо-востоке Сибирской платформы // Сов. геология. 1962. № 11. С. 110—112.
226. Неволин Б. С., Потапов С. В., Гудзенко В. Т., Камин-

- ский Ф. В. Кембрийские отложения доманикового типа на востоке Алданского щита // Сов. геология. 1974. № 3. С. 83—94.
227. Неручев С. Г. Уран и жизнь в истории Земли. Л., 1982. 208 с.
228. Неручев С. Г., Рогозина Е. А., Зеличенко И. А. и др. Нефтегазообразование в отложениях доманикового типа. Л., 1986. 247 с.
229. Нечаев С. В. Геолого-геохимическая природа оруденения в осадочном чехле западной части Восточно-Европейской платформы. Киев, 1978. 192 с.
230. Нечаев С. В. Черносланцевые формации Европы и связанное с ними оруденение // Геол. журн. 1982. Т. 42, № 6. С. 65—75.
231. Никитина А. П. Бокситы Курской магнитной аномалии: (Воронежская провинция) // Платформенные бокситы СССР. М., 1971. С. 69—92.
232. Нишанходжаев Р. Н., Семашева И. Н. К петрографической характеристике туранских горючих сланцев / Науч. тр. Ташкентск. ун-та. 1974. Вып. 438. С. 149—151.
233. Нишанходжаев Р. Н., Семашева И. Н., Капустянский И. Д. К геохимии рения в туранских горючих сланцах / Науч. тр. Ташкентск. ун-та. 1974. Вып. 438. С. 141—148.
234. Новошапин А. А. Минеральная часть поволжских сланцев: Теоретические основы формирования строительных материалов и опыт применения их в строительстве. Куйбышев, 1973. 120 с.
235. Обут А. М. Граптолитовые сланцы силура и связанные с ними нефтепроявления в Средней Азии // Геология и геохимия. (Доклады и статьи). Л., 1957. Т. 1(7). С. 228—235.
236. Озеро-убийца в Камеруне // Природа. 1986. № 10. С. 119. Трагедия в Камеруне // Природа, 1987. № 4. С. 115—116.
237. Олейник В. В., Олейник Е. С. О роли фитопланктона в образовании нижнеэоценовых горючих сланцев Таджикской депрессии и Гиссарского хребта // Планктон и органический мир пелагиали в истории Земли. Л., 1979. С. 52—57.
238. Органическая геохимия палеозоя и докембрия Сибирской платформы и прогноз нефтегазоносности. Л., 1981. 211 с.
239. Органическое вещество современных и ископаемых осадков и методы его изучения. М., 1974. 332 с.
240. Ордынец Г. Е. К вопросу о возрасте углисто-кремнистых сланцев Ишимской Луки // Бюл. МОИП. 1969. Т. 44, № 6. С. 54—60.
241. Осадочные палеозойские формации Пай-Хоя. Сыктывкар, 1986. 80 с. (Тр. Ин-та геол. Коми фил. АН СССР; Вып. 56).
242. Палвад्रे Р., Утсаль К., Ахелик В., Халдна Ю. Исследование минерального состава граптолитового аргиллита Эстонии // Горючие сланцы. 1984. № 1/2. С. 162—170.
243. Палеонтология докембрия и раннего кембрия. Л., 1979. 304 с.
244. Парначев В. П., Петров В. П., Лукошков В. Н. и др. Фосфатсодержащие породы Сысертско-Ильменогорской структуры на Южном Урале // Геология зоны сочленения Урала и Восточно-Европейской платформы. Свердловск, 1984. С. 119—130.
245. Парпарова Г. М. Влияние концентрации рассеянного органического вещества на его микрокомпонентный состав // Зап. ЛГИ. 1973. Т. 65, № 2. С. 120—124.
246. Парпарова Г. М. К вопросу об осернении рассеянного органического вещества пород // Химия тверд. топлива. 1975. № 3. С. 15—23.
247. Парпарова Г. М., Неручев С. Г., Гинзбург А. И. и др. Исходный материал и фациально-геохимические условия формирования вещественно-петрографического состава ОВ разновозрастных доманикоидных отложений // Геохимия. 1984. № 12. С. 1882—1885.
248. Парпарова Г. М., Неручев С. Г., Жукова А. В. и др. Сапропелевое рассеянное органическое вещество в зоне больших глубин и высоких градаций катагенеза: (по данным химико-углепетрографических исследований) // Горючие сланцы. 1986. № 3/2. С. 121—133.
249. Патрунов Д. К. Доломиты и доломитизация. М., 1983. 121 с. (Итоги науки и техн. ВИНТИ. Общ. геол.; Вып. 17).
250. Перельман А. И. Геохимия. М., 1979. 423 с.
251. Перельман А. И. Геохимия элементов в зоне гипергенеза. М., 1972. 288 с.

252. Перельман А. И., Самонов А. Е. Геохимия ландшафта и рифтогенез // Вестн. МГУ. Геогр. 1986. № 2. С. 25—29.
253. Петерселль В., Минеев Д., Лоог А. О минералогии и геохимии обловых песчаников и диктонемовых сланцев Северной Эстонии // Уч. зап. Тартуск. ун-та. 1981. Вып. 561. С. 30—49.
254. Петров Б. В., Макрыгина В. А. Геохимия регионального метаморфизма и ультраметаморфизма. Новосибирск, 1975. 342 с.
255. Петров В. Г. Докембрий западного обрамления Сибирской платформы: (геология и петрохимия). Новосибирск, 1982. 207 с. (Тр. Ин-та геол. и геофиз. СО АН СССР; Вып. 511).
256. Петров В. Г. Золото и органическое вещество в осадочно-метаморфических толщах докембрия Енисейского края / Тр. Ин-та геол. и геофиз. СО АН СССР. 1977. Вып. 370. С. 21—34.
257. Петрохимия осадочных и вулканогенно-осадочных формаций докембрия. Л., 1983. 256 с.
258. Плуман И. И. Распределение урана, тория и калия в отложениях Западно-Сибирской плиты // Геохимия. 1975. № 5. С. 756—767.
259. Плуман И. И. Ураноносность черных битуминозных аргиллитов верхней юры Западно-Сибирской плиты // Геохимия. 1971. № 11. С. 1362—1368.
260. Плуман И. И., Запивалов Н. П. Условия образования битуминозных аргиллитов волжского яруса Западно-Сибирской нефтегазоносной провинции. — Изв. АН СССР. Сер. геол. 1977. № 9. С. 111—117.
261. Плякин А. М. Литолого-стратиграфические особенности рифейских отложений Западной структурно-фациальной зоны Среднего Тимана. // Изв. АН СССР. Сер. геол. 1972. № 7. С. 128—139.
262. Подклетнов Н. Е. Вулканогенное органическое вещество. М., 1985. 128 с.
263. Полуаршинов Г. П., Ковалёв А. Д., Золотарёв В. Н. Углеродисто-кремнистые ванадиеносные сланцы северо-востока Центрального Казахстана. М., 1974. 13 с. ВИНТИ, № 1987-76 Деп.
264. Полуновский Р. М. Литолого-петрографические особенности, стратиграфия и металлогения гнейсовой серии Центрального Приазовья. Автореф. дис. ... канд. геол.-минер. наук. М., 1970. 27 с.
265. Поплавко Е. М., Иванов В. В., Логинова Л. Г. и др. Некоторые особенности проявления рения и других металлов в горючих сланцах Средней Азии // Геохимия. 1977. № 2. С. 273—282.
266. Порфирьев В. Б., Гринберг Я. В., Ладиженский М. Р. та ин. Мешітові сланці Карпат. Київ, 1963. 207 с.
267. Предовский А. А. Реконструкция условий седиментогенеза и вулканизма раннего докембрия. Л., 1980. 152 с.
268. Предовский А. А., Федотов Ж. А., Ахмедов А. М. Геохимия печенгского комплекса. Л., 1974. 139 с.
269. Проблемы осадочной геологии докембрия: Углеродистые отложения и их рудоносность. М., 1981. Вып. 7, кн. 1. 214 с.; 1981. Кн. 2. 259 с.
270. Проблемы осадочной геологии докембрия: Биогенные и осадочные отложения в докембрии. М., 1985. Вып. 10. 199 с.
271. Прохоров В. Г. Очерк исторической геохимии серы // Минералы и парагенезисы минералов горных пород и руд Красноярского края. Новосибирск, 1982. С. 125—133.
272. Проценко В. Ф. Об одной особенности гипогенного рудообразования в черносланцевых толщах Центральных Кызылкумов // Вопросы минералогии и геохимии Узбекистана. Ташкент, 1977. С. 88—94.
273. Псаломщикова К. И. К вопросу о битуминозности «медистого сланца» перми ГДР / Тр. Всес. нефт. н.-и. геол.-разв. ин-та, 1971. Вып. 294. С. 146—151.
274. Пугачев В. И., Калмыкова Ю. А. Изучение палеогеохимических условий накопления органического вещества горючих сланцев в Волжско-Печорской сланценоносной провинции. Ростов-на-Дону, 1984. 51 с. ВИНТИ, № 1060—85 Деп.
275. Пучков В. Н. Батинальные комплексы пассивных окраин геосинклинальных областей. М., 1979. 260 с.

276. Радченко О. А., Рогозина Е. А. О соотношениях в изменении функциональных групп и летучих продуктов углефикации гумусовых углей // Химия тверд. топл. 1975. № 3. С. 3—15.
277. Разработка и использование запасов горючих сланцев / Тр. 1-го Симпоз. ООН по разраб. и использ. запасов горюч. сланцев. Таллин, 1970. 623 с.
278. Разумная Е. Г. Изучение распределения молибдена и ванадия в углито-кремнистых сланцах методом центрифугирования // Современные методы минералогических исследований горных пород и минералов. М., 1957. С. 49—54.
279. Ранняя история Земли. М., 1980. 620 с.
280. Раудсепп Х. Т. О генезисе эстонского горючего сланца — кукурсита // Генезис твердых горючих ископаемых. М., 1959. С. 69—76.
281. Рейфман Л. М. Кремнистые породы и вулканизм карпатского олигоцена // Осадочные породы и руды. Киев, 1980. С. 191—199.
282. Робонен В. И., Рыбаков С. И., Ручкин Г. В. и др. Серноколчеданные месторождения Карелии. Петрозаводск, 1978. 192 с. (Тр. Ин-та геол. Карельск. фил. АН СССР; Вып. 37).
283. Рогозина Е. А. К вопросу об изменении углей различных генетических типов в процессе метаморфизма // Изв. АН СССР. Сер. геол. 1966. № 2. С. 86—93.
284. Родионова К. Ф. Геохимия рассеянного органического вещества и нефтематеринские породы девонских отложений Волго-Уральской нефтегазодной области. М., 1967. 359 с. (Тр. Всес. н.-и. геол.-разв. нефт. ин-та; Вып. 53).
285. Розанов А. Ю. Что произошло 600 миллионов лет назад. М., 1986. 95 с.
286. Розен О. М., Сидоренко С. А., Близнюченко Л. М. К вопросу о формационном анализе докембрийских метаморфических комплексов // Сов. геол. 1972. № 3. С. 44—56.
287. Розен О. М., Сидоренко С. А., Созинов Н. А. Углеродистые отложения докембрия и фанерозоя: (основные аспекты сравнительно-формационных исследований) // Проблемы осадочной геологии докембрия. М., 1975. Вып. 4, кн. 2. С. 141—155.
288. Романкевич Е. А., Данюшевская А. И., Беляева А. Н., Русанов В. П. Биогеохимия органического вещества арктических морей. М., 1982. 240 с.
289. Романович В. В. Биостратиграфические особенности мезозойских отложений Северо-Востока европейской части СССР. Сыктывкар, 1981. 43 с. (Сер. препр. «Научные доклады»; Вып. 67).
290. Ронов А. Б. Осадочная оболочка Земли: (Количественные закономерности строения, состава и эволюции). М., 1980. 80 с.
291. Ронов А. Б., Мигдисов А. А., Ярошевский А. А. Источники вещества и проблема эволюции осадочной оболочки и земной коры // 27-й МГК Докл. Т. II. Секц. С11: Геохимия и космохимия. М., 1984. С. 139—148.
292. Руусма А. Геолог, исследователь эстонских горючих сланцев: К 100-летию со дня смерти Г. П. Гельмерсена // Горючие сланцы. 1985. Т. 2, № 2. С. 218—219.
293. Рухин Л. Б. Гранулометрический анализ рыхлых и слабосцементированных осадочных пород // Методы изучения осадочных пород. М., 1957. Т. 1. С. 314—343.
294. Рухин Л. Б. Основы общей палеогеографии. Л., 1962. 628 с.
295. Рябенко В. А., Моськина О. Д. Углеродистая формация центральной части Украинского щита. Киев, 1980. 52 с. (Препр. Ин-та геол. наук АН УССР; Вып. 80-1).
296. Савельев В. Ф. К петрохимической характеристике осадочно-метаморфических пород гор Ауминзатау (Юго-Западные Кызылкумы) // Геология, минералогия и геохимия рудных полей Узбекистана. Ташкент, 1970. С. 188—194. (Зап. Узбекист. отд. Всес. минерал. о-ва; Вып. 21).
297. Савельев В. Ф. О редких и рассеянных элементах в палеозойских углеродисто-кремнистых породах // К геохимии и литологии Средней Азии. Л., 1972. С. 223—231.

298. Салоп Л. И. Геологическое развитие Земли в докембрии. Л., 1982. 343 с.
299. Самойлов Я. В. Палеофизиология (палеобиохимия) и ее геологическое значение // Биолиты. Л., 1929. С. 77—92.
300. Сахибгареев Р. С. К вопросу о литификации битуминозных карбонатных отложений // Докл. АН СССР. 1976. Т. 227, № 2. С. 451—454.
301. Седикахиты на разных этапах литогенеза. М., 1982. 197 с.
302. Семашева И. Н., Нишанходжаев Р. Н., Капустянский И. Д. К геохимии некоторых переходных элементов в туранских горючих сланцах / Науч. тр. Ташкентск. ун-та. 1975. Вып. 461. С. 29—32.
303. Семенов Н. П. Геохимия осадочно-вулканогенных формаций Украинского щита (центральная часть). Киев, 1985. 143 с.
304. Семенов Н. П., Половко Н. И., Грицков Я. М. и др. Геология железисто-кремнистых формаций Украины. Киев, 1959. 688 с.
305. Семин Г. И. Общие закономерности распределения фитопланктона в океане с точки зрения процессов осадконакопления // Гидродинамика и осадкообразование. М., 1983. С. 117—130.
306. Сердюченко Д. П. Архейские турмалиновые и другие метаосадочные гнейсы Приазовья в связи с палеогеографическими условиями их образования // Докл. АН СССР. 1976. Т. 227, № 4. С. 950—953.
307. Сердюченко Д. П., Потемкин К. В. Редкие элементы в «черных сланцах» и их метаморфических производных // Редкометальность некоторых метаморфизованных и гранитизированных осадочных комплексов. М., 1969. С. 99—122.
308. Сидоренко А. В. Новое в учении о биосфере. М., 1984. 15 с. (22-е чтение им. В. И. Вернадского, 12 марта 1980 г.).
309. Сидоренко А. В., Теняков В. А., Сидоренко С. А. и др. Докембрий и проблемы формирования земной коры. М., 1978. 310 с.
310. Сидоренко С. А., Сидоренко А. В. Органическое вещество в осадочно-метаморфических породах докембрия. М., 1975. 139 с. (Тр. Геол. ин-та АН СССР; Вып. 277).
311. Сидоренко С. А., Теняков В. А. О глобальных «эпохах» накопления в докембрии высокоуглеродистых формаций // Докл. АН СССР. 1978. Т. 242, № 1. С. 172—175.
312. Синельников В. Е. Механизм самоочищения водоемов. М., 1980. 111 с.
313. Скопичев Б. А. Формирование современного химического состава вод Черного моря. Л., 1975. 336 с.
314. Соколов Б. С. Палеонтология и эволюция биосферы // Палеонтология и эволюция биосферы. Л., 1983. С. 4—17.
315. Сочава А. В. Петрохимия верхнего архея и протерозоя запада Витимо-Алданского щита. Л., 1986. 144 с.
316. Стефанова Э. И. Горючие сланцы зарубежных стран. М., 1973. 152 с. (ВИНИТИ. Итоги науки и техн. Сер. м-ния горюч. полез. ископ.; Т. 4).
317. Страхов Н. М. Баланс редукционных процессов в осадках Тихого океана // Литол. и полез. ископ. 1972. № 4. С. 65—92.
318. Страхов Н. М. Геохимическая эволюция Черного моря в голоцене // Литол. и полез. ископ. 1971. № 3. С. 3—17.
319. Страхов Н. М. Горючие сланцы зоны *Perisphinctes Panderi* d'Orb. // Бюл. МОИП. Отд. геол. 1934. Т. 12, № 2. С. 200—250.
320. Страхов Н. М. Доманиковская фация Южного Урала. М., 1939. 122 с. (Тр. Ин-та геол. наук АН СССР. Геол. сер.; Вып. 16, № 6).
321. Страхов Н. М. О некоторых новых чертах диагенеза черноморских отложений // Литол. и полез. ископ. 1963. № 1. С. 7—27.
322. Страхов Н. М. Основы теории литогенеза. М., 1960. Т. 2. 574 с.
323. Страхов Н. М. Распределение C_{org} в осадках Атлантического и Тихого океана // Химия моря. М., 1979. Т. 2. С. 99—105.
324. Страхов Н. М. Типы литогенеза и их эволюция в истории Земли. М., 1963. 535 с.
325. Страхов Н. М., Залманзон Э. С., Глаголева М. А. Очерки

геохимии верхнепалеозойских отложений гумидного типа. М., 1959. 223 с. (Тр. Геол. ин-та АН СССР; Вып. 23).

326. Страхов Н. М., Осипов С. С. Битуминозные породы р. Юрезани // Бюл. МОИП. Отд. геол. 1935. Т. 13, № 1. С. 3—41.

327. Страхов Н. М., Родионова К. Ф., Залманзон Э. С. К геохимии нефтеносных отложений: (нижефранские породы Второго Баку) // К геохимии и литологии палеозойских осадочных пород. М., 1955. С. 3—115. (Тр. Ин-та геол. наук АН СССР. Сер. геол.; Вып. 155, № 66).

328. Страхов Н. М., Штеренберг Л. Е., Калинин В. В., Тихомирова Е. С. Геохимия осадочного марганцеворудного процесса. М., 1968. 496 с. (Тр. Геол. ин-та АН СССР; Вып. 185).

329. Стрыгин А. И., Кобзарь В. Н., Казаков Л. Р. О субстрате гнейсов Южного Побужья // Петрография докембрия Русской платформы. Киев, 1970. С. 316—328.

330. Султанов К. М., Рагим-заде А. И. Геохимическая характеристика горючих сланцев Азербайджана // Уч. зап. Азербайдж. ун-та. Сер. геол.-геогр. наук. 1978. № 5. С. 17—21.

331. Тахтаджян А. Л. Растения в системе организмов // Жизнь растений. Т. 1: Введение. Бактерии и актиномицеты. М., 1974. С. 49—57.

332. Теодорович Г. И. К литологии девонских отложений Западного склона Южного Урала // Зап. Российск. минер. о-ва. 1935. Ч. 64, вып. 2. С. 425—448.

333. Терригенные породы раннего докембрия / Тез. докл. Всес. семинара. Апатиты, 1977. 156 с.

334. Тимофеев П. П., Боголюбова Л. И. «Черные сланцы» Бискайского залива и условия их образования // Типы осадочных формаций нефтегазовых бассейнов. М., 1980. С. 118—144.

335. Тимофеев П. П., Холодов В. Н., Хворова И. В. Эволюция процессов осадконакопления на континентах и в океанах // Литол. и полез. ископ. 1983. № 5. С. 3—23.

336. Ткачев Ю. А., Юдович Я. Э. Статистическая обработка геохимических данных: Методы и проблемы. Л., 1975. 233 с.

337. Углеродистые отложения докембрия и нижнего палеозоя и их рудосность. Фрунзе, 1978. 300 с.

338. Углеродистые отложения докембрия и нижнего палеозоя и их рудосность: Библиографический указатель. Фрунзе, 1978. 146 с.

339. Угольные бассейны и условия их формирования. Ч. 2: Накопление, преобразование органического вещества угольных пластов / Тез. докл. 6-го Всес. геол. угольн. совещ. Львов, 1980. 140 с.

340. Уильямс Д. Металлы жизни. М., 1975. 236 с.

341. Уров К. Э., Воропаев В. Н., Сумберг А. И. Характеристика органического вещества триасовых горючих сланцев Омолонского месторождения: (пример катагенеза керогена) // Горючие сланцы. 1984. № 1/3. С. 217—228.

342. Успенский В. А. Опыт материального баланса процессов, происходящих при метаморфизме угольных пластов // Изв. АН СССР. Сер. геол. 1954. № 1. С. 94—101.

343. Успенский В. А., Чернышева А. С., Мандрыкина Ю. А. О рассеянной форме нахождения углеводородов в различных осадочных породах // Изв. АН СССР. Сер. геол. 1949. № 5. С. 82—98.

344. Устрицкий В. И. О фацальной зональности среднепалеозойских отложений Пай-Хоя и северной части Полярного Урала // Сборник статей по геологии и нефтегазовости Арктики. Л., 1961. С. 41—60. (Тр. н.-и. ин-та геол. Арктики; Т. 123).

345. Утсал К., Кивимяги Э., Утсал В. О методике исследования и минералогии граптолитового аргиллита Эстонии // Уч. зап. Тартуск. ун-та. 1981. Вып. 527. С. 116—138.

346. Ушатинский И. Н. Литология и перспективы нефтеносности юрско-неокомских битуминозных отложений Западной Сибири // Сов. геол. 1981. № 2. С. 11—22.

347. Ушатинский И. Н., Бабицин П. К., Зарипов О. Г. и др. Методика и результаты изучения минералогии глин продуктивных отложений

Западно-Сибирской низменности в связи с их нефтегазоносностью. Тюмень, 1970. 314 с. (Тр. Зап.-Сиб. н.-и. геол.-разв. нефт. ин-та; Вып. 35).

348. Филина С. И., Корж М. В., Зонн М. С. Палеогеография и нефте-носность баженновской свиты Западной Сибири. М., 1984. 36 с.

349. Фомина А. С., Вески Р. Э., Мянник А. О. Химическая переработка керогена сланца-кукерсита на диметиловые эфиры дикарбоновых кислот и сланцевое ростовое вещество. Таллин, 1984. 232 с.

350. Фомина А. С., Побуль Л. Я., Дегтерева З. А. Природа керогена прибалтийского горючего сланца-кукерсита и его химические сырьевые качества. Таллин, 1965. 215 с.

351. Формации горючих сланцев: (Методы изучения и генетическая классификация). Таллин, 1973. 160 с.

352. Фосфатоносные отложения ордовика Прибалтики. М., 1979. 130 с.

353. Фролов В. Т. Генетическая типизация морских отложений. М., 1984. 222 с.

354. Фролов В. Т. О происхождении палеозойских кремнистых пород геосинклинали Южного Урала // Генезис и классификация осадочных пород. М., 1968. с. 55—60.

355. Хайцер Л. Л., Рязанов И. В. О способе вычисления первичной мощности осадочных толщ // Литол. и полез. ископ. 1973. № 5. С. 154—159.

356. Хаттори К., Кемпбелл Ф. А., Кроуз Х. Р. Распространенность изотопов серы в осадочных породах в связи с эволюцией докембрийской атмосферы // Геохимия. 1985. № 6. С. 834—849.

357. Хворова И. В. Кремненакопление в геосинклинальных областях прошлого // Осадкообразование и полезные ископаемые вулканических областей прошлого. М., 1968. Т. I. С. 9—138 (Тр. Геол. ин-та АН СССР; Вып. 195).

358. Химия и технология горючих сланцев и продуктов их переработки. Л., 1968. 317 с.

359. Холодов В. Н. О ванадиеносных фтанитах в чулактауской свите Малого Каратау // Докл. АН СССР. 1970, т. 193, № 6. С. 1384—1387.

360. Холодов В. Н. Осадочный рудогенез и металлогения ванадия. М., 1973. 275 с. (Тр. Геол. ин-та АН СССР; Вып. 251).

361. Холодов В. Н., Недумов Р. И. Литология и геохимия среднего миоцена Восточного Предкавказья. М., 1981. 207 с. (Тр. Геол. ин-та АН СССР; Вып. 358).

362. Хсу К. Дж. Химизм доломитообразования // Карбонатные породы. М., 1971. С. 123—140.

363. Хэллем А. Юрский период. Л., 1978. 272 с.

364. Циклическая и событийная седиментация. М., 1985. 504 с.

365. Чекин С. С. Кристаллогенез глинистых минералов: Прикладные аспекты. М., 1984. 96 с.

366. Шабалин В. В. Вещественный состав кембрийского ванадиеносного горизонта хребта Джетым-Тоо // Основные проблемы металлогении Тянь-Шаня. Фрунзе, 1971. С. 633—642.

367. Шанцер Е. В. К методологии историко-геологического исследования // Геотектоника. 1970. № 2. С. 7—19.

368. Шишкина О. В. Геохимия морских и океанических иловых вод. М., 1972. 228 с.

369. Шишкина О. В., Павлова Г. А., Быкова В. С. Метаморфизм иловых вод на шельфах высокопродуктивных районов океана // Геохимия. 1977. № 4. С. 609—622.

370. Шноль С. Э. Физико-химические факторы биологической эволюции. М., 1979. 263 с.

371. Шопф Т. Палеоокеанология. М., 1982. 311 с.

372. Штейнберг Д. С., Лагутина М. В. Углерод в ультрабазитах и базитах. М., 1984. 110 с.

373. Шунгитовые породы Карелии: (геолого-литологические, физико-химические и технологические исследования). Петрозаводск, 1981. 184 с.

374. Шунгиты Карелии и пути их комплексного использования. Петрозаводск, 1975. 240 с.

375. Шунгиты — новое комплексное сырье. Петрозаводск, 1971. 18 с.

376. Шунгиты — новое углеродистое сырье. Петрозаводск, 1984. 182 с.
377. Эволюция осадочного рудообразования. М., 1984. 231 с.
378. Юдин Н. И. Фосфоритонность докембрийских отложений юго-восточной части Тувинской АССР // Литол. и полез. ископ. 1965. № 2. С. 28—37.
379. Юдович Я. Э. Геохимические горизонты в палеозое севера Урала и Пай-Хоя // 27-й Междунар. геол. конгр. Тезисы. Т. 9, ч. 2. М., 1984, с. 195—196.
380. Юдович Я. Э. Геохимия ископаемых углей. Л., 1978. 263 с.
381. Юдович Я. Э. Геохимия угольных включений в осадочных породах. Л., 1972. 84 с.
382. Юдович Я. Э. Региональная геохимия осадочных толщ. Л., 1981. 276 с.
383. Юдович Я. Э. Черные сланцы и рудогенез // Условия образования и закономерности размещения стратиформных месторождений цветных, редких и благородных металлов. Тез. докл. Ч. 2. Фрунзе, 1985. С. 20—22.
384. Юдович Я. Э., Антошкина А. И., Филиппов В. Н., Суханов Н. В. Минералогия и генезис карбонатных мегаконкреций в силурийских черных сланцах Полярного Урала // Минералогия рудоносных территорий европейского Северо-Востока СССР. Сыктывкар, 1987. С. 91—101. (Тр. Ин-та геол. Коми фил. АН СССР; Вып. 58).
385. Юдович Я. Э., Кетрис М. П. Марганцевые карбонатные руды на Пай-Хое // Докл. АН СССР. 1981. Т. 257, № 4. С. 988—991.
386. Юдович Я. Э., Кетрис М. П. Химическая классификация осадочных горных пород. Сыктывкар. 1986. 34 с. (Сер. препр. «Научные доклады» Коми фил. АН СССР; Вып. 148).
387. Юдович Я. Э., Кетрис М. П., Мерц А. В. Элементы-примеси в ископаемых углях. Л., 1985. 239 с.
388. Юдович Я. Э., Кетрис М. П., Мерц А. В., Беляев А. А. Петрохимическая диагностика вулканогенных продуктов в черносланцевых отложениях Пай-Хоя // Геохимия. 1984. № 6. С. 868—882.
389. Юдович Я. Э., Кетрис М. П., Шулёпова А. Н., Лавренко Н. С. Геохимическая диагностика вулканогенного материала в черносланцевых отложениях Лемвинской зоны Урала // Геохимия. 1986. № 10. С. 1464—1476.
390. Юдович Я. Э., Красавина Т. Н., Беляев А. А. Органическое вещество черных сланцев Пай-Хоя и севера Урала // Горючие сланцы. 1986. № 2/2. С. 143—155.
391. Юдович Я. Э., Майдль Т. В., Иванова Т. И. Геохимия стронция в карбонатных отложениях: В связи с проблемой геохимической диагностики рифов. Л., 1980. 152 с.
392. Юдович Я. Э., Пучков В. Н. Геохимическая диагностика глубоководных осадочных пород // Геохимия. 1980. № 3. С. 430—449.
393. Юрчакевич Я. М., Туркевич Б. М. Содержание некоторых малых и рассеянных элементов в отложениях менилитовой серии Предкарпатского прогиба // Вопросы геологии нефтегазоносных районов Украины. М., 1963. С. 283—292. (Тр. Украинск. н.-и. геол.-разв. ин-та; Вып. 3).
394. Юшкин Н. П. Опыт среднемасштабной топоминералогии: Пайхойско-Южновоземельская минералогическая провинция. Л., 1980. 376 с.
395. Юшкин Н. П. Топоминералогия. М., 1982. 288 с.
396. Юшкин Н. П., Брызгалов И. А., Янулов К. П. Минералогия и физические свойства сульфанита // Минералы и парагенезисы минералов гидротермальных месторождений. Л., 1974. С. 76—93.
397. Юшкин Н. П., Макеев А. Б. Мышьяковые минералы Пайхойско-Южновоземельской провинции / Тр. Ин-та геол. Коми фил. АН СССР, 1978. Вып. 27, с. 79—84.
398. Юшкин Н. П., Маслов М. А., Микляев А. С. Минералогия и генезис пайхойского вавеллита // Зап. Всес. минерал. о-ва, 1978. Т. 107, № 4. С. 398—406.
399. Юшкин Н. П., Маслов М. А., Микляев А. С. Роценит: Пайхойская находка // Геология и полезные ископаемые Северо-Востока европейской части СССР. Сыктывкар, 1977. С. 105—112.
400. Юшкин Н. П., Ромашкин Ю. Н., Маркова Г. А. Уральско-Новоземельская флюоритонная провинция. Л., 1982. 220 с.

401. Яншин А. Л., Ильин А. В., Еганов Э. А. Основные проблемы древнего фосфатонакопления // 27-й Междунар. геол. конгр. Докл. Т. 15. Секц. С. 15: Неметаллические полезные ископаемые. М., 1984. С. 95—103.
402. Advances in organic geochemistry / Eds. G. D. Hobson, M. C. Lous. Ser. Monogr. Earth. Sci., Oxford, Pergamon, 1964, Vol. 24. 330 p.
403. Andersson A. Petrographic and chemical study of the Lower Ordovician uranium-bearing sedimentary unit at Tåsjö lake // Geol. fören. Stockholm — förhandl. 1971. Vol. 93. S. 117—135.
404. Antun P. Sedimentary pyrite and its metamorphism in the Oslo region // Norsk. Geol. Tidsskr. 1967. Vol. 47. S. 211—235.
405. Arneth J.-D., Matzigkeit U., Boos A. Carbon isotope geochemistry of the Cretaceous-Tertiary section of the Wasserfallgraben, Lattengebirge, southeast Germany // Earth. Planet. Sci. Lett. 1985. Vol. 75, N 1. P. 50—58.
406. Ayres D. S., Eadington P. Uranium mineralization in the South Alligator River Valley // Mineral. Deposita. 1975. Vol. 10, N 4. P. 27—41.
407. Baker E. W., Palmer S. E. Geochemistry of porphyry // Porphyry. New York, 1978. Vol. 1. P. 485—551.
408. Bates T. F., Strahl E. O. Mineralogy and chemistry of uranium-bearing black shales // Proc. Intern. Conf. Peaceful Uses Atomic Energy (Geneva, 1958). 1958. Vol. 2. P. 407—411.
409. Bates T. F., Strahl E. O. Mineralogy, petrography and radioactivity of representative samples of Chattanooga Shale // Geol. Soc. Amer. Bull. 1957. Vol. 68, N 10. P. 1305—1314.
410. Berger W. H., Soutar A. Preservation of plancton shells in an anaerobic basin off California // Geol. Soc. Amer. Bull. 1970. Vol. 81, N 1. P. 275—282.
411. Berkner L. V., Marshall L. C. Oxygen: evolution in the Earth's // Encyclopedia of geochemistry and environmental sciences. New York, 1972. P. 849—861.
412. Berner R. A. Sedimentary pyrite formation // Amer. J. Sci. 1970. Vol. 268, N 1. P. 1—23.
413. Berry W. B. N., Wilde P. Progressive ventilation of the ocean — an explanation for the distribution of the Lower Paleozoic black shales // Amer. J. Sci. 1978. Vol. 278, N 3. P. 257—275.
414. Bjørlykke K. Depositional history and geochemical composition of Lower Palaeozoic epicontinental sediments from the Oslo region / Trondheim. Univ. Forl. 1974. 81 p. (Norges. Geol. unders., N 305; Bull. 24).
415. Bjørlykke K. O., Griffin W. L. Barium feldspars in Ordovician sediments, Oslo region, Norway // J. Sed. Petrol. 1973. Vol. 43, N 2. P. 461—465.
416. Boyer B. W. Grain accretion and related phenomena in unconsolidated surface sediments of the Florida reef tract // J. Sed. Petrol. 1972. Vol. 42, N 1. P. 205—210.
417. Bondesen E., Pedersen K. R., Jørgensen O. Precambrian organisms and the isotopic composition of the Ketilidian of south-west Greenland // Medd. Grönl. Komiss. Videnskab. Unders. Grönland. 1967. Bd 164, N 4. S. 1—41.
418. Borchert H., Krejci-Graf K. Spurenmetalle in Sedimenten und ihren Derivaten // Bergbauwissenschaften. 1959. N 6. S. 205—215.
419. Bradley W. H. Green River oil shale — concept of origin extended // Geol. Soc. Amer. Bull. 1970. Vol. 81, N 4. P. 985—1000.
420. Brandestein M., Janda I., Schroll E. Seltene Elemente in österreichischen Kohlen- und Bitumgesteinen // Tschermaks. Mineralog. Petrogr. Mitt. 1960. Bd. 7. H. 3. S. 260—285.
421. Brassel S. C., Wardroper A. M. K., Thomson J. D. e.a. Specific acyclic isoprenoids as biological markers of the methanogenic bacteria in marine sediments // Nature. 1981. Vol. 290, N 5808. P. 693—696.
422. Breger I. A., Brown A. Distribution and types of organic matter in a barred marine basin. — New York Acad. Sci. Trans. Ser. 2, 1963. Vol. 25, N 1. P. 741—755.
423. Breger I. A., Brown A. Kerogen in the Chattanooga Shale // Sci. 1962. Vol. 137, N 3525. P. 221—224.

424. Brongersma-Sanders M. Origin of trace metal enrichment in bituminous shales // *Advan. Org. Geochem. Proc. Int. Congr., 3-rd 1966. Oxford*. 1970. P. 231—236.
425. Brooks J., Shaw G. Geochemistry of sporopollenin // *Chem. Geol.* 1972. Vol. 10, N 1. P. 69—87.
426. Brumsack H.-J. Geochemistry of Cretaceous black shales from the Atlantic Ocean (DSDP Legs 11, 14, 36 and 41) // *Chem. Geol.* 1980. Vol. 31, N 1—2. P. 1—25.
427. Calvert S., Batchelor C. Major and minor elements: Geochemistry of sediments from hole 379 A, Leg 42 B // *Initial reports of the DSDP*. 1978. Vol. 42, pt. 2. P. 527—541.
428. Calvert S. A., Price N. B. Minor metal contents of recent organic-rich sediments off South West Africa // *Nature*. 1970. Vol. 227, N 5258. P. 593—595.
429. Cambel B., Khun M. Geochemical characteristics of black shales from the ore-bearing complex of strata of the Malé Karpaty Mts // *Geol. Zb. Geol. Carpathica*. 1983. Vol. 34, N 3. P. 259—382.
430. Cameron E. M., Jonasson T. R. Mercury in Precambrian shales of the Canadian Shield // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1972. Vol. 36, N 9. P. 985—1005.
431. Carpenter R. H., Fagan J. M. Barite nodules in the Athens Shale in northeastern Tennessee and southwest of Virginia // *South-east. Geol.* 1969. Vol. 10, N 1. P. 17—29.
432. Choquette P. W. Petrology and structure of the Cockeysville formation (Presilurian) near Baltimore, Maryland // *Geol. Soc. Amer. Bull.* 1960. Vol. 71, N 7. P. 1027—1052.
433. Chow T. J., Goldberg E. D. On the marine geochemistry of barium // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1960. Vol. 20, N 3/4. P. 192—198.
434. Chukhrov F. U., Vinogradov V. I., Ermilova L. P. On the isotopic sulphur composition of some Precambrian strata // *Mineral. Deposita*. 1970. Vol. 5. P. 209—222.
435. Clemmey H., Badham N. Oxygen in the Precambrian atmosphere: an evaluation of the geological evidence // *Geology*. 1982. Vol. 10. P. 141—146.
436. Cloud P. The cryptozoic biosphere: its diversity and geological significance // 27-й Междунар. геол. конгр. Тез. Т. 2. Сек. 04—05. М., 1984. С. 277—278.
437. Cloud P. E., Gruner J. W., Hagen H. Carbonaceous rock of the Soudan Iron Formation: (Early Precambrian) // *Sci.* 1965. Vol. 148, N 3678. P. 1713—1716.
438. Cluff R. Paleoenvironment of the New Albany Shale Group: (Devonian-Mississippian) of the Illinois // *J. Sed. Petrol.* 1980. Vol. 50, N 3. P. 767—780.
439. Cobb J. C., Kulp J. L. Isotopic geochemistry of uranium and lead in the Swedish kolm and its associated shale // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1961. Vol. 24. P. 226—249.
440. Conant L. C., Swanson U. E. Chattanooga Shale and related rocks of central Tennessee and nearby areas // *U. S. Geol. Surv. Prof. Paper*. 1961. N 357. 91 p.
441. Cook E. W. Elemental abundances in Green River oil shale // *Chem. Geol.* 1973. Vol. 11, N 4. P. 321—324.
442. Coveney R. M. Sphalerite concentrations in mid-continent Pennsylvanian black shales in Missouri and Kansas // *Econ. Geol.* 1979. Vol. 74, N 1. P. 131—140.
443. Crouse C. S. The precious metal content of the black Devonian shales of Kentucky // *Kentucky Geol. Surv.* 1925. Ser. 6, vol. 21. P. 49—58.
444. Curtis C. D. Diagenetic alteration in black shales // *J. Geol. Soc. London*, 1980. Vol. 137, N 2. P. 189—194.
445. Davidson C. F. The kolm deposit of Sweden // *Mining Mag.* 1961. Vol. 105, N 4. P. 201—207.
446. Davis P. J., Ferguson J., Bubela B. Dolomite and organic material // *Nature*. 1975. vol. 55, N 5508. P. 472—474.
447. Dawson K. M. Regional metallogeny of the northern Cordillera // *Pap. Geol. Soc. Can.* 1979. N 79-1A. P. 375—376.

448. Degens E. T., Stoffers P. Environmental events recorded in Quaternary sediments of the Black Sea // *J. Geol. Soc. London*. 1980. Vol. 137, pt. 2. P. 131—138.
449. Dehairs F., Chesselet R., Jedwab J. Discrete suspended particles of barite and the barium cycle in the open ocean // *Earth. Planet. Sci. Lett.* 1980. Vol. 49, N 2. P. 528—550.
450. Dickman M., Artuz I. Mass mortality of photosynthetic bacteria as a mechanism for dark lamina formation in sediments of the Black sea // *Nature*. 1978. Vol. 275, N 5677. P. 191—195.
451. Donnelly T. W., Merrill L. The scavenging of magnesium and other chemical species by biogenic opal in deep-sea sediments // *Chem. Geol.* 1977. Vol. 19, N 3. P. 167—186.
452. Dypvik H., Bue B. The U, Th and K distribution in black shales of the Janusfiellet Formation, Svalbard, Norway // *Chem. Geol.* 1984. Vol. 42, N 1—4. P. 287—296.
453. Eglinton G., Henderson-Sellers A., Moorbath S. Cosmochemistry and origin of life // *Nature*. 1981. Vol. 292, N 5825. P. 669.
454. Elderfield H., Gunnlaugsson E., Wakefield S. Y., Williams P. T. The geochemistry of basalt—sea water interactions: evidence from Deception Island, Antarctica and Reykjanes, Iceland // *Miner. Mag.* 1977. Vol. 41, N 318. P. 217—226.
455. Emelyanov E. M. e. a. Geochemistry of Late Cenozoic sediments of the Black Sea. Leg 42 B // *Initial Repts. DSDP*. 1978. Vol. 42, pt. 2. P. 543—605.
456. Engel A. E. G. e. a. Alga—like forms in Onverwacht series, South Africa: oldest recognized lifelike forms on Earth // *Sci.* 1968. Vol. 161, N 3845. P. 1005—1008.
457. Erdtman B.-D. The Dictionema shale event (Cambrian-Ordovician boundary) and its global implications // 27-й Междунар. геол. конгр. М., 1984. С. 37—38. (Тез. докл.).
458. Espinola A. Elementos-traso no xisto do Irati, PR // *An. Acad. Bras. ciênc.* 1974 (1973). Vol. 46, N 1. P. 63—65.
459. Eugster H. P., Ronald C. S. Depositional environment of the Green River Formation of Wyoming: a preliminary report // *Geol. Soc. Amer. Bull.* 1973. Vol. 84, N 4. P. 1115—1120.
460. Finch W. I. e. a. Nuclear fuels // *U. S. Geol. Survey Prof. Paper*. 1973. N 820. P. 455—476.
461. Fix C. E. Selected annotated bibliography of the geology and occurrence of uranium-bearing marine black shales in the United States // *U. S. Geol. Surv. Bull.* 1958. N 1059-F. 325 p.
462. Forsman J. P. Geochemistry of kerogen // *Organic geochemistry*. New York, 1963. P. 148—182.
463. Von Gaertner H. R. e. a. Zur Kenntnis des nordwestdeutschen Posidonienschiefers // *Hannover*. 1968. 581 S. (Beih. Geol. Jb.; Hf. 58).
464. Gardner L. R. Chemical model for sulfate reduction in closed anaerobic marine environments // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1973. Vol. 37, N 1. P. 53—68.
465. Geochemistry and chemistry of oil shales. Washington, 1983, 576 p. Eds. Miknis F., McKay J. (*Amer. Chem. Soc. Symp.*; Ser. 230).
466. De Giovanni W. F., Salati E., Marini O. J., Friedman I. Unusual isotopic composition of carbonates from the Irati Formation, Brazil // *Geol. Soc. Amer. Bull.* 1974. Vol. 85, N 1. P. 41—44.
467. Glenn C. R., Arthur M. A. Sedimentary and geochemical indicators of productivity and oxygen contents in modern and ancient basins: the Holocene Black Sea as the «type» anoxic basin // *Chem. Geol.* Vol. 48, N 1—4. P. 325—354.
468. Goldhaber M. B. Euxinic facies // *The Encyclopedia of sedimentology*. Stroudsburg, Penn., 1978. P. 296—300.
469. Goldhaber M. B., Kaplan I. R. The sulfur cycle // *The Sea*. New York, 1974. Vol. 5. P. 569—655.
470. Van Graas G., Viets T. C., de Leeuw J. W., Schenk P. A. A study of the soluble and insoluble organic matter from the Livello Bonarelli, a Gretaceous black shale deposit in the Central Appenines, Italy // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1983. Vol. 47, N 6. P. 1051—1059.

471. De Graciansky P. C. e. a. Ocean-wide stagnation episode in the late Cretaceous // *Nature*. 1984. Vol. 308, N 5957. P. 336—349.
472. Gucluer S. M., Gross M. G. Recent marine sediments in Saanich Inlet, a stagnant marine basin // *Limnol. Oceanogr.* 1964. Vol. 9. P. 358—376.
473. Gucwa I. Geochemia wapiennych i krzemienkowych osadów biogenicznych na przykładzie osadów fliszu karpaciego // *Bull. Inst. geol. (Warszawa)*. 1973. N 271, T. 17. S. 5—100.
474. Gulbrandsen R. A. Chemical composition of phosphorites of the Phosphoria formation // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1966. Vol. 30, N 8. P. 769—778.
475. Gulbrandsen R. A. Petrology of the Mead Peak Phosphatic Shale Member of the Phosphoria Formation at Coal Canyon, Wyoming // *U. S. Geol. Surv. Bull.* 1960. 111-C. P. 71—146.
476. Hallbauer D. K. Witwatersrand gold deposits // *Gold. Bull.* 1978. Vol. 11. P. 18—23.
477. Harańczyk C. Zechstein lead-bearing shales in the Fore-Sudetic Monocline in Poland // *Econ. Geol.* 1970. Vol. 65, N 4. P. 481—495.
478. Hattori K., Krouse H. R., Campbell F. A. The start of sulfur oxidation in continental environments: about 2.2×10^9 years ago // *Sci.* 1983. Vol. 221, N 4610. P. 549—551.
479. Heckel P. H., Basemann J. F. Environmental interpretation of conodont distribution in upper Pennsylvanian (Missourian) megacyclothems in eastern Kansas // *Amer. Ass. Petrol. Geol. Bull.* 1975. Vol. 59, N 3. P. 486—509.
480. Holland H. D. The abundance of CO_2 in the Earth's atmosphere through geologic time // *Origin and distribution of the elements*. Oxford, 1968. P. 949—954.
481. Hou Te-Feng, Yeh Lien-Tsun. Facies and genesis of the sedimentary manganese ores of Eastern China // *Sci. Sinica*. 1957. Vol. 6, N 1. P. 179—190.
482. Hudson J. D. Concretions, isotopes, and the diagenetic history of the Oxford Clay (Jurassic) of Central England // *Sedimentology*. 1978. Vol. 25, N 3. P. 339—369.
483. Hundt R. Das Mitteldeutsche Graptolithenmeer. Halle, 1940. 395 S.
484. Ibach L. E. J. Relationship between sedimentation rate and total organic carbon content in ancient marine sediments // *Amer. Ass. Petrol. Geol. Bull.* 1982. Vol. 66, N 2. P. 170—188.
485. International Conference on peaceful uses of atomic energy (Geneva, 1956). Proc., vol. 6, Geology of uranium and thorium. Geneva, 1956, 825 p.
486. James H. L. Sedimentary facies of iron formation // *Econ. Geol.* 1954. Vol. 49, N 3. P. 235—293.
487. Jenkins H. C. Cretaceous anoxic events: from continents to oceans // *J. Geol. Soc. London*. 1980. Vol. 137, pt. 2. P. 171—188.
488. Jęczalik A. Parametry rozkłady pierwiastków rzadkich i śladowych w łupkach dictionemowych polski północno-wschodniej jako wskaźniki formowania się złoż // *Biul. Inst. Geol.* 1979. N 316. S. 155—197.
489. Jung W., Knitzschke G., Gerlach R. Zur Kadmium — und Thalliumführung des Kupferschiefers im SE-Harzzvorland // *Z. angew. Geol.* 1973. Bd 19, H. 12. S. 593—600.
490. Jung W., Knitzschke G., Gerlach R. Zur Selenführung des Kupferschiefers im SE-Harzzvorland // *Z. angew. Geol.* 1973. Bd 19, H. 2. S. 57—67.
491. Kapo G. Vanadium: key to Venezuelan fossil hydrocarbons // *Bitumen, asphalt and tar sands*. Amsterdam, 1978. P. 213—241.
492. Kastner M. Controle of dolomite formation // *Nature*. 1984. Vol. 311, N 5985. P. 410—417.
493. Kaufmann E. Benthic environments and paleoecology of Posidonien-schiefer (Toarcian) // *N. Jb. Geol. Paläontol. Abh.* 1978/79. Bd 157, H. 1—2. P. 18—36.
494. Khun M. Geochemical differentiation of black shales of the Harmónia Group from the crystalline basement in the Malé Karpaty Mts // *Geol. Zb. Geol. Carpathica*. 1985. Vol. 36, N 1. P. 17—28.
495. Kita-Badach M., Badach J., Saldan M. Remarks on the occurrence and origin of the uranium-bearing shales of the Menilite Series in the Middle Carpathians // *Acad. Sci. Pol. Bull. Sér. sci. géol. géogr.* 1964. Vol. 12, N 2. P. 71—77.

496. Knitzschke G. Zur Erzmineralization, Petrographie, Hauptmetall- und Spurenelementführung des Kupferschiefers im SE-Harzvorland // Freib. Forsch. 1966. C. 207. 147 S.
497. Krumbein W. E., Cohen J. Primary production, mat formation and lithification: contribution of oxygenic and facultative anoxygenic cyanobacteria // Fossil algae. Recent results and developments. Berlin, 1977. P. 37—56.
498. Kucha H. Feldspar, clay, organic and carbonate receptors of heavy metals in Zechstein deposits (Kupferschiefer-type). Poland. Trans. Inst. Mining. Met. 1985. B 94. P. 133—146.
499. Kunz I., Bauss R. Über die Bitumenführung und einige Metalle im Posidonienschiefer (Toarc) des Nordwestteils der DDR // Z. angew. Geol. 1975. Bd 21, H. 10. S. 481—489.
500. Kvenvolden K. A. Organic geochemistry of Early Precambrian sediments // Intern. Geol. Congr. Rep. Session 24 th. 1972. Vol. I. P. 31—41.
501. Lambert I. B., Donnelly T. H., Dunlop J. S. R., Groves D. I. Stable isotopic compositions of early Archaean sulphate deposits of probable evaporitic and volcanogenic origins // Nature. 1978. Vol. 276. N 5690. P. 808.
502. Landergren S., Mannheim F. T. Über die Abhängigkeit der Verteilung von Schwermetallen von der Fazies // Fortschr. Geol. Rheinland und Westfalen. 1963. Bd 10. S. 173—192.
503. Landis E. R. Radioactivity and uranium content, Sharon Springs Member of the Pierre Shale, Kansas and Colorado // U. S. Geol. Surv. Bull. 1959. N 1046-L. P. 299—318.
504. Leavitt S. W. Annual volcanic carbon dioxide emission: an estimate from eruption chronologies // Environ. Geol. 1982. Vol. 4, N 1. P. 15—21.
505. Leggett J. K. British Lower Palaeozoic black shales and their palaeo-oceanographic significance // J. Geol. Soc. London. 1980. Vol. 137, N 2. P. 139—154.
506. Leutwein F. Geochemische Untersuchungen und der Alaun- und Kieselsteine Thüringens // Arch. Lagerstättenf. 1951. H. 82. 45 S.
507. Leventhal J. S. An interpretation of carbon and sulfur relationships in Black Sea sediments as indicators of environments of deposition // Geochim. Cosmochim. Acta. 1983. Vol. 47, N 1. P. 133—137.
508. Leventhal J. S., Hosterman J. W. Chemical and mineralogical analysis of Devonian blackshale samples // Chem. Geol. 1982. Vol. 37. N 3—4. P. 239—264.
509. Lippman F. Sedimentary carbonate minerals. Berlin, 1973. 228 p.
510. Lishmund S. R. Oil shale // Miner. Ind. N. S. W. Sum. Rept. 1974. N 30. 80 p.
511. Mannheim F. T. A geochemical profile in the Baltic Sea // Geochim. Cosmochim. Acta. 1961. Vol. 25, N 1. P. 52—70.
512. Mannheim F. T. Geochemistry of manganese carbonates in the Baltic Sea // Stockholm Contribs. Geol. 1981—1982. Vol. 37. P. 145—159.
513. Mapel W. J. Uranium in black shale deposits, northern Rocky Mountains and Great Plains // U. S. Geol. Surv. Bull. 1956. 1030-H. P. 211—235.
514. Marchant J. W. The metal contents of organic separates of some Ecca Shales // Trans. Geol. Soc. S. Afr. 1978. Vol. 81. P. 173—178.
515. Marmo V. On the sulphide and sulphide-graphite shists of Finlande // Finlande Commis. Géol. Bull. 1960. Vol. 190. 80 p.
516. McKirdy D. M. Organic geochemistry in Precambrian research // Precamb. res. 1974. Vol. 1, N 2. P. 75—137.
517. McLaren D. J. Mass extinction and iridium anomaly in the Upper Devonian of Western Australia: A commentary // Geology. 1985. Vol. 13, N 3. P. 170—172.
518. Miyashiro A. Oxidation and reduction in the Earth's crust with special reference to the role of graphite // Geochim. Cosmochim. Acta. 1964. Vol. 28, N 5. P. 717—729.
519. Mo T., Suttle A. D., Sackett W. M. Uranium concentrations in marine sediments // Geochim. Cosmochim. Acta. 1973. Vol. 37. N 1. P. 35—51.
520. Monster J. e. a. Sulfur isotope studies in early Archaean sediments from Isua West Greenland: implications for the antiquity of bacterial sulfate reduction // Geochim. Cosmochim. Acta. 1979. Vol. 43, N 3. P. 405—413.

521. Morris K. A. Comparison of major sequences of organic-rich mud deposition in the British Jurassic // *J. Geol. Soc. London*, 1980. Vol. 137, N 2. P. 157—170.
522. Murata K. J., Friedman I. I., Madsen B. M. Carbon-13-rich diagenetic carbonates in Miocene formations of California and Oregon // *Science*, 1967. Vol. 156, N 3781. P. 1484—1486.
523. Mutschler P. H., Hill J. J., Williams B. B. Uranium from the Chattanooga Shale: Some problems involved in development // *U. S. Bur. Mines Inform. Circ.* 1976. N 8700. 85 p.
524. Müller P. J., Suess E. Productivity, sedimentation rate, and sedimentary organic matter in the oceans. I: Organic carbon preservation // *Deep-Sea Res.* 1979. Vol. 26A. P. 1347—1362.
525. Nathan Y., Lucas J. Expériences sur la précipitation directe de l'eau de mer: implication dans la genèse des phosphorites // *Chem. Geol.* 1976. Vol. 18, N 3. P. 181—186.
526. Nissenbaum A., Presley B. J., Kaplan I. R. Early diagenesis in a reducing fjord, Saanich Inlet, British Columbia-I. // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1972. Vol. 36, N 9. P. 1007—1027.
527. Nissenbaum A., Swaine G. J. Organic matter-metal interactions in Recent sediments: the role of humic substances // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1976. Vol. 40, N 7. P. 809—816.
528. Oeler D., Schopf J. W., Kvenvolden K. A. Carbon isotopic studies of organic matter in Precambrian rocks // *Sci.* 1972. Vol. 175, N 4027. P. 1246—1248.
529. Organic geochemistry: Methods and results / Eds. G. Eglinton, M. T. J. Murphy. New York, 1969. 828 p.
530. Palmer S. E., Baker E. W. Copper porphyrines in deep-sea sediments: a possible indicator of terrestrial matter // *Sci.* 1978. Vol. 201, N 4350. P. 49—51.
531. Pandalai H. S., Majumder T., Chandra D. Geochemistry of pyrite and black shales of Amjhore, Rohtas district, Bihar, India // *Econ. Geol.* 1983. Vol. 78, N 7. P. 1505—1513.
532. Papiu C. V. et al. Mineralogical-chemical study of the black shales and associated ferrolites from the Eastern Carpathian flysch // *D. C. Sediment.* 1977. Vol. 63. P. 159—238.
533. Parneil J. The distribution of uranium in kolm: evidence from backscattered electron imagery // *Geol. fören Stockholm förhandl.* 1984. Bd 106, N 3. S. 213—234.
534. Peltola E. On the black schists in the Outokumpu region in Eastern Finland // *Bull. Comiss. Geol. Finl.* 1960. N 192. 107 p.
535. Peltola E. Origin of Precambrian copper sulfides of the Outokumpu district, Finland // *Econ. Geol.* 1978. Vol. 73, N 4. P. 461—477.
536. Pettijohn F. J. Sedimentary rocks. New York, 1975. 598 p.
537. Pomeroy B. Signification des teneurs en manganèse dans les carbonates pélagiques // *C. R. Acad. sci. Ser. 2.* 1983. Vol. 297, N 4. P. 355—358.
538. Powell T. G., Cook P. J., McKirdy D. M. Organic geochemistry of phosphorites: relevance to petroleum genesis // *Amer. Assoc. Petrol. Geol. Bull.* 1975. Vol. 59, N 4. P. 618—632.
539. Presley B. J., Kolodny Y., Nissenbaum A., Kaplan I. R. Early diagenesis in a reducing fjord, Saanich Inlet, British Columbia. II // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1972. Vol. 36, N 10. P. 1073—1090.
540. Ramsden A. R. Microscopic petrography of oil shales at Julia Creek, northwestern Queensland // *J. Geol. Soc. Australia.* 1983. Vol. 30, N 1—2. P. 17—23.
541. Reitsema R. H. Dolomite and nahcolite formation in organic rich sediments: isotopically heavy carbonates // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1980. Vol. 44, N 12. P. 2045—2049.
542. Rhoads D. S., Morse J. W. Evolutionary and ecologic significance of oxygen-deficient marine basins // *Lethaia.* 1971. Vol. 4, N 4. P. 413—428.

543. Rich J. L. Probable fondo origin of Marcellus—Ohio—New Albany—Chattanooga bituminous shales // Amer. Ass. Petrol. Geol. Bull. 1951. Vol. 35, N 9. P. 2017—2040.
544. Richards F. A. Anoxic basins and fjords // Chemical oceanography. 1965. Vol. 1. P. 611—645.
545. Riley K. W., Saxby J. D. Association of organic matter and vanadium in oil shale from the Toolebuc formation of the Eromanga basin, Australia // Chem. Geol. 1982. Vol. 37, N 3/4. P. 265—275.
546. Robbins E. I. Accumulation of fossil fuels and metallic minerals in active and ancient rift lakes // Tectonophysics. 1983. Vol. 94, N 1—4. P. 633—658.
547. Roscoe S. M. Huronian rocks and uraniferous conglomerate // Geol. Surv. Canada Pap. 1969, N 68—40. 205 p.
548. Rossignol-Strick M., Nesteroff W., Olive P., Vergnaut-Grazzini C. After the deluge — Mediterranean stagnation and sapropel formation // Nature. 1982. Vol. 295, N 5845. P. 105—110.
549. Rösler H. J. Eine Fererzung von Kupferschiefertyp im Rotliegenden Thüringens // Ber. Geol. Ges. DDR. 1964. Bd 9, H. 2. S. 217—226.
550. Saxby J. D. Organic matter in ancient ores and sediments // BMR. J. Austral. Geol. Geophys. 1981. Vol. 6, N 4. P. 287—291.
551. Schiedlowski M. Evolution of photoautotrophy and early atmospheric oxygen levels // Precambrian res. 1983. Vol. 20, N 2—4. P. 319—335.
552. Schiedlowski M. Uraniferous constituents and implications for the Witwatersrand metallogeny // U. S. Geol. Surv. Prof. Pap. 1981. N 1161-A-BB. 29 p.
553. Schiedlowski M., Eichman R., Jung C. E. Precambrian sedimentary carbonates: carbon and oxygen isotope geochemistry and implications for the terrestrial oxygen budget // Precambrian Res. 1975. Vol. 2, N 1. P. 1—69.
554. Schopf J. W. The Precambrian development of an oxygenic atmosphere // U. S. Geol. Surv. Prof. Pap. 1981. N 1161-B. P. 1—11.
555. Schultz L. G., Tourtelot H. A., Gill J. R., Boerson J. G. Composition and properties of the Pierre Shale and equivalent rocks, Northern Great Plains Region // Geol. Surv. Prof. Pap. 1980. N 1064/3. 114 p.
556. Serdyuchenko D. P. Precambrian biogenic-sedimentary manganese deposits // Geology and geochemistry of manganese. Budapest, 1980. Vol. 2. P. 61—85.
557. Shaw H. F., Evans G. The nature, distribution and origin of a sapropelic layer in sediments of a Cilicia basin, Northeastern Mediterranean // Marine geol. 1984. Vol. 61, N 1. P. 1—12.
558. Sheldon R. P. Geochemistry of Uranium in phosphorites and black shales of the Phosphoria formation // U. S. Geol. Surv. Bull. 1959. N 1084-D. P. 84—112.
559. Smith D. B., Zielinski R. A., Rose W. I. Leachability of uranium and other elements from freshly erupted volcanic ash // J. Volcan. Geotherm. Res. 1982. Vol. 13, N 1—2. P. 1—30.
560. Spears D. A. The radioactivity of the Mansfield Marine Band, York-shiere // Geochim. Cosmochim. Acta. 1964. Vol. 28, N 5. P. 673—681.
561. Spiro B. Thermal effects in oil shales «naturally occurring» kaolinite and metakaolinite organic associations // Chem. Geol. 1979. Vol. 25, N 1—2. P. 67—78.
562. Strøm K. M. A concentration of uranium in black muds // Nature. 1948. Vol. 162, N 4128. P. 922.
563. Suess E. Interaction of organic compounds with calcium carbonate. 1. Association phenomena and geochemical implications // Geochim. Cosmochim. Acta. 1970. Vol. 34, N 2. P. 157—168.
564. Suess E. Mineral phases formed in anoxic sediments by microbial decomposition of organic matter // Geochim. Cosmochim. Acta. 1979. Vol. 43, N 3. P. 339—352.
565. Sung F. C., Nevissi A. E., Dewalle F. B. Water-soluble constituents of Mount St. Helens ash // J. Environ. Sci. Health. 1982. Vol. A 17, N 1. P. 45—55.
566. Swanson V. E. Geology and geochemistry of uranium in marine black shales, a review // U. S. Geol. Surv. Prof. Pap. 1961. N 356-C. P. 67—112.

567. Swanson V. E. Oil yield and uranium content of black shales // U. S. Geol. Surv. Prof. Pap. 1960. N 356-A. 35 p.
568. Swanson V. E., Frost J. C., Rader L. F., Huffman C. Metal sorption by northwest Florida humate // U. S. Geol. Surv. Prof. Pap. 1966. N 550-C. P. 174—177.
569. Tappan H., Loeblich A. R. Evolution of the oceanic plancton // Earth Sci. Rev. 1973. Vol. 9, N 3. P. 207—240.
570. The Black Sea. Geology, chemistry and biology. Tulsa, 1974. 350 p. (AAPG, Mem.; Vol. 20).
571. Thunneil R. C., Williams D. F., Belyea P. R. Anoxic events in the Mediterranean Sea in relation to the evolution of Late Neogene climatic // Mar. Geol. 1984. Vol. 59, N 1—4. P. 105—134.
572. Tourtelot E. B. Selected annotated bibliography of minor element content of marine black shales and related sedimentary rocks, 1930—65 // U. S. Geol. Surv. Bull. 1970. N 1293. 118 p.
573. Trask P. D. Organic content of recent marine sediments // Recent marine sediments. Tulsa, Oklahoma, 1955. P. 428—453.
574. Trudinger P. A. Origins of sulphide in sediments // BMR J. Australian Geol. Geophys. 1981. Vol. 6, N 4. P. 279—285.
575. Trudinger P. A., Lambert L. B., Skyring G. W. Biogenic sulfide ores: a feasibility study // Econ. Geol. 1972. Vol. 67, N 8. P. 1114—1127.
576. Twenhofel W. H. Environments of origin of black shales // Amer. Ass. Petrol. Geol. Bull. 1939. Vol. 23, N 8. P. 1178—1198.
577. Tyler S. A., Barghoorn E. S., Barret L. P. Anthracitic coal from Precambrian Upper Huronian black shale of the Iron River District, Northern Michigan // Geol. Soc. Amer. Bull. 1957. Vol. 68, N 10. P. 1293—1304.
578. Tyson R. V., Wilson R. C., Downie C. A stratified water column environmental model for the type Kimmeridge Clay // Nature. 1979. Vol. 277, N 5695. P. 377—380.
579. Veizer J. Fossil-Diagenese, Nr. 24: Geochemistry of lithographic limestones and dark marls from the Jurassic of Southern Germany // N. Jahrb. Geol. Paläontol. Abh. 1977. Bd 153, N 1. S. 129—146.
580. Vesterberg K. A. Undersökningar över Alunskiffer // Ingeniörsvetenskapsakademiens Handl. 1927. Vol. 62. S. 7—47.
581. Vine J. D. Element distribution in some Paleozoic black shales and associated rocks // U. S. Geol. Surv. Bull. 1969. N 1214-G. 32 p.
582. Vine J. D. Element distribution in some shelf and eugeosynclinal black shales // U. S. Geol. Surv. Bull. 1966. N 1214-E. 31 p.
583. Vine J. D. Metals in Pennsylvanian black shales from Kentucky and Indiana // Geol. Soc. Amer. Spec. Pap. 1964. N 82. P. 212.
584. Vine J. D., Tourtelot E. B. Geochemical investigation of some black shales and associated rocks // U. S. Geol. Surv. Bull. 1969. N 1314-A. 43 p.
585. Vine J. D., Tourtelot E. B., Keith J. R. Element distribution in some trough and platform types of black shale and associated rocks // U. S. Geol. Surv. Bull. 1969. N 1214-H. 38 p.
586. Vine J. D., Tourtelot E. B. Geochemistry of black shale deposits // Econ. geol. 1970. Vol. 65. P. 253—272.
587. Walker J. C. G., Brimblecombe P. Iron and sulfur in the pre-biogenic // Precambrian Res. 1985. Vol. 28, N 3—4. P. 205—222.
588. Whitehead W. L. Hydrocarbons formed by the effects of radioactivity and their role in the origin of petroleum // Nuclear Geology / Ed. H. Faul. New York, 1954. P. 195—218.

О Г Л А В Л Е Н И Е

Введение..	3
Определение. Содержание углерода. Метаморфические потери.	8
Определение «черных сланцев».	8
Содержание углерода.	12
Заключение.	17
Черные сланцы в системе химической классификации осадочных пород.	19
Основные типы.	20
Номенклатура смешанных пород (микстолитов).	23
Кахитолиты. Петрохимическая специфика.	24
Заклучение.	26
Черные сланцы в стратифере Земли. Средние химические составы.	29
Катархей (алданий) (более 3500 млн. лет).	30
Палеопротозой (онтарий) (3500—2600 млн. лет).	33
Мезопротозой (карелий) (2600—1990 млн. лет).	36
Неопротозой (байкалий) (1900—1000 млн. лет).	54
Элипротозой (катангий или аделаидий) (1000—650 млн. лет).	69
Венд (эокембрий) (650—570 млн. лет).	69
Кембрий (570—505 млн. лет).	71
Ордовик (505—438 млн. лет) и силур (438—408 млн. лет).	79
Девон (408—360 млн. лет) и карбон (360—286 млн. лет).	92
Пермь (286—248 млн. лет) и триас (248—213 млн. лет).	107
Юра (213—144 млн. лет).	116
Мел (144—65 млн. лет).	129
Палеоген (65—25 млн. лет) и неоген (25—2 млн. лет).	137
Плейстоцен (2.0—0.01 млн. лет) и голоцен (10—3 тыс. лет).	145
Факторы образования черных сланцев.	150
Фактор <i>P</i> .	150
Фактор <i>S</i> .	154
Фактор <i>F</i> .	160
Взаимодействие факторов.	167
Полуколичественная оценка факторов <i>P</i> и <i>F</i> .	170
Заклучение.	171
Черные сланцы и вулканизм.	173
Закономерность Ронов.	175
Добавки элементов в морскую воду вследствие выщелачивания вулканических пеплов.	177
Черные сланцы и палеозойское кремненакопление.	182
Заклучение.	186

Особенности диагенеза и катагенеза черных сланцев.	189
Основное противоречие.	189
Факторы диагенеза.	189
Три типа диагенеза. Изотопные свидетельства.	192
Диагенетическое доломитообразование.	196
Диагенетическое сульфидообразование. Осернение ОВ. Накопление бария.	199
Свидетельства заторможенного диагенеза.	204
Марганцевые карбонаты: диагенез в стагнированных бассейнах.	208
Модель закрытой системы. Свидетельства метаногенеза.	212
Особенности катагенеза черных сланцев.	215
Заключение.	218
Проблемы исторической геохимии черных сланцев.	221
Методологические проблемы.	221
Глобальная периодичность появления черных сланцев. «Волны жизни».	225
Эволюция фактора P .	231
Эволюция фактора F . Возраст биогенной сульфат-редукции.	233
Оценка факторов F_c и P по изотопному составу углерода.	236
Эволюция закономерности Страхова.	237
Эволюция концентрационной функции. Возможные следствия.	238
Космогенные биологические катастрофы. Возможные индикаторы.	241
Заключение.	243
Литература.	245

**Яков Эльевич Юдович,
Марина Петровна Кетрис**

**ГЕОХИМИЯ ЧЕРНЫХ
СЛАНЦЕВ**

*Утверждено к печати
Коми научным центром
АН СССР*

Редактор издательства *Т. П. Жукова*
Художник *О. М. Разулевич*
Технический редактор *Р. А. Кондратьева*
Корректоры *О. М. Бобылева, В. В. Крайнева*
и *Л. З. Маркова*

ИБ № 33274

Сдано в набор 17.02.88. Подписано к печати 31.10.88.
М-42647. Формат 60×90¹/₁₆. Бумага № 1 офсетная.
Гарнитура литературная. Печать офсетная. Фотонабор.
Усл. печ. л. 17. Усл. кр.-от. 17.25. Уч.-изд. л. 20.82.
Тираж 750. Тип. зак. № 156. Цена 3 р. 20 к.

Ордена Трудового Красного Знамени
издательство «Наука».
Ленинградское отделение.
199034, Ленинград, В-34, Менделеевская лин. 1.

Ордена Трудового Красного Знамени
Первая типография издательства «Наука».
199034, Ленинград, В-34, 9 линия, 12.

