

Г.В.ВОЙТКЕВИЧ, Л.Я.КИЗИЛЬШТЕЙН,
Ю.И.ХОПОДКОВ

РОЛЬ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА В КОНЦЕНТРАЦИИ МЕТАЛЛОВ В ЗЕМНОЙ КОРЕ

Г. В. ВОЙТКЕВИЧ, Л. Я. КИЗИЛЬШТЕЙН,
Ю. И. ХОЛОДКОВ

РОЛЬ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА В КОНЦЕНТРАЦИИ МЕТАЛЛОВ В ЗЕМНОЙ КОРЕ



МОСКВА
«НЕДРА»
1983

Войткевич Г. В., Кизильштейн Л. Я., Холодков Ю. И. Роль органического вещества в концентрации металлов в земной коре. — М., Недра, 1983, 160 с.

Впервые в свете идей В. И. Вернадского систематизированы современные данные о распределении и концентрации металлов в органическом веществе пород земной коры. Освещены вопросы накопления металлов в процессах жизнедеятельности организмов, разложения и преобразования отмершего органического вещества в диagenезе при различных фациальных обстановках. Приведены фактические данные о закономерностях концентрации металлов в углях, нефтях и горячих сланцах. Сделана попытка выявить роль органического вещества в формировании некоторых рудных месторождений осадочного генезиса.

Для широкого круга геологов.

Табл. 44, ил. 17, список лит. — 55 назв.

Рецензент — д-р геол.-минер. наук А. И. Перельман
(ИГЕМ АН СССР)

ПРЕДИСЛОВИЕ

Роль органического вещества в концентрации металлов в пределах биосферы нашей планеты носит весьма своеобразный и в общем довольно сложный характер. Уже давно в работах многих геологов высказывалась мысль об огромной роли живых организмов в концентрации металлов в определенных фациальных условиях и в формировании многих гипергенных рудных месторождений. В принципе это совершенно справедливо. Однако конкретные пути миграции металлов под воздействием живых организмов и продукта их разложения — органического вещества выяснялись постепенно с развитием биогеохимии в связи с работами В. И. Вернадского, В. В. Ковальского, Н. М. Страхова и ряда других исследователей. В то же время до сих пор отсутствовал систематический обзор наиболее важных данных по распространению металлов в органических соединениях земной коры, которые проявляются в разных формах и возникали в разных периодах геологического прошлого. В предлагаемой книге авторы стремились восполнить этот пробел. В ней представлены современные геохимические данные, полученные в разных лабораториях мира, о распределении и концентрации металлов в различных органогенных образованиях литосферы — в углях, горючих сланцах и нефтях. В свете новых данных рассмотрены основные закономерности поведения металлов в процессе жизнедеятельности растительных организмов, их последующего разложения и преобразования в относительно устойчивые формы захоронения.

В книге рассмотрены в первую очередь происхождение и состав органического вещества в осадочных горных породах, изложены современные представления о закономерностях распределения металлов в растениях суши и моря и в различных микроорганизмах, о взаимодействии металлов с косным органическим веществом. На конкретном аналитическом материале показаны закономерности накопления металлов в органическом веществе ископаемых углей, в горючих сланцах и нефтях. Особое внимание уделено косвенной роли органического вещества в создании условий для концентрации металлов в различных областях биосферы. Авторы полагают, что настоящая книга привлечет внимание геологов и геохимиков к изучению проблемы эволюции организмов и осадочной металлогении земной коры, что несомненно имеет важное теоретическое и практическое значение.

Предисловие и последняя VIII глава написаны Г. В. Войткевичем, главы I, II, III, IV и VII — Л. Я. Кизильштейном, главы V и VI — Ю. И. Холодковым.

В написании данной книги, в подборе фактического материала и в его обобщении существенную помощь оказал член-корр. АН СССР профессор МГУ Н. Б. Вассоевич.

ПРОИСХОЖДЕНИЕ И СОСТАВ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА В ОСАДОЧНЫХ ГОРНЫХ ПОРОДАХ

Жизнь ознаменовала своим появлением новый этап развития геохимических процессов на поверхности Земли. Несравнимая с какими-либо другими объектами природы сложность живых организмов определяет исключительное разнообразие их влияния на окружающую среду. Академик А. П. Виноградов отметил, что трудно отделить геохимическую роль живого вещества от геохимической роли органических веществ, образовавшихся после гибели организмов. Два фактора определяют степень влияния органического вещества как на глобальные, так и на локальные геохимические процессы: его масса и химический состав.

Живое и ископаемое органическое вещество литосферы

Углеродистые соединения органического происхождения широко распространены в литосфере Земли. Их роль в геологических процессах исключительно велика и разнообразна.

Среднее содержание органического углерода в земной коре по данным разных авторов, следующее (%):

Ф. Кларк, Г. Вашингтон (1927 г.)	0.087
А. Е. Ферсман (1933—1939 гг.)	0.35
А. П. Виноградов (1962 г.)	0.023
С. П. Тейлор (1964 г.)	0.02
А. Б. Ронов, А. А. Ярошевский (1976 г.)	0.07

Ориентировочные субкларки в основных типах осадочных пород континентального сектора стратисферы (КСС) (субкларки) приведены в табл. I.

С переходом от более древних отложений к более молодым субкларки увеличиваются. Н. Б. Вассоевич, суммируя данные для Русской платформы, указывает, что среднее содержание $C_{орг}$ в глинах PR_3 составляет 0,35%, PZ — 0,7%, $MZ + KZ$ — 0,94%, $PR_3 - Q$ — 0,74%; в песках и алевролитах соответственно 0,08; 0,23; 0,36; 0,24%; в карбонатах — 0,06; 0,26; 0,47; 0,30%. Для среднего состава всех осадочных пород эти цифры представляют ряд: 0,18—0,34—0,64—0,41 %.

С увеличением геологического возраста отложений в общем возрастает степень метаморфизма пород. Вследствие этого увели-

Таблица 1

Сублиарки $C_{орг}$ для осадочных пород континентального сектора стратисферы
По Н. Б. Вассоевичу [4]

Осадочные породы			$C_{орг}$			
Типы	в КСС, %	Общая масса 10^{14} т	Содержание в породе		Общая масса	
			%	кг/м ³	10^{14} т	%
Глинистые	51,4	60	0,90	19—23	54	75,00
Алевритовые	16,3	19	0,45	9,5—11	8,5	11,80
Песчаные	13,7	16	0,20	4—5	3,2	4,44
Карбонатные	18,0	21	0,20	5—5,5	4,2	5,83
Соль, сульфаты	0,3	0,4	0,10	2—2,3	0,04	0,06
Угли	—	0,003	67,0	900—1200	0,2	0,28
Горючие сланцы	0,3	0,0036	16,5	350—450	0,06	0,08
Доманикиты и баженовиты	—	0,3	6,0	140—150	1,8	2,5
Сумма	100	115—120 (116,7)	0,62	14—16	72,00	100

чиваются потери $C_{орг}$. По расчетам В. А. Успенского [42], при переходе торфа в бурые угли и бурых углей в каменные теряет-ся по 14% $C_{орг}$, при переходе каменных углей в антрациты 10% $C_{орг}$ и антрацитов в графиты 5,7% $C_{орг}$.

При анализе материала по более дробным стратиграфическим подразделениям распределение $C_{орг}$ выглядит сложнее. Не исключая предположения, что изменение $C_{орг}$ отражает смену более и менее благоприятных условий жизнедеятельности организмов на поверхности Земли, Н. М. Страхов указывает, что совпадение максимумов концентрации $C_{орг}$ в осадках с эпохами слабой тектонической активности и минимумов с эпохами энергичного тектогенеза допускает и принципиально иное толкование. При сохранении суммарной продуктивности органического вещества (ОВ) понижение его содержания в породах, формирующихся в стадию активных тектонических движений, может быть объяснено естественным усилением денудационных процессов и, как следствие этого, — уменьшение захороняемого органического вещества обломочным материалом.

Интересны и показательны сравнения массы ОВ, образовавшейся на Земле за всю ее геологическую историю, с массой осадочных горных пород в континентальном секторе стратисферы. Общее содержание $C_{орг}$, по данным Н. Б. Вассоевича [4], оценивается в $7,2 \cdot 10^{15}$ т. Средний коэффициент фоссилизации ОВ (отношение количества захороняемого ОВ к ежегодно продуцируемому) составляет 0,8% [42]. Принимая указанную величину коэффициента фоссилизации, получим начальную массу $C_{орг}$ $9 \cdot 10^{17}$ т. Общая масса осадочных пород в КСС оценивается величиной $14 \cdot 10^{17}$ т. Если учесть, что в приведенных расчетах используется

только содержание органического углерода, хотя и преобладающего, но отнюдь не единственного из химических элементов ОВ, играющих активную роль в седиментогенезе, а так же и то, что коэффициент фоссилизации не включает возможную величину потерь $C_{орг}$ в катагенезе, можно прийти к выводу: количество ОВ вполне соизмеримо и, возможно, равно массе осадочных пород, сформированных в КСС. Этот факт еще раз подтверждает справедливость известного и часто цитируемого высказывания В. И. Вернадского: «... живое вещество охватывает своим влиянием всю химию земной коры и направляет в ней геохимическую историю почти всех химических элементов».

Подавляющая часть ОВ в земной коре находится в рассеянном состоянии. По Э. Дегенсу [12], из $3,8 \cdot 10^{15}$ т. $C_{орг}$ в рассеянном состоянии в составе глинистых пород находится $3,6 \cdot 10^{15}$ т. Концентрированное органическое вещество в виде углей составляет $6 \cdot 10^{12}$ т, нефти $0,02 \cdot 10^{12}$ т (т. е. соответственно 1:500 и 1:16 000 общего количества (ОВ). Н. Б. Вассоевич считает [4], что для КСС отношение общей массы $C_{орг}$ к массе углей и нефти определяется следующим рядом цифр: 100 : 0,3 : 0,026.

Понятие «рассеянное» ОВ (РОВ) и «концентрированное» (КОВ) не имеют в настоящее время твердых количественных ограничений. Для приведенных выше данных отношение РОВ : КОВ равно примерно 300. Н. Б. Вассоевич указывает, что если отнести к КОВ углистые и горючие сланцы, а также обогащенные ОВ породы типа баженовитов и доманикитов, то отношение РОВ : КОВ может уменьшиться до 85.

Перейдем к краткому обзору сведений о современной биомассе ОВ.

По данным В. А. Успенского [42], общая современная масса ОВ составляет $1,8-1,9 \cdot 10^{12}$ т. Распределение $C_{орг}$ в составе живого (автотрофного, гетеротрофного) и растворенного ОВ на суше и в океане приведено в табл. 2. По материалам Н. И. Базилевич, Л. И. Родина и Н. Н. Розова [2], масса живого вещества Земли равна $2,423 \cdot 10^{12}$ т, в том числе континентов $2,42 \cdot 10^{12}$, океанов $0,0032 \cdot 10^{12}$ т. Из этих данных видно, что основная масса живого ОВ сосредоточена на суше. По В. А. Успенскому, ежегодная продукция ОВ в океане вдвое превышает продукцию в пределах суши (табл. 3). В абсолютных цифрах общая продукция ОВ составляет в среднем $1,29 \cdot 10^{11}$ т. Н. И. Базилевич [2] приводит принципиально иные цифры, характеризующие продукцию ОВ (на сухое вещество): континенты $172 \cdot 10^9$ т/год, океан $60 \cdot 10^9$. Таким образом, продуктивность континента оказывается почти в три раза выше продуктивности океана. Абсолютный ежегодный прирост ОВ Земли оценивается приблизительно вдвое большим, чем это предполагалось прежде. Он составляет (без учета растворенного вещества) приблизительно $2,33 \cdot 10^{11}$ т.

Весьма существенную массу ОВ составляют разнообразные микроорганизмы. В. А. Ковда оценивает массу микроорганизмов почвы до 10^9 т, полагая, что эта цифра может быть увеличена

Таблица 2

Распределение массы живого и растворенного органического вещества Сорг, т.
По В. А. Успенскому [42].

	Автотрофы	Гетеротрофы	Растворенное ОВ
Суша			
Древесная растительность	$517 \cdot 10^9$	$0,72 \cdot 10^9$	Нет
Травы и посевы	$16,5 \cdot 10^9$	—	Нет
Болотная растительность	$6,2 \cdot 10^9$	$0,01 \cdot 10^9$	Нет
Реки и озера	$0,05 \cdot 10^9$	$0,03 \cdot 10^9$	$0,51 \cdot 10^9$ (вынос в океан)
Всего	$539,75 \cdot 10^9$	$0,76 \cdot 10^9$	$0,5 \cdot 10^9$
Океан			
Фитобентос	$0,41 \cdot 10^9$	$0,78 \cdot 10^9$	$1301 \cdot 10^9$
Фитопланктон	$0,27 \cdot 10^9$	—	—
Всего	$0,68 \cdot 10^9$	$0,78 \cdot 10^9$	$1301 \cdot 10^9$
Общая масса ОВ	$540,43 \cdot 10^9$	$1,54 \cdot 10^9$	$1301 \cdot 10^9$

Таблица 3

Распределение годовой продукции органического вещества Сорг, т.
По В. А. Успенскому [42]

	Автотрофы	Гетеротрофы	Растворенное ОВ
Суша			
Древесная растительность	$9,3 \cdot 10^9$	$14,7 \cdot 10^9$	—
Травы и посевы	$8,7 \cdot 10^9$	—	—
Болотная растительность	$6,2 \cdot 10^9$	$0,4 \cdot 10^9$	—
Реки и озера	$0,728 \cdot 10^9$	$0,6 \cdot 10^9$	$0,5 \cdot 10^9$
Общая продукция	$24,93 \cdot 10^9$	$15,7 \cdot 10^9$	$0,5 \cdot 10^9$
Океан			
Фитобентос	$0,97 \cdot 10^9$	$41,4 \cdot 10^9$	$5 \cdot 10^9$ за счет раз- ложения планктона
Общая продукция	$40,97 \cdot 10^9$	$41,4 \cdot 10^9$	$5,0 \cdot 10^9$
Общая продукция ОВ	$65,90 \cdot 10^9$	$57,1 \cdot 10^9$	$5,5 \cdot 10^9$

на 1—1,5 порядка. По средним данным количество микроорганизмов в почвах разных типов колеблется от 120 до 120 000 млн. на 1 г, общая бактериальная масса почв разных типов составляет 0,03—0,28% от их общей массы. В. А. Ковда и И. В. Якушевская показали, что в тропических лесах масса почвенной микрофлоры составляет 114 т/га, что в четыре раза превышает продуктивность высших растений. Суммарная масса бактерий, грибов, актиномицетов, водорослей, содержащихся в верхнем слое почвы средней плодородности, составляет 6—7 т/га. Принимая во внимание, что микроорганизмы находятся в постоянном развитии и размножении, можно считать, что ежегодно масса ОВ микроорганизмов составляет многие десятки тонн на каждый гектар.

Интересно сравнить эти цифры с количеством ОВ; заключенным во всех ежегодно отмирающих (попадающих в почву) частях растений. По данным Л. Е. Родина и Н. И. Базилевича [37], эта величина (опад) для зоны лиственных и широколиственных лесов равна 5—7 т/га, для субтропического леса 18—20 т/га, для тропического леса — максимально до 25 т/га. Таким образом, ежегодная масса микроорганизмов в почвенном слое, вероятно, в несколько раз превышает массу растительного ОВ в зонах его наивысшей продуктивности в пределах суши. Естественно, эти цифры не могут быть суммированы, так как некротическая растительная масса в своей значительной части является источником энергии и углерода для микроорганизмов, т. е. используется ими в процессе жизнедеятельности. Однако это обстоятельство не снижает значимости приведенных цифр, поскольку вовлечение отмершего растительного материала в сферу микробиальных процессов интенсифицирует круговорот органических соединений и, следовательно, напряженность биогеохимических взаимодействий. Огромный геохимический эффект жизни подчеркивается тем, что ежегодно только в результате процессов фотосинтеза живым веществом биосферы используется $3,65 \cdot 10^{11}$ т углекислоты и $1,5 \cdot 10^{11}$ т воды, т. е. приблизительно $5 \cdot 10^{11}$ т неорганического вещества, что на два порядка превышает массу ежегодного ионного стока в океан [9]. В результате фотосинтеза в атмосферу ежегодно выделяется $2,66 \cdot 10^{11}$ т кислорода — важнейшего агента, определяющего направленность геохимических процессов на поверхности Земли.

Живое вещество извлекает из пород литосферы миллиарды тонн минеральных веществ, удерживает их в своем составе, а затем, после отмирания, возвращает в окружающую среду, где они могут принять участие в геологических процессах или быть вновь вовлеченными в процессы жизнедеятельности. Используя данные В. А. Ковды [21] и В. А. Успенского [42], можно приблизительно рассчитать массы основных химических элементов минеральной части растений суши, ежегодно вовлекаемые в биологический цикл (табл. 4). По Н. И. Базилевичу, косное ОВ современной биосферы удерживает в своем составе приблизительно $491,9 \cdot 10^9$ т минерального вещества (табл. 5).

Таблица 4

Масса химических элементов (10^9 т) ежегодно вовлекаемая в биологический цикл

Вид организмов	Годовая продукция Сорг	Средняя зольность в пересчете на Сорг, %	Минеральное вещество	K	Na	Ca	Mg	Fe	P	S	Si
Растения суши	25	18,5	4,6	1,08	0,36	0,69	0,20	0,08	0,16	0,14	0,23
Фитопланктон	82	54,2	44,4	5,50	5,82	5,72	1,33	0,26	0,62	4,04	0,39

Таблица 5

Косное органическое вещество (ОВ) на сухую массу и аккумуляция в нем
минеральных элементов в современной биосфере
По Н. И. Базилевич (1979 г.)

	ОВ, 10^9 т	C		Минеральные элементы ОВ	
		10^9 т	в веществе, %	10^9 т	в веществе, %
Континенты	3261,826	1592,533	49	102355,0	3,1
Подстилка	193,8	77,520	40	8424,0	7,0
Сухие деревья, кусты, сухие травы	160,0	72,000	45	1434,0	0,9
Мертвые корни	220,0	99,000	45	7457,0	3,4
Торф	220,0	110,000	50	11000,0	5,0
Гумус почв	2042,07	1021,000	50	61260,0	3,0
Растворенное и взвешенное ОВ рек	0,026	0,013	50	0,8	3,0
Аллювий рек (около 30 м)	300,0	150,000	50	9000,0	3,0
Болотные и почвенные воды	2,0	1,000	50	60,0	3,0
Растворенное и взвешенное ОВ озер	3,0	2,500	50	150,0	3,0
Сапропель озер и болот	116,0	58,000	50	3480,0	3,0
Грунтовые воды (до глубины 100 м)	3,0	1,500	50	90,0	3,0
Мировой океан	7791,0	4058,000	52	389550,0	5,0
Растворенное ОВ	3275,0	1860,000	55 ¹²	163750,0	5,0
Взвешенное ОВ	60,0	30,000	50 ¹²	3000,0	5,0
Илы (голоцен)	4456,0	2228,000	50 ¹²	222800,0	5,0
Атмосфера	7,930	5900	75	0,04	10
Углеводородные газы, CH_4 (природные)	7,7	5,800	75	—	—
Оксид углерода, CO (природная)	0,230	0,100	43	—	—
Всего	11060,756	5656,433	51,5	491905,04	4,45

Роль отдельных минеральных компонентов и, следовательно, степень их вовлеченности в биологические процессы изменялась в связи с развитием органического (главным образом растительного) мира. В. А. Ковда указывает на общую тенденцию увеличения зольности растений от древних организмов к современным. В эволюционном ряду наземных растений возрастало содержание калия, кальция, фосфора, серы, магния, железа. Содержание кремния и хлора в целом снижалось. Увеличивающаяся концентрация минеральных компонентов и рост массы живого растительного вещества имели следствием возрастание масштабов биологического круговорота минеральных соединений в геологической истории Земли.

Биохимический состав живого вещества и состав продуктов его распада

Органическое вещество, поступающее в зону диагенеза, становится одним из важнейших и наиболее активных факторов протекающих геохимических процессов. В минеральной среде осадков ОВ является донором электронов, регулируя, вероятно, более чем любой другой компонент, напряженность окислительно-восстановительных реакций, определяющих возможность миграции и концентрирования химических элементов с переменной валентностью. Некоторые биологические соединения и продукты их распада способны к прямому взаимодействию с ионами металлов, в результате чего происходит их накопление в составе ОВ современных и ископаемых осадков. А. И. Перельман считает, что органическое вещество — одно из самых эффективных геохимических барьеров в зоне гипергенеза.

В основном два фактора определяют геохимическую роль органических соединений: их биохимический состав и среда осадконакопления. Биохимический состав ОВ служит внешним фактором по отношению к зоне седиментогенеза. Он определяется эволюционным уровнем развития жизни и составом конкретных биоценозов. Гибель организма и следующая вслед за этим его механическая и биохимическая дезинтеграция приводят к тому, что в сферу геологических процессов переходит лишь весьма незначительная часть начальной массы ОВ в более или менее измененном химическом состоянии.

В горных породах земной коры установлено более 500 органических соединений [12]. Следуя генетическим принципам, целесообразно использовать для классификации, ископаемого ОВ принципы биохимической классификации соединений входящих в состав современных животных и растительных организмов. При многообразном влиянии среды седименто- и диагенеза эти соединения распадаются на более простые составные элементы, которые, взаимодействуя, могут формировать новые органические вещества. Благодаря работам Н. Б. Вассоевича, А. Н. Гусевой

и И. Е. Лейфмана было установлено, что в седименто- и диагенезе сохраняется основной углеродный скелет биомолекул, а изменения захватывают преимущественно функциональные группы и хиральные центры. Фрагменты биомолекул живого вещества могут быть опознаны и идентифицированы в тех случаях, когда они фоссилизированы в виде простых соединений и менее надежно — в геополимерах — продуктах ресинтеза. Из начальных биохимических соединений наибольшее значение в геохимических процессах играют белки, углеводы, лигнин (представитель фенолов) липиды и смолы.

Белки. Из органических веществ, слагающих живые организмы, белки наиболее важные и сложные. Биологическое значение белков многообразно. Они выполняют структурную функцию, составляя значительную часть массы тела организмов, в особенности — животных, энергетическую функцию (выделяют при распаде энергию, обеспечивающую жизнедеятельность), транспортную функцию — перенос питательных веществ, каталитическую функцию (образуют ферменты), функцию передачи наследственности (нуклеиновые кислоты — ДНК и РНК) и защитные функции. Белки входят в состав костей, волосяного покрова и панциря животных, а также в состав «хитиновых» материалов. Химический состав белков хорошо известен (%): С 50,6—54,5; Н 6,5—7,3; О 21,5—23,5; N 15,0—17,6; S 0,3—2,5; Р 0,5—0,6. Они составляют около половины сухой массы всех многоклеточных животных и микроорганизмов и присутствуют, хотя и в незначительной степени, в растениях. В живом организме белки содержат некоторые металлические ионы, например Mg, Fe, K, Cu. После гибели организма белки распадаются на аминокислоты, которые или полностью минерализуются в дальнейшем под действием автолитических ферментов или, вступая во взаимодействие с другими соединениями, могут переходить в ископаемое состояние. Многие исследователи обнаружили связанные аминокислоты (выделяемые только гидролизом 6N HCl) в древних осадочных породах, включая докембрийские. Однако расчеты показывают, что даже наиболее термоустойчивая из аминокислот — аланин в водном растворе при температуре 120° С разлагается в течение 1000 лет, а при 250° С — через несколько часов.

Многочисленные данные указывают на присутствие аминокислот в седименто- и диагенезе различных осадочных пород, в том числе почвах, торфяниках и современных осадках. Во всех случаях эти соединения являются не только реликтами первичного животного и растительного материала, но также продуктами метаболизма и разложения разнообразных микроорганизмов. Количество аминокислот, продуцируемых микроорганизмами в благоприятных условиях (окислительная среда), может существенно превышать их содержание в первичном ОВ [11].

Наличие в белках и продуктах их распада разнообразных функциональных групп и радикалов — аминных, карбоксильных, гидроксильных, сульфгидрильных и других — определяет воз-

мжность их взаимодействия со многими природными веществами. В этой связи они представляют интерес в качестве соединений, обладающих способностью взаимодействовать с ионами металлов. Очень большое значение имеет участие этих соединений в природных реакциях, приводящих к образованию гуминовых кислот — основы главных типов ископаемого ОВ.

Углеводы. Эта большая группа соединений пользуется очень широким распространением в растительном мире, составляя 70—80% состава сухого вещества. Напротив, в животном мире их содержание невелико — около 2%. В живом организме углеводы выполняют энергетические функции, функции запасных питательных веществ, защитные функции; в растениях — опорную функцию. Углеводы принимают участие в процессах фотосинтеза. В состав углеводов входят углерод, кислород и водород. Углеводы встречаются в морских и океанических осадках, почвах и природных водах в свободной и связанной форме [11]. Их концентрация в древних осадочных породах зависит от фациальной обстановки осадконакопления.

По своей структуре углеводы являются альдегидами и кетонами многоатомных спиртов. Обычно они разделяются на моносахариды, олигосахариды и полисахариды. К группе полисахаридов относятся важнейшие химические соединения растений — целлюлоза, гемицеллюлоза и пектиновые вещества.

Целлюлоза — основной строительный материал растительных тканей, придающий им механическую прочность (опорная функция). В массе современного живого ОВ целлюлоза занимает первое место. Пектиновые вещества выполняют аналогичную роль в молодых тканях и плодах. Гемицеллюлоза наряду с механической прочностью создает в растениях запас питательных веществ.

Биохимическая судьба углеводов после гибели организмов может быть прослежена на примере целлюлозы. Под влиянием ферментов аэробных целлюлозных бактерий целлюлоза превращается в глюкозу. Достоверно не удалось обнаружить каких-либо продуктов последующего гидролиза глюкозы бактериями в аэробной среде (органических кислот, спиртов), что свидетельствует о ее окислении до углекислого газа. Количество образующегося таким путем CO_2 исключительно велико, и он является основным источником пополнения углекислоты, убывающей из атмосферы в результате фотосинтетической деятельности растений [14].

Анаэробное разложение целлюлозы в восстановительной стадии диагенеза, происходящее под влиянием деятельности микроорганизмов, может пойти разными путями. Спиртовое брожение приводит в общем случае к образованию пировиноградной кислоты, являющейся промежуточным продуктом, дальнейший распад которого дает этиловый спирт, молочную и яблочную кислоты. Характерное при избытке влаги маслянокислое брожение имеет результатом образование масляной и уксусной кислот, этилового и бутилового спиртов CO_2 , C_2H_4 и H_2 . Маслянокислое брожение

пектиновых веществ приводит к пектиновой кислоте, которая, распадаясь, дает галактуроновую кислоту, арабинозу, ксилозу, галактозу, уксусную кислоту и метиловый спирт. Можно предположить, что аналогичным путем происходит разложение углеводов в донных отложениях рек, озер, морей и океанов [14].

Необходимо отметить, что продукты распада целлюлозы используются другими группами микроорганизмов, в том числе и такими важными в геологическом отношении, как сульфатредуцирующие и метанообразующие бактерии.

Разложение целлюлозы в природных средах, при прочих равных условиях, зависит от биохимического состава ОВ. В растительном материале главным фактором, препятствующим распаду, является, по-видимому, лигнин. А. А. Имшенецкий [14] описывает эксперименты, в которых при содержании в древесине 24,9% лигнина разлагалось только 25% содержащейся целлюлозы. При понижении содержания лигнина до 0,3% разложение достигало 91,5%. Другое обстоятельство, которое может играть роль в геохимических процессах, — степень измельченности материала, регулирующая возможность контакта целлюлозоразрушающих бактерий с ОВ.

Лигнин. По массе лигнина занимает второе место в составе живого растительного ОВ после целлюлозы. Он, по замечанию В. И. Вернадского, «является одним из самых распространенных в биосфере тел, создаваемых жизнью». Лигнин относится к классу ароматических соединений. Несмотря на длительные исследования, химическая структура лигнина остается во многом неясной. В его составе содержится (%): С 63,84; Н 6,04; О 29,68; [26].

Считается, что основной функцией лигнина в растительных тканях является повышение механической прочности. Обладая значительной биохимической устойчивостью, лигнин, как указывалось выше, сообщает растительным тканям повышенную способность противостоять процессам микробного разложения.

Интерес, который вызывает это соединение, объясняется его особой ролью в углеобразовании, главным образом — в формировании гуминовых кислот. Лигнин различных групп растений отличается существенными особенностями строения в зависимости от уровня систематического развития. Лигнин не обнаружен в водорослях и мхах, но он присутствует в плаунах, хвощах, папоротниках, голосеменных и покрытосеменных растениях [25]. Исследованиями С. М. Манской и Л. А. Кодинной лигнин обнаружен в оболочках спор и пыльцы современных и древних растений, а также в бурых водорослях. Поскольку последние являются предшественниками наземных растений, то этот факт значительно продлевает биохимическую историю лигнина в филогенезе. Установлено различие в содержании ароматических альдегидов (структурных единиц лигнина) в древесине разных систематических групп. В филогенетическом ряду в составе лигнина возрастает содержание метоксильных групп и наряду с ванилиновым

альдегидом появляется (у высших голосеменных и покрытосеменных) сиреневый альдегид [25].

Главным фактором разрушения лигнина в природных условиях являются грибы. При распаде образуются дериваты лигнина — мономеры и олиголигнолы, деметоксилирование которых приводит к возникновению ортодифенольных (пирокатехин, пирогаллол, оксигидрохинон) и ортооксхинонидных групп, служащих мощными комплексообразователями для многих металлов, в частности для германия. При разрыве ароматического кольца по одной из трех двойных связей образуется муконовая кислота, по всем трем двойным связям — щавелевая кислота. Все эти соединения участвуют в реакциях вторичного синтеза, приводящих к образованию гуминовых кислот.

Липиды. Липиды — вещества нерастворимые в воде и растворимые в органических растворителях (ацетон, четыреххлористый углерод). Они представляют собой сложные эфиры глицерина и жирных кислот. В растениях к этой группе соединений относятся жиры и жироподобные вещества (липоиды), например природный воск, растворимые в жирах пигменты — каротиноиды и хлорофилл. К липидам относятся также родственные высокомолекулярные полимерные соединения — кутины, суберины, спорополленины, которые не растворяются в органических растворителях. Содержание липидов в микроорганизмах, водорослях, спорах и пыльце растений может достигать десятков процентов. Эти соединения являются обязательной составной частью всех клеток живых организмов.

Липиды и их фрагменты найдены в почвах, современных и древних осадках, торфах, нефтях и природных водах. По химическому составу, строению и роли среди липидов выделяются жиры, воска, фосфатиды, каротиноиды, хлорофилл, стероиды. Наиболее важную роль в геохимических процессах играют жиры и белки.

Жиры — смесь сложных эфиров глицерина и высших карбоновых кислот. Наиболее распространены в составе жиров насыщенные (предельные) кислоты — пальмитиновая и стеариновая и ненасыщенные (непредельные) — олеиновая, линолевая, линоленовая. В растениях преобладают ненасыщенные кислоты. Жиры — резерв питательных веществ организма. После гибели организмов они быстро гидролизуются, распадаясь на глицерин и жирные кислоты с последующим полным разложением. В анаэробных условиях возможна полимеризация жирных кислот.

Воски близки к жирам по химическому составу. Они представляют собой сложные эфиры высокомолекулярных жирных кислот и высших одноатомных спиртов. Кроме жирных кислот, входящих в состав жиров, для восков характерны жирные кислоты гораздо большего молекулярного веса — карнаубовая, монтановая и другие. В состав восков входят также парафиновые углеводороды. Главная физиологическая функция восков — защита организма от неблагоприятных внешних воздействий.

В растениях воски в различных сочетаниях входят в состав покровных тканей — кутикулы, пробки, оболочек спор и пыльцы. Благодаря биохимической устойчивости восков эти ткани способны хорошо сохраняться в горных породах.

Простые липиды (жиры) в основном подвергаются гидролизу и (или) участвуют в процессах вторичного синтеза. Конечными продуктами их превращения являются жирные кислоты, спирты, стеарины, углеводороды.

Смолы. Природные смолы — смеси кислот, сложных эфиров, спиртов, фенолов, углеводов. Они нерастворимы в воде, но растворяются во многих органических растворителях. Особенно широко распространены в смолах циклические кислоты — производные дитерпенов. Они составляют, например, четыре пятых смолистых выделений хвойных растений. Эти кислоты получили название смоляных кислот (левопимаровая и другие). В состав смол входят также так называемые смоляные спирты, фенолы, дубильные вещества и углеводороды, подобные трициклическому углеводороду — ретену. В растениях смолы выполняют защитные функции, заполняя наружные повреждения тканей. В филогенетическом ряду смолы впервые появляются у кордаитов и в максимальной степени продуцируются хвойными растениями. Вещество смол, полимеризуясь, приобретает исключительную химическую и биохимическую устойчивость, в результате чего неограниченно долго может сохраняться в ископаемом состоянии.

Среднее содержание описанных выше основных биохимических соединений может быть охарактеризовано весьма приблизительно (табл. 6).

Таблица 6

Содержание биохимических соединений в некоторых организмах,
в % на сухое вещество.

По А. И. Каменевой (1974 г.), С. Г. Аронову и Л. Л. Нестеренко (1960 г.)

Виды организмов и тканей	Белки	Углеводы	Лигнин	Жиры, воски, смолы
Бактерии	50—80	5—20	—	10—30
Водоросли	20—30	20—40	—	20—30*
Мхи	15—20	30—50	8—12	7—12
Папоротники, хвощи, плауны	10—15	40—50	20—30	3—5
Хвойные, лиственные	1—7	50—70	20—30	1—3
Древесина	1	60—75	20—50	2—3
Листья	8	65	20	5—8
Кора	2	70	10	10—15
Экзины спор и пыльцы	5	5	—	90

* Смолы отсутствуют.

После гибели организмов утрачивается способность к сохранению прижизненного состава органических соединений, резуль-

татом чего является их более или менее быстрый распад. При свободном доступе кислорода (аэробные условия) этот распад может дойти до конечных продуктов — углекислого газа и минеральных веществ. Геохимическая роль ОВ в этом случае ограничивается главным образом выделением энергии, а также функцией восстановителя по отношению к некоторым минеральным соединениям окружающей среды.

Более значительны последствия преобразования ОВ в тех случаях, когда оно после гибели организма попадает в анаэробную обстановку. Заметим, что в природных процессах на поверхности Земли анаэробным соответствуют условия гидросферы, причем в тем большей степени, чем менее подвижна среда. Именно в этой связи максимальные массы и концентрации ОВ наблюдаются в современных и древних торфяных болотах, озерах и мелководных лагунах. При равных внешних условиях анаэробное превращение ОВ более или менее значительно в зависимости от его состава, физико-химических условий среды (E_h — pH) и состава сапрофитных микробиальных ассоциаций. Имеющиеся данные позволяют предположить, что устойчивость основных органических соединений в природных процессах зоны гипергенеза возрастает в такой последовательности: белки — жиры — углеводы — лигнин — воски — смолы. В последние годы в различных геологических объектах, иногда очень древних, открыты биохимические соединения, длительную сохранность которых трудно было ранее предполагать. К их числу относятся аминокислоты, сахара, порфирины и некоторые другие соединения. Сохранность подобных весьма неустойчивых соединений, вероятно, объясняется их сорбцией глинистыми минералами или участием в реакциях вторичного синтеза, приводящим к образованию соединений, более устойчивых к воздействию микроорганизмов. Незначительные концентрации реликтовых соединений позволяют считать их переход в ископаемое состояние результатом сочетания некоторых уникальных обстоятельств.

Процессы распада первичных органических соединений сопровождаются синтезом новых продуктов, не свойственных живым организмам, но играющим исключительную геохимическую роль. В их числе прежде всего следует назвать гуминовые кислоты.

Гуминовые кислоты являются наиболее распространенными природными органическими соединениями, образующимися в результате разложения растительного вещества и последующего взаимодействия продуктов распада при участии микроорганизмов. Гуминовым кислотам, по-видимому, принадлежит ведущая роль в концентрации металлов органическим веществом.

Гуминовые кислоты экстрагируются из почв, торфов и донных отложений слабыми щелочами и выпадают в осадок при подкислении раствора минеральными кислотами. Соединения, остающиеся в растворе после осаждения гуминовых кислот, называются фульвокислотами. Органические вещества, нерастворимые в щелочах, кислотах и воде, получили название гуминов. Согласно

современным данным, молекулярный вес гуминовых кислот изменяется от 2000 до 300 000.

Состав кислот: С 53—58; Н 3,3—4,8; О 3,6—4,0. Они состоят из ароматических ядер и азотсодержащих групп в циклических структурах или в периферических цепочках. Для этих соединений характерно наличие многочисленных и разнообразных функциональных групп, метоксильных, гидроксильных (фенольных и спиртовых), карбонильных, карбоксильных и хинонных. Наличие функциональных групп определяет реакционную способность гуминовых кислот, и в частности, способность связывать металлы в результате ионного обмена или формирования комплексов.

По современным представлениям, в образовании гуминовых кислот участвуют различные органические вещества растительного, животного и бактериального происхождения, претерпевающие при этом сложные биохимические и химические превращения. На это указывает наличие в их составе аминокислот, ароматических альдегидов, полифенолов, углеводов, пуриновых и пиримидиновых оснований и других соединений [25].

Последовательность взаимодействия различных соединений при образовании гуминовых кислот и стадий этого процесса до настоящего времени окончательно не выяснены. Многие исследователи, однако, склоняются к признанию важной роли в этом процессе взаимодействия аминокислот и углеводов, известного под названием меланоидиновой реакции. Образующиеся при этом меланоидины, вероятно, являются первой стадией формирования гуминовых кислот. Занимающие центральное место в строении гуминовых кислот ароматические кольца, по-видимому, генетически связаны с фенольными соединениями растений (лигнинном). В результате ферментативного окисления ароматических соединений образуются хиноны, взаимодействующие с аминокгруппами пептидов, аминокислот и меланоидинами. Конечным этапом процесса формирования гуминовых кислот является поликонденсация (полимеризация).

Гуминовые кислоты образуют основную массу ОВ, участвующего в геохимических процессах биосферы суши. Преобразование гумусового ОВ в геологических процессах после перехода в ископаемое состояние под воздействием температуры и давления приводит к возникновению гумусового ряда ОВ. Формально по содержанию ОВ и минеральных компонентов этот ряд разделяется на угли (гумусовые) — зольность порядка 40%, углистые аргиллиты — зольность более 40 % и рассеянное ОВ, содержащееся в породах от долей до первых единиц процента.

Изменения химического состава гумусового ОВ в процессе метаморфизма многообразны и значительны. С ростом метаморфизма увеличивается содержание органического углерода, уменьшается содержание водорода, кислорода и азота (табл. 7). Гуминовые кислоты постепенно теряют функциональные группы, переходя в так называемые гуминовые вещества. Потеря функциональных групп и происходящее параллельно уплотнение

Таблица 7

Средний элементный состав растений и органического вещества гумусового ряда
По А. И. Каменевой (1974 г.) и В. Н. Муратову (1970 г.)

Вид органического вещества	Элементный состав, %			
	С	Н	О	N
Высшие растения	50,0	6,0	44,0	—
Торф	53—62	5,7—6,5	30—46	0,5—2,5
Бурый уголь	67—78	5,5—6,5	20—30	1,6
Каменный уголь	78—92	4,3—5,7	4—15	1,7
Антрацит	93—97	1,3—2,5	1,5—5,0	0,6
Водоросли	50	7,3	33,1	8,3
Сапрпель	53—60	7,0—8,0	22,0—35,0	—
Сапрпелевый уголь	75—83	8,0—11,0	5,0—14,0	—

ароматического ядра кристаллической решетки являются наиболее ярким элементом преобразования гумусового ОВ при метаморфизме. Изменение содержания функциональных групп в углях

Таблица 8

Содержание функциональных групп в углях (в % от общего кислорода в угле)

С	СООН	СОСН ₃	ООН	ОС=О	О _{переактив-} ный	О _{общ}
---	------	-------------------	-----	------	--------------------------------	------------------

По данным М. Игнатовича

65,2	9,0	0,4	10,2	4,7	4,3	28,7
69,9	3,6	0,9	9,6	3,9	5,3	23,4
74,6	1,5	—	8,1	2,7	3,8	16,8
77,3	1,2	—	8,0	2,9	3,2	15,4
80,0	0,5	—	7,0	1,3	4,9	13,4
82,8	0,1	—	1,2	0,6	8,3	10,7
85,0	—	—	0,4	0,35	7,3	8,2
89,7	—	—	0,1	0,55	3,0	3,7
90,3	—	—	—	0,5	2,9	3,5
92,8	—	—	—	0,4	2,0	2,5

По данным Л. Блома, Л. Эдельгаузена и Д. В. Ван-Кревелена

65,5	8,0	1,1	7,2	1,9	9,6	27,8
70,5	5,1	0,4	7,8	1,1	8,2	22,6
75,5	0,6	0,3	7,5	1,4	6,4	16,2
81,5	0,3	—	6,1	0,5	4,2	11,1
85,5	0,05	—	5,6	0,5	1,75	7,9
87,0	—	—	3,2	0,6	1,3	5,1
88,6	—	—	1,9	0,25	0,85	3,0
90,3	—	—	0,5	0,2	2,2	2,9

при увеличении концентрации углерода (росте метаморфизма) дано в табл. 8.

Итак, главные составные части ОВ растительного происхождения — углеводы, лигнин и белки — в основной своей массе преобразуются в гумусовое вещество. Рассмотрим возможные пути преобразования липидных соединений.

Из этой группы веществ наиболее распространены в природных объектах и наиболее химически активны жиры. Биохимические процессы превращения жиров могут быть рассмотрены на примере сапропелей. Напомним, что сапропель образуется в донных осадках пресноводных и соленатоводных водоемов в результате разложения в анаэробной среде водорослей (преимущественно), микроскопических животных и растительных фрагментов. По элементному химическому составу исходное ОВ сапропеля существенно отличается от вещества высших растений большим содержанием водорода и азота (см. табл. 7). Биохимический состав водорослей характеризуется высокой концентрацией белка, сравнительно низкой углеводов, отсутствием или очень низким содержанием лигнина, отсутствием смол и высоким содержанием жиров (см. табл. 6). Содержание липидов в широко распространенных в составе сапропеля диатомовых водорослях достигает 8—10 % на сухой вес. Жирные кислоты в липидах составляют 60—80 %. Представления о структуре и составе сапропеля были разработаны Г. Л. Стадниковым на примере солоноватоводного сапропеля — куронгита. В водной среде донных осадков вещество водорослей гидролизуются с образованием жирных кислот. Последние, полимеризуясь, дают циклические кислоты, которые декарбоксилируются и превращаются в углеводороды. В природных условиях сапропели обычно содержат в более или менее значительных количествах примесь гумусового материала, в связи с чем их состав претерпевает изменения, вызванные присутствием гуминовых кислот. Диагенез и метаморфизм сапропеля приводит к образованию сапропелевых углей (сапропелитов). На низких и средних стадиях метаморфизма они сохраняют характерные отличия от углей гумусового ряда, которые проявляются прежде всего в высоком содержании водорода — от 8,5 до 11,0 % и низком кислороде 5—13 %. На высоких стадиях метаморфизма эти различия сглаживаются. Существенных изменений состава органических соединений на низких стадиях метаморфизма по сравнению с веществом сапропеля не происходит. Важно отметить, что в составе сапропелитов установлено наличие функциональных групп — карбоксильных и гидроксильных.

На рис. 1 представлен последовательный ряд органических соединений от начальных химических составных частей живых организмов до их фрагментов, образующихся в результате распада, и соединений — продуктов вторичного синтеза (геполимеров), существование которых возможно в зоне гипер- и катагенеза. Многие из них способны к химическому взаимодействию с металлами, устойчивы и сохраняются в ископаемом состоянии.

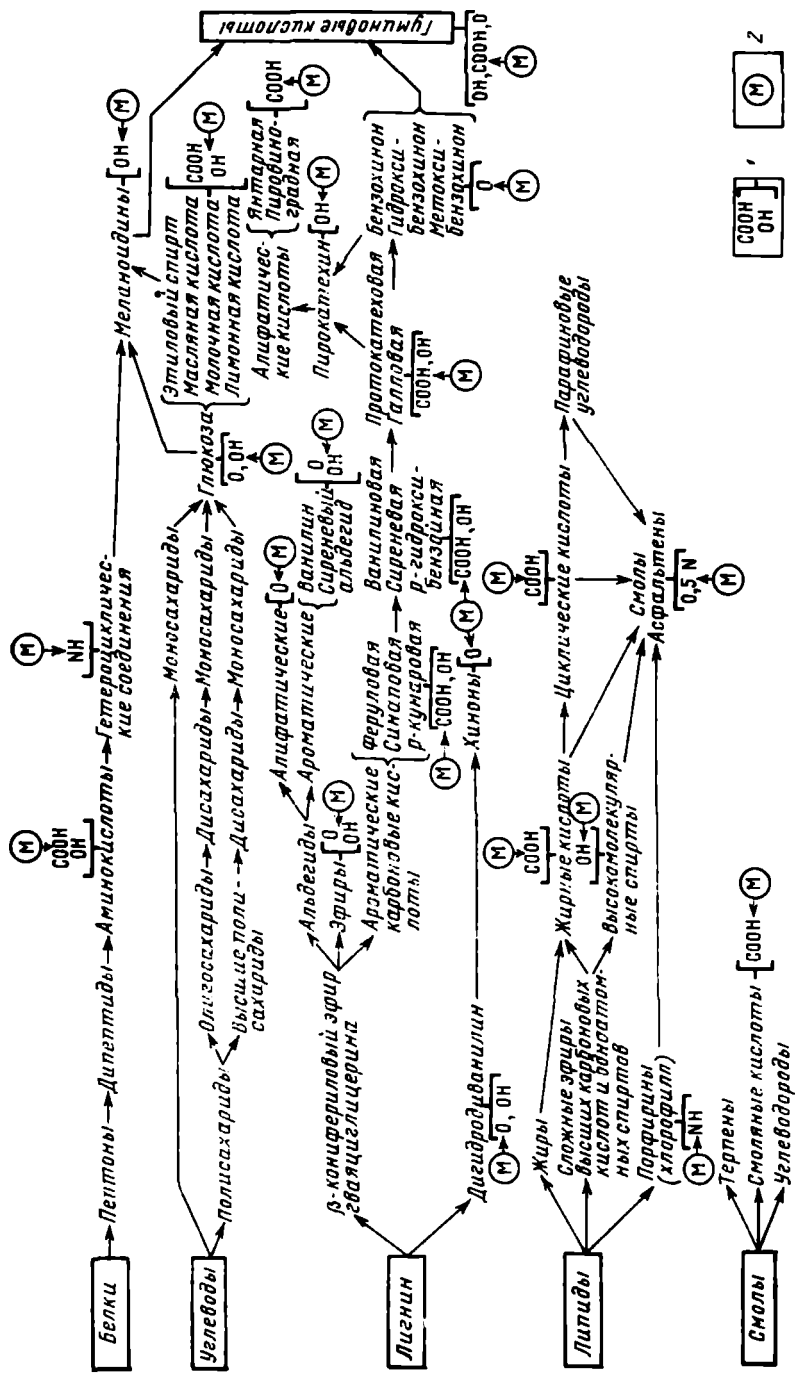


Рис. 1. Генетические ряды природных органических соединений и их функциональные группы, способные к взаимод. действию с металлами.

1 — функциональные группы; 2 — металлы

МЕТАЛЛЫ В РАСТЕНИЯХ СУШИ, МИКРООРГАНИЗМАХ И ВОДНЫХ ОРГАНИЗМАХ

Накопление металлов в органическом веществе происходит в процессе жизнедеятельности организмов и в результате химического взаимодействия элементов с органическим веществом почв, осадков и горных пород. Из 104 элементов периодической системы в живых организмах известно более 60, в том числе многие металлы. Установлено, что для поддержания жизни существенное значение имеют всего 20 элементов, включающие следующие металлы: Na, K, Mg, Ca, Mn, Fe, Cu и, вероятно, V, Co, Mo, B, Zn. Кроме того, живые организмы обычно содержат, хотя и в ничтожных количествах, все элементы, находящиеся в окружающей среде. Широкое и чрезвычайно важное участие металлов в биологических процессах привело к возникновению новой области науки, находящейся на стыке неорганической химии и биологии — неорганической биохимии, или бионеорганической химии. Для нас важно, что участие металлов в сложнейших процессах жизни может иметь серьезные геохимические последствия.

Металлы в растениях

Многие металлы, находящиеся в растениях в ничтожных концентрациях и вследствие этого получившие наименование «микроэлементов», играют исключительно важную роль в жизненных процессах, в частности в нуклеиновом обмене, фотосинтезе, биосинтезе белков. Они являются важными составными частями ферментов, витаминов и гормонов. Предполагается, что влияние металлов на процессы жизнедеятельности определяется их способностью переводить устойчивые органические молекулы в возбужденное состояние. Благодаря способности менять свою валентность, некоторые металлы занимают центральное положение в окислительно-восстановительных реакциях, протекающих в растениях. Такие микроэлементы, как Fe, Mn, Co, Cu, Ni, Zn, благодаря незаполненности валентных оболочек, приобретают возможность участия в свободно-радикальных реакциях, ускоряющих биохимические процессы в клетках. Содержание некоторых металлов в важных биохимических соединениях растений приведено в табл. 9.

В филогенезе ассоциация металлов, концентрируемых растениями, расширялась. Переход от гетеротрофного развития к фотосинтезу сопровождался усилением концентрирования Al, Ca, Ti, Cr, Mn, Fe, Cu, Zn. У синезеленых водорослей наблюдается высо-

Металлы в биохимических соединениях растений.
По Е. А. Бойченко [3]

Металлы	Биохимическое соединение	Содержание, %
Mg	Хлорофилл	2,7
Al	Цианидин	4,2
Ca	Пектинаты	10,0
Ti	Нейтральные липиды	10 ⁻³
Cr	Нуклеопротейны	10 ⁻³
Mn	Галактолипиды	12,0
Fe	Ассимиляционный фермент	1,25
Co	Витамин B ₁₂	4,5
Ni	Полярные липиды	10 ⁻³
Cu	Пластоцианин	1,1
Zn	Карбоангидраза	0,25
Mo	Нитратредуктаза	0,015

кая концентрация Fe, у зеленых водорослей Cu, у бурых водорослей и папоротникообразных — Zn. В эволюционном ряду систематически возрастает содержание Mn. Изменение содержания металлов в растениях, вероятно, связано с изменением состава биохимических соединений, участвующих в обмене веществ у растений.

По данным В. А. Ковды можно составить представление о содержании некоторых основных металлов в растениях разного эволюционного уровня (табл. 10).

Таблица 10

Средние (из) содержания металлов в растениях.
По данным В. А. Ковды [21]

Группа растений	В золе, %	В органическом веществе, %				
		K	Na	Ca	Mg	Fe
Бактерии (из 10)	7,3	1,0	0,04	0,4	0,3	0,04
Водоросли (из 92)	25,3	3,9	3,25	2,5	0,83	0,16
Лишайники (из 112)	3,1	0,3	0,1	0,55	0,08	0,09
Мхи (из 29)	4,6	0,4	0,1	0,7	0,2	0,24
Папоротники (из 9)	6,9	2,4	0,22	0,69	0,34	0,04
Хвощи (из 49)	19,0	2,12	0,28	1,5	0,3	0,11
Плауны (из 4)	5,1	0,7	0,04	0,2	0,12	0,04
Голосеменные (из 22)	3,8	0,6	—	1,0	0,1	0,07
Покрывосеменные (из 282)	7,1	1,6	0,23	0,43	0,16	0,17
Двудольные (из 660)	9,6	2,2	0,7	1,4	0,4	0,16

А. В. Пейве (1961 г.) следующим образом классифицирует участие металлов в физиологических процессах. Ферментативные процессы: Cu, Zn, Mn, Co, Mo, Fe, Mg. Окислительно-восстанови-

тельные процессы: Mn, Zn, Cu, Mo, В. Фотосинтез: Mn, Cu, В, Со, Мо, Zn. Синтез белков и других органических веществ: Mn, Zn, Со, В, Cu, Мо.

На основании различий физиологической роли академиком Б. Б. Полиновым была разработана классификация химических элементов, позднее дополненная В. А. Ковдой [21].

Химические элементы растений разделяются на две группы: органогены и примеси. Органогены в свою очередь разделены на: абсолютные, в состав которых входят С, О, Н, N, Р, Mg, К, В, Са, Fe, Cu, Со, и специальные Sr, Cl, F, Br, J, Na, Mn, Sr, Zr. Абсолютные органогены — это элементы, без которых жизнь совершенно невозможна, специальные — жизненно необходимы только для некоторых растений. Вторая группа — примеси. Здесь выделяются экологические примеси, куда включены все те элементы, которые не являются необходимыми для жизни и поглощаются растениями лишь вследствие того что они находятся в растворенном состоянии в почвенных водах. В тех случаях, когда их концентрация в среде повышена, они могут накапливаться растениями в большей степени, чем при нормальных концентрациях. Наконец, выделяются абсолютные примеси, которые проходят через растения транзитом и, следовательно, не концентрируются. К их числу относятся Na, Се, Li, Rb.

А. П. Виноградовым разработана классификация химических элементов по способности концентрироваться в растениях, имеющая важное значение при использовании биогеохимических методов поисков месторождений полезных ископаемых.

Первый тип — групповая концентрация: все растения содержат повышенные концентрации некоторых элементов при повышенном их содержании в почве или породе области обитания. Подобный тип характерен для нескольких десятков элементов — Li, Be, В, F, Na, Al, Mg, Si, S, Cl, К, U, Со, Mn, Fe, Cu, Ni, Zn, As, Se, Br, Мо, Pb, Ag, Cr, Sn, I, Ba, W, Au, Hg. Второй тип — селективная концентрация: индивидуальная способность отдельных растений (видов или родов) накапливать повышенные количества определенных химических элементов по сравнению с другими растениями. Установлены растения селективно концентрирующие Li, Zn, Se, Au, Al, V, Со, Cu и другие элементы.

Факт селективной концентрации привел А. П. Виноградова к выводу о том, что минеральный состав растений может рассматриваться как важный видовой признак. А. П. Виноградову (1952 г.) принадлежат первые систематизированные данные о среднем элементарном составе живых организмов. Им установлена зависимость распространения химических элементов в живом веществе от их атомных номеров.

Оценим возможные масштабы накопления металлов растениями суши в процессе жизнедеятельности. По данным А. И. Перельмана [29], только для немногих металлов (В, Zn) вероятно более чем десятикратное превышение содержаний элементов в золе по сравнению с кларковыми значениями для литосферы.

Следует заметить, что оценка масштабов обогащения растений (как и других организмов) тем или иным элементом по содержанию этого элемента в зоне генетически не оправдана и приводит к неправильным выводам. Зола — остаток сжигания, в который переходят элементы живого вещества, не способные образовывать летучие соединения при сгорании. Концентрация элементов в золе зависит не только от их содержания в организме, но и от содержания в последнем других элементов, образующих зольный остаток, т. е. от общей величины зольности. Поскольку зольность разных групп растений достигает 20, только в зависимости от этого концентрация элементов в золе может изменяться в десятки раз при равном их абсолютном содержании в самом растении. Это в особенности относится к элементам, не являющимся основными золообразователями, в частности, к большей части металлов. Вследствие этого организм может казаться селективным концентратором элемента только потому, что он обладает низкой конституционной минерализацией тканей (например, низким содержанием таких элементов, как Ca, Mg, Si). Пересчет данных о содержании элемента на всю массу организма (в частности растения) дает более оправданные материалы для сравнения с кларками литосферы и оценки масштабов концентрации. Такой прием более оправдан и с точки зрения современных представлений о физиологии и биохимии растений, указывающих на то, что элементы минерального питания значительной и даже, возможно, большей частью входят в состав органических молекул.

Изложенные представления следует учитывать и при геохимических исследованиях, имеющих целью выяснить закономерности концентрации элементов в косном ОВ (углях, нефти и т. д.). Во всяком случае, это бесспорно тогда, когда известна связь элементов с органической, а не минеральной частью соответствующего объекта.

Микроэлементы в почвах находятся в соединениях, обладающих разной степенью подвижности и вследствие этого в разной степени доступны растениям. Наиболее хорошо усваиваются растворенные элементы и в меньшей степени — содержащиеся в составе органических соединений. Существует также прямой обмен катионов между почвой и корнями растений. Данные о формах содержания элементов в почвах не систематизированы, но очевидно, эти формы весьма разнообразны. Так, например, для Мо известно, что приблизительно около 20% его валового содержания находится в относительно доступных для усвоения органических соединениях. Содержание металлов в водорастворимой фракции почв обычно очень мало. Из этого следует, что способность растений накапливать металлы следует оценивать не по отношению к кларкам литосферы и даже не по средним содержаниям в почвах, а по отношению к их концентрации в доступных для усвоения формах. Подобный подход значительно меняет представления о концентрации элементов (коэффициент биологического накопления, табл. 1 и 12).

Таблица 11

Содержание элементов 10^{-6} , % в природных средах Западной Сибири
По В. Б. Ильину (1973 г.)

Природная среда	Mn	Cu	B	Mo
Почвообразующие породы	672	28,3	38,1	1,50
Почвы (валовое содержание)	720	30,6	42,4	1,50
Почвы (содержание в подвижной фракции)	93	3,8	1,2	0,19
Растения (содержание в сухой массе)	159	5,6	17,9	0,82
Растения (содержание в золе)	3180	112	358	16,4

Таблица 12

Коэффициенты биологического накопления, рассчитанные по отношению
концентрации металлов в золе растений (K_z) и в растениях (K_p)
к природным средам

Природная среда	Mn		Cu		B		Mo	
	K_z	K_p	K_z	K_p	K_z	K_p	K_z	K_p
Породы	4,7	0,23	3,9	0,19	9,39	0,47	10,9	0,55
Почвы	4,4	0,22	3,6	0,18	8,44	0,42	10,9	0,55
Подвижная фракция почв	34,2	1,71	29,5	1,47	298,3	14,92	86,3	4,32

Результаты расчетов коэффициентов биологического накопления по отношению к растительной массе указывают не на концентрацию, а напротив, на рассеивание элементов по сравнению с почвообразующими породами и почвами.

В аналогичных расчетах, выполненных на основе глобальных сводок, установлено, что лишь шесть элементов: K, Ca, Hg, B, Zn, Se из 28 концентрируются растениями (табл. 13). Таким образом, нет оснований говорить о концентрирующей способности растений по отношению к металлам, содержащимся в почве, как некотором общем явлении.

Возвращаясь к данным табл. 12, можно отметить, что биологическое накопление становится заметным для Mn и Cu и даже значительным для B и Mo только в случае сравнения с водорастворимой фракцией элементов в почве. Именно такое сравнение является генетически наиболее обоснованным. Действительно, возможности поступления элементов из почвы в растения в результате физиологических процессов ограничены частью, находящейся в водорастворимом состоянии. Отметим, что сравнение концентрационной способности растений суши и водных организмов естественно проводить только используя для первых коэффициенты накопления по отношению к водорастворимой фракции почв.

Содержание металлов в почвах, растениях суши и коэффициенты биологического накопления

Металл	В почвах, % По А. П. Виноградову [5]	В растениях, % на сухое вещество. По Х. Бовену (1966 г.)	Коэффициенты накопления по отношению к почве
Li	$3,0 \cdot 10^{-3}$	$0,1 \cdot 10^{-4}$	$0,3 \cdot 10^{-3}$
Be	$6,0 \cdot 10^{-4}$	$< 0,1 \cdot 10^{-4}$	$< 1,6 \cdot 10^{-3}$
B	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$5,0 \cdot 10^{-3}$	5,0
Na	0,63	0,12	0,19
Mg	0,63	0,32	0,51
Al	7,13	0,10	$1,40 \cdot 10^{-3}$
K	1,36	1,4	1,03
Ca	1,37	1,8	1,31
Sc	$7,0 \cdot 10^{-4}$	$0,8 \cdot 10^{-3}$	$0,11 \cdot 10^{-2}$
Ti	$4,6 \cdot 10^{-1}$	$0,1 \cdot 10^{-3}$	$0,22 \cdot 10^{-3}$
V	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$0,16 \cdot 10^{-3}$	$0,16 \cdot 10^{-1}$
Cr	$2,0 \cdot 10^{-2}$	$2,3 \cdot 10^{-5}$	$1,15 \cdot 10^{-3}$
Mn	$8,5 \cdot 10^{-2}$	$6,3 \cdot 10^{-2}$	0,74
Fe	3,8	$1,4 \cdot 10^{-2}$	$0,37 \cdot 10^{-2}$
Co	$8,0 \cdot 10^{-4}$	$0,5 \cdot 10^{-4}$	0,06
Ni	$4,0 \cdot 10^{-3}$	$0,3 \cdot 10^{-3}$	0,08
Cu	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$1,4 \cdot 10^{-3}$	0,7
Zn	$5,0 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	0,2 · 10
Ga	$3,0 \cdot 10^{-3}$	$5,0 \cdot 10^{-6}$	$0,2 \cdot 10^{-2}$
Ge	10^{-4}	$5,0 \cdot 10^{-6}$	$5,0 \cdot 10^{-3}$
As	$5 \cdot 10^4$	$0,2 \cdot 10^{-4}$	$0,4 \cdot 10^{-1}$
Se	$1 \cdot 10^{-6}$	$0,2 \cdot 10^{-4}$	$0,2 \cdot 10^2$
Sr	$3 \cdot 10^{-2}$	$2,6 \cdot 10^{-3}$	$0,87 \cdot 10^{-1}$
Zr	$3 \cdot 10^{-2}$	$6,4 \cdot 10^{-6}$	$2,13 \cdot 10^{-3}$
Mo	$2 \cdot 10^{-4}$	$0,9 \cdot 10^{-4}$	0,45
Hg	$1 \cdot 10^{-6}$	$1,5 \cdot 10^{-6}$	1,50
Pb	$1 \cdot 10^{-3}$	$0,27 \cdot 10^{-3}$	0,27
U	$1 \cdot 10^{-4}$	$3,8 \cdot 10^{-6}$	$3,80 \cdot 10^{-2}$

Способность растений к концентрации металлов различна. Так, например, в золе *Equisetum maximum* содержится более 33% Al. Если принять зольность равной примерно 19% [21], то пересчет на сухой вес растения даст содержание элемента 6,3%, что ниже среднего содержания в почвах. Д. Свайн (1972 г.) приводит данные о содержании Al_2O_3 в золе *Lycopodium* и в золе листьев некоторых современных папоротников — до 10%. Пересчеты и в этих случаях дают цифры более низкие, чем в почвах.

Зола растений содержит значительное количество Na и K. Хотя распространение этих элементов в земной коре почти одинаково, растения содержат K примерно в 10 раз больше, чем Na. Неоднократно отмечалась удивительная способность кукурузы и некоторых других видов растений накапливать золото. По данным Я. Кашпара, при содержании золота в водах, вытекающих из штольни, вскрывшей золоторудную залежь, 0,18 ч/млрд. его содержание в произрастающих вблизи растений достигало

8 ч/млрд. (в золе). Зольность растений не сообщается, но если принять ее равной 10%, то биологическое накопление будет достаточно заметным. Е. Вайтер и Р. Брукс приводят пример исключительно высокой (гипераккумуляция) концентрации Ni растениями, растущими на ультраосновных породах — 1,96% в сухом веществе. Имеются указания на аккумуляцию редкоземельных элементов папоротниками и мхами.

А. П. Виноградов [4, 5] полагает, что способность селективно концентрировать элементы даже при нормальном их содержании в почвах связана с особенностями обмена, возникшего в процессе эволюции.

Концентрация металлов в процессах жизнедеятельности растений может быть значительной в тех случаях, когда среда обогащена соответствующими элементами. Так, например, эффект концентрирования (при перересчете на золу) очень нагляден в районах месторождений с неглубоким залеганием рудных тел (табл. 14). Однако если произвести пересчет содержаний элемен-

Таблица 14

Содержание элементов в растениях, произрастающих в пределах рудного поля
По А. П. Виноградову [4]

Металлы	Среднее содержание в золе растений, вес. %	Содержание в золе растений над место- рождениями, вес. %	Степень концентрации
V	$5 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-2}$	100
Cr	$5 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-2}$	200
Mn	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-1}$	1000
Co	$4 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-3}$	10—100
Ni	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-2}$	10
Cu	$5 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-1}$	100
Zn	$1 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-1}$	100
Mo	$5 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-3}$	100
Pb	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-2}$	100
U	$1 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-2}$	10000
Li	$1 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-3}$	500—1000
Rb	$5 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-2}$	200
Cs	$1 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-3}$	1000
Zr	10^{-4}	$1 \cdot 10^{-2}$	100—500

тов на всю растительную массу (приняв для этого условно зольность равной 5%), то коэффициент биологического накопления по сравнению с кларками для почв (см. табл. 13) окажется заметным (около 10) только для Cu, Zn, Mo, U, для Mn равен 1000, а для остальных элементов — меньше единицы. Составить представление о максимально возможном накоплении металлов растениями позволяет табл. 15.

Максимальное биологическое накопление металлов растениями

Металл	Содержание, % на сухое вещество	Коэффициент	Автор
Zn	2,7	540	Н. С. Петрунина (1974 г.)
Cu	$1,96 \cdot 10^{-1}$	98	Тот же
Se	$9,12 \cdot 10^{-1}$	10^4	»
Mo	$9 \cdot 10^{-3}$	22	»
Li	$0,2 \cdot 10^{-3}$	6,4	Т. Ф. Боровик-Романова (1974 г.)
Mn	$1,5 \cdot 10^{-1}$	15	В. В. Ковальский и др. (1974 г.)
Mo	$1,9 \cdot 10^{-4}$	26	Тот же
Cu	$29 \cdot 10^{-4}$	50	»

Металлы в микроорганизмах

Сравнение содержания некоторых металлов в бактериях (табл. 16), растениях суши (см. табл. 13) и морских организмах

Таблица 16

Содержание металлов в бактериях.
По Х. Боуен [50], С. В. Летуновой, С. В. Ковальскому [24]

Металлы	% на сухое вещество бактерий	Металлы	% на сухое вещество бактерий
Li	$0,2-5,0 \cdot 10^{-4}$	Co	$0,07-0,2 \cdot 10^{-3}$
Na	0,46	Ni	$0,6 \cdot 10^{-3}$
Mg	0,70	Cu	$4,5; 3,7-12 \cdot 10^{-3}$
Al	$21,0; 10 \cdot 10^{-3}$	Zn	$0,1-28,0 \cdot 10^{-3}$
K	1-7	Sr	$0,27-30,0 \cdot 10^{-3}$
Ca	0,5	Zr	$1,0 \cdot 10^{-2}$
Ti	$2,1 \cdot 10^{-3}$	Mo	$0,3-2,0 \cdot 10^{-3}$
V	$2,2 \cdot 10^{-5}$	Pb	$0,6-1,5 \cdot 10^{-3}$
Mn	$3; 7,5 \cdot 10^{-3}$	U	$4,7-190 \cdot 10^{-3}$
Fe	$2,5 \cdot 10^{-2}$		

(см. табл. 18) обнаруживает заметный дефицит Ca, V и более высокие содержания K, Cu, Ag, U в бактериях. Несмотря на то что масса микроорганизмов в биосфере сравнительно невелика, их исключительная продуктивность (частая смена поколений) делает количество образуемого ими ОВ сравнимым и даже превосходящим массу высших растений. Значение микроорганизмов в биохимической миграции элементов определяется громадной скоростью их размножения и самой большой среди живых существ геохимической энергией. В процессах жизнедеятельности микроорганизмы поглощают из окружающей среды большое количество химических элементов, возвращая их после отмирания в составе химических соединений, часто более доступных

для усвоения растениями и обладающих большей миграционной способностью.

С. В. Летунова и В. В. Ковальский [24] подсчитали, что в разных условиях микроорганизмы почв способны включить в биогенную миграцию от 0,002 до 0,26% химических элементов от их общего содержания в почве. Продукты распада микроорганизмов, а также продукты их жизнедеятельности во многих случаях способны связывать металлы в различных формах. Микроорганизмы выделяют в окружающую среду хелатообразующие или комплексирующие соединения, которые удерживают в растворенном состоянии многие металлы (Fe, Ca, Mn, Zn, Mg, Co, Cu и др.).

Металлы играют важную физиологическую роль в микроорганизмах, включаясь в состав ферментов, витаминов, участвуя в продукции белка, аминокислот, антибиотиков, нуклеиновых кислот, порфиринов и других соединений.

У представителей отдельных групп микроорганизмов обнаружены: Mo, Cu, Ni, Co, Zn, Fe, Mn, Pb, U, Ag, Se, Sr, Li, Al. Путем выращивания микроорганизмов в искусственных средах с различной концентрацией элементов установлена возможность накопления ими (в % на сухое вещество) U — от $1,5 \cdot 10^{-4}$ до $3,6 \cdot 10^{-1}$; Se — от $2,6 \cdot 10^{-5}$ до $1,8 \cdot 10^{-1}$; Mo — от $1,0 \cdot 10^{-4}$ до $4,5 \cdot 10^{-2}$; V — от $6,0 \cdot 10^{-5}$ до $1,7 \cdot 10^{-2}$; Cu — от $2,0 \cdot 10^{-4}$ до $1,0 \cdot 10^{-2}$; B — от $2,1 \cdot 10^{-5}$ до $3,9 \cdot 10^{-1}$.

Поскольку «одномоментная» бактериальная масса в почвах невелика (по-видимому, не более нескольких тысячных долей процента), масса связанных с ней металлов незначительна. Так, например, в почвах с высоким содержанием бора она составляет максимум 0,12% от всего количества бора в почве.

Таким образом, микроорганизмы, обладая способностью накапливать металлы, вряд ли могут рассматриваться как объект, сам по себе заметно концентрирующий их в породах биосферы.

Совершенно по иному, однако, должны быть оценены конечные результаты жизнедеятельности микроорганизмов. В. И. Вернадский считал, что главным фактором, характеризующим роль организмов в геохимических процессах биосферы, является темп смены поколений. Учитывая исключительно высокие скорости размножения микроорганизмов, можно прийти к выводу, что они за ограниченное время способны пропустить через свое живое вещество весьма значительную массу металлов окружающей среды, переводя их при этом в состав химических соединений, пригодных для усвоения иными формами жизни.

С. В. Летунова и В. В. Ковальский [24] получили данные, показывающие исключительно активную роль микроорганизмов в миграции элементов в биосфере.

Рассматривая вопрос концентрации металлов микроорганизмами, необходимо выделить группу железобактерий. Некоторые из них являются гетеротрофами, окисляющими комплексные органические соединения железа. В результате железо в форме

гидрата окиси откладывается на поверхности клеток. Существуют также специфические бактерии, хемолитоавтотрофы, способные использовать в качестве источника энергии окисление восстановленных (закисных) соединений железа. Именно они названы железобактериями. Наиболее распространены среди них нитчатые формы *Leptothrix ochracea*. Клетки этих бактерий окружены минеральной капсулой, состоящей из гидрата окиси железа. Хорошо изучены также относящиеся к группе тиюновых бактерий *Thiobacillus ferrooxidans*, способные окислять соединения двухвалентного железа.

Малый энергетический эффект реакций окисления $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$ требует для поддержания процессов жизнедеятельности переработки массы железа, в сотни раз превышающей прирост органического вещества. В результате деятельность железобактерий имеет весьма значительный минералогический эффект.

Установлено, что некоторые бактерии способны использовать в качестве источника энергии закисные формы не только железа, но и марганца. В окислении марганца ведущая роль принадлежит *Metallogenium*. Этот организм непосредственно участвует в формировании марганцевых конкреций. Сравнительно недавно Н. Н. Ляпкиной-Медведевой обнаружен хемоавтотрофный микроорганизм *Stibiobacter*, окисляющий окислы трехвалентной сурьмы до пятивалентной ($Sb_2O_3 \rightarrow Sb_2O_5$). Геохимическое значение этого процесса пока еще не изучено.

Геологическая роль железобактерий являлась предметом длительной дискуссии. Концентрирование железа в капсуле, покрывающей клетки, может привести к накоплению больших масс железа в окисных соединениях.

Однако участие железобактерий в образовании железорудных месторождений долгое время подвергалось сомнению из-за невозможности обнаружить в составе рудного вещества бактериальные клетки и капсулы железобактерий. Лишь работами Б. В. Перфильева (в 50—60-х годах) с использованием разработанного совместно с Д. Р. Габе метода капиллярной микроскопии были обнаружены железобактерии (*Metallogenium personatum* Regl.) в иловых отложениях озер и на поверхности железомарганцевых конкреций. Реликты капсул железобактерий в железных рудах Криворожского бассейна и некоторых месторождениях Казахстана докембрийского возраста наблюдались А. Г. Вологдиным. Имеются указания на присутствие микробных структур, сходных с *Metallogenium*, в рудах Чиатурского марганцевого месторождения. В. И. Вернадский считал результатом бактериальной деятельности мезозойские железные руды Эльзас-Лотарингии и керченские третичные железорудные месторождения.

Микробиогенное происхождение многих осадочных железных и марганцевых руд было подтверждено работами Т. В. Аристовской и Л. Е. Штернберга.

Еще одна группа микроорганизмов участвует в накоплении

больших масс металлов. Это — сульфат-восстанавливающие бактерии, интенсивно развивающиеся в анаэробных условиях донных осадков морей, рек, озер, в почвах и болотах. В процессе развития они выделяют сероводород, который вступает во взаимодействие с ионами металлов, образуя сульфиды — важнейшую группу минералов. Таким образом, в отличие от железобактерий, концентрирование металлов этими микроорганизмами является не составной частью метаболизма, а следствием взаимодействия одного из продуктов жизнедеятельности (сероводорода) с металлами. Весьма важно и то, что сероводород является сильным восстановителем и вследствие этого деятельность сульфатредуцирующих бактерий регулирует характер геохимических процессов в окружающей среде, в частности, оказывает осаждающее влияние на уран, ванадий, селен и другие элементы вследствие их перехода в более восстановленные мало растворимые соединения.

В настоящее время установлено три вида бактерий, способных восстанавливать сульфаты: *Desulphovibrio desulphuricans*, *D. orientis* и *Cloditridium nigrificans*; первый вид имеет преобладающее значение.

Редукция сульфатов, осуществляемая бактериями, представляет собой окислительно-восстановительный процесс, при котором органическое вещество окисляется путем отнятия водорода, акцептируемого молекулой сульфата.

Бактериальная сульфатредукция может осуществляться по гетеротрофной схеме: $\text{SO}_4^{2-} + 2\text{C}_{\text{орг}} \rightarrow \text{S}^{2-} + \text{CO}_2$, $\Delta F^0 = 833,1732$ кДж или путем автотрофной водородной редукции: $\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}_2 \rightarrow \text{S}^{2-} + 4\text{H}_2\text{O}$, $\Delta F^0 = 2512,08$ кДж.

По расчетам Ю. И. Сорокина, на восстановление иона SO_4^{2-} до H_2S затрачивается более 90 % освободившейся энергии и, таким образом, лишь незначительная ее часть используется микроорганизмами для построения веществ своего тела. Для сравнительно небольшого прироста биомассы сульфатредуцирующие бактерии должны восстанавливать в десятки раз большее количество сульфатов.

Восстанавливая сульфаты, бактерии *Desulphovibrio desulphuricans* образуют сероводород, который, взаимодействуя с соединениями железа, превращается в сульфиды железа. Б. Л. Исаченко, изучая еще в 1912 г. сульфатвосстанавливающие бактерии Баренцева моря, впервые установил наличие в клетках одного или нескольких кристалликов пирита кубической формы. Н. А. Валедицкий и И. А. Свешникова в бактериях из Тамбуканского озера находили живые клетки, черные от заполняющего их сернистого железа. Выделение сернистого железа происходит и вокруг клеток, в результате чего колонии бактерий и значительная зона вокруг них представляет собой сгустки сульфидной массы. В экспериментах с сульфатвосстанавливающими бактериями были получены сульфиды Fe, Pb, Zn, Cu, Mo, а также U, V

и Se. По мнению Ю. И. Сорокина, за счет деятельности сульфат-восстанавливающих бактерий образуется не менее 90% сероводорода, вступающего в круговорот серы на земной поверхности. Необходимо отметить, что представление о возможности восстановления сульфатов чисто химическим путем под воздействием органического вещества в настоящее время должно быть полностью оставлено. Это однозначно вытекает из опытов М. В. Иванова, показавшего, что процесс редукции сульфатов прекращается при внесении в среду антисептиков. К аналогичным выводам пришли И. Р. Каплан и другие исследователи, которые, используя эффект изотопного фракционирования, установили, что биогенная сульфатредукция является основным источником сероводорода в донных морских осадках.

Металлы в водных организмах

Концентрация металлов организмами моря являлась объектом многих исследований, в том числе классических работ А. П. Виноградова (1935, 1937, 1944 гг.).

Возможность биологического накопления металлов морскими водорослями характеризуется данными табл. 17. Значительное накопление во многих случаях объясняется, вероятно, не столько особыми физиологическими свойствами организмов, сколько низкой концентрацией элементов в море, вследствие чего для достижения уровня концентрации, равного физиологической норме, требуется интенсивное поглощение. В то же время абсолютные содержания элементов (в расчете на сухое вещество) в целом не очень существенно отличаются от содержаний в растениях суши. Последнее может иллюстрироваться сравнением данных табл. 13 и 17. Морские водоросли содержат повышенные концентрации Li, Na, Ti, As, Sr, Zr и пониженные Be, Al, Mn, Cu, Mo. Это приводит к выводу, что организмы, обладая существенно различной способностью к концентрации элементов по отношению к окружающей среде, менее контрастно различаются по абсолютным величинам содержаний.

Данные о влиянии локальных особенностей среды на накопление металлов в морских организмах противоречивы.

Исследование асцидий Охотского и Черного морей показало наличие заметной положительной корреляции между содержанием металлов в воде и этих организмах для Ag, Al, Ba, Mo, Sr, Ti. Для Co, Cu, Ni, Pb, V связь, по-видимому, отсутствует.

В лабораторных экспериментах установлен отчетливый рост содержания Cu, Mn, Zn, V, Mo, Fe в клетках хлореллы при увеличении концентрации этих металлов в питательной среде. Сравнительный анализ планктона Тихого и Атлантического океанов, проведенный К. Муром и К. Бостромом, выявил в среднем небольшие расхождения в содержании Ti, Fe, Mn, Ba, Cr, Cu, Cd, V, Ni, B, Zr. Существенные различия отмечены для Na, K, Sr и

Таблица 17

Содержание металлов в морской воде, водорослях
и коэффициенты биологического накопления

Металл	В морской воде, % По А. П. Виноградову (1967 г.)	В морских водорослях, % на сухое вещество. По Х. Бовену [50]	Коэффициент
Li	$1,5 \cdot 10^{-5}$	$0,5 \cdot 10^{-3}$	$0,33 \cdot 10^3$
Be	$6,0 \cdot 10^{-11}$	$0,1 \cdot 10^{-6}$	$0,02 \cdot 10^6$
B	$4,6 \cdot 10^{-4}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$	$0,26 \cdot 10^2$
Na	1,04	3,3	3,17
Mg	0,13	0,52	4,0
Al	$1,0 \cdot 10^{-6}$	$6,0 \cdot 10^{-3}$	$6,0 \cdot 10^3$
K	0,04	5,0	130
Ca	0,04	1,0	25
Sc	$4,0 \cdot 10^{-9}$		
Ti	$1,0 \cdot 10^{-7}$	$1,2-8,0 \cdot 10^{-3}$	$4,6 \cdot 10^4$
V	$3,0 \cdot 10^{-7}$	$0,2 \cdot 10^{-3}$	$0,07 \cdot 10^4$
Cr	$2,0 \cdot 10^{-9}$	$0,1 \cdot 10^{-3}$	$0,05 \cdot 10^6$
Mn	$2,0 \cdot 10^{-7}$	$5,3 \cdot 10^{-3}$	$2,65 \cdot 10^4$
Fe	$1,0 \cdot 10^{-6}$	$0,7 \cdot 10^{-1}$	$0,7 \cdot 10^6$
Co	$5,0 \cdot 10^{-8}$	$0,7 \cdot 10^{-4}$	$0,14 \cdot 10^4$
Ni	$2,0 \cdot 10^{-7}$	$0,3 \cdot 10^{-3}$	$0,15 \cdot 10^4$
Cu	$3,0 \cdot 10^{-7}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$0,33 \cdot 10^4$
Zn	$1,0 \cdot 10^{-6}$	$1,5 \cdot 10^{-2}$	$1,5 \cdot 10^4$
Ga	$3,0 \cdot 10^{-9}$	$0,5 \cdot 10^{-4}$	$0,16 \cdot 10^6$
As	$1,0 \cdot 10^{-7}$	$3,0 \cdot 10^{-3}$	$3,0 \cdot 10^4$
Se	$1,0 \cdot 10^{-8}$	$0,8 \cdot 10^{-4}$	$0,8 \cdot 10^4$
Sr	$8,0 \cdot 10^{-4}$	$2,6-14,0 \cdot 10^{-2}$	$1,04 \cdot 10^2$
Zr	$5,0 \cdot 10^{-9}$	$2,7 \cdot 10^{-3}$	$0,4 \cdot 10^6$
Mo	$1,0 \cdot 10^{-6}$	$4,5 \cdot 10^{-6}$	4,5 · 10
W	$1,0 \cdot 10^{-6}$	$3,5 \cdot 10^{-6}$	$3,5 \cdot 10^{-1}$
Hg	$3,0 \cdot 10^{-9}$	$0,3 \cdot 10^{-6}$	$0,1 \cdot 10^4$
Pb	$3,0 \cdot 10^{-9}$	$8,4 \cdot 10^{-4}$	$2,8 \cdot 10^{-6}$
U	$3,0 \cdot 10^{-1}$	—	—

Si; Ca, Mg, Ba, Pb и Zn и занимают промежуточное положение. Значительные отклонения характерны только для Al и Zn. Планктон Тихого океана обогащен Zn, Атлантического — Al. Отмеченное сходство удивительно, поскольку Атлантический океан получает значительно больше терригенного материала. Еще более примечательно отсутствие значительных различий по содержанию металлов между планктоном береговых сообществ и открытого океана.

Г. Н. Саенко по результатам исследований (1975 г.) водорослей и высших водных цветковых растений Японского моря пришел к выводу, что все изученные организмы обладали специфической способностью к концентрированию определенной группы металлов, содержащей от четырех до семи элементов.

Еще А. П. Виноградов (1935 г.) пришел к выводу, что химический элементарный состав живого вещества является периодической функцией атомного номера. В. Шоу (1960 г.) полагает, что наличие (концентрация) и физико-химические свойства явля-

ются наиболее важными критериями понимания роли химических элементов в биохимии и биохимической эволюции. С точки зрения «наличия» биологическая значимость химических элементов имеет тенденцию идти параллельно с их содержанием в океане. Значение физико-химических свойств в конечном счете остается не раскрытым. Касаясь в этой связи металлов, В. В. Ковальский [20] замечает, что образование биологически активных комплексов, возможно, является основой избирательного использования некоторых из них живыми организмами.

Г. Н. Саенко высказывает предположение, что степень концентрирования определенных металлов может быть связана со структурой клеточных мембран, более или менее удобных для прохождения ионов или соединений тех или иных металлов, а причины групповой концентрации следует искать в аналогии свойств атомов или ионов металлов: плотности электронной оболочки, ионных радиусах и пр., исходя из периодической системы элементов.

Геохимическое значение металлосодержащих молекул в живом веществе определяется способностью сохраняться целиком или фрагментарно после гибели организма, переходить в осадок, включаясь в процессы диагенеза.

А. П. Виноградов (1944 г.) считает, что металлоорганические соединения Cu, Zn, Mn, Fe, Cd, Co, V, присутствующие в живых организмах, возможно, переходят в состав ископаемого ОВ.

В геохимических процессах минеральные компоненты и в их числе металлы, накопленные живыми организмами, не могут быть отделены от минеральных компонентов, являющихся продуктами физико-химических взаимодействий между косным органическим веществом и водорастворимыми соединениями среды седиментации и диагенеза. Поэтому любые оценки роли прижизненного накопления металлов в формировании их общего содержания в породах литосферы могут быть лишь приближенными.

Глава III.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МЕТАЛЛОВ С КОСНЫМ ОРГАНИЧЕСКИМ ВЕЩЕСТВОМ

Химическое взаимодействие растворенных соединений металлов с продуктами разложения природного растительного и животного ОВ может привести к их существенному накоплению. Целый ряд факторов определяет конечный результат этих взаимодействий: состав ОВ, концентрация металлов, физико-химические условия среды. Однако давно обращено внимание на то, что при прочих равных или, во всяком случае, сравнимых условиях на-

блюдается довольно отчетливая тенденция к преимущественной связи определенных ассоциаций металлов с ОБ определенного типа. В качестве примера можно указать на Ge и Ga в гумусовых углях и V, Ni в нефтях и горючих сланцах. Подобные факты приводят к выводу о важности исследований природы связи металлов с ОБ.

Типы связи металлов с органическим веществом

Возможные масштабы накопления металлов косным ОБ в результате химических процессов можно иллюстрировать путем сравнения средних содержаний в растениях и торфах (табл. 18). В большинстве случаев содержание металлов в торфах выше, чем в растениях, иногда в десятки раз.

Таблица 18

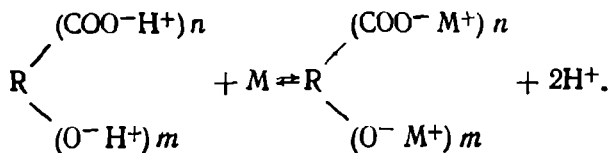
Содержание металлов в растениях, торфе и коэффициенты обогащения

Металл	В растениях, % на сухое вещество [50]	В низинных торфяниках, % на сухое вещество [27]	Коэффициент обогащения торфа по отношению к растениям
Be	$0,1 \cdot 10^{-4}$	$0,1 \cdot 10^{-4}$	1,0
B	$5,0 \cdot 10^{-3}$	$0,79 \cdot 10^{-3}$	0,16
Sc	$0,8 \cdot 10^{-6}$	$30,0 \cdot 10^{-6}$	37,5
Ti	$0,1 \cdot 10^{-3}$	$28,4 \cdot 10^{-3}$	284,0
V	$0,16 \cdot 10^{-3}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$	6,9
Cr	$2,3 \cdot 10^{-6}$	$78,0 \cdot 10^{-6}$	33,9
Mn	$6,3 \cdot 10^{-3}$	$2,58 \cdot 10^{-3}$	0,4
Co	$0,5 \cdot 10^{-4}$	$2,0 \cdot 10^{-4}$	4,0
Ni	$0,3 \cdot 10^{-3}$	$0,7 \cdot 10^{-3}$	2,3
Cu	$1,4 \cdot 10^{-3}$	$0,66 \cdot 10^{-3}$	0,5
Zn	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$0,19 \cdot 10^{-2}$	0,2
Ga	$0,6 \cdot 10^{-5}$	$37,0 \cdot 10^{-5}$	61,7
Ge	$5,0 \cdot 10^{-6}$	$60,0 \cdot 10^{-6}$	12,0
Sr	$2,6 \cdot 10^{-3}$	$5,54 \cdot 10^{-3}$	2,1
Y	$3,0 \cdot 10^{-6}$	$80,0 \cdot 10^{-6}$	26,7
Zr	$6,4 \cdot 10^{-6}$	$179,0 \cdot 10^{-6}$	27,9
Mo	$0,9 \cdot 10^{-4}$	$1,70 \cdot 10^{-4}$	1,9
Ba	$3,0 \cdot 10^{-3}$	$20,7 \cdot 10^{-3}$	6,9
Pb	$0,27 \cdot 10^{-3}$	$0,23 \cdot 10^{-3}$	0,9

Следуя основным положениям теории взаимодействия металлов с гумусовыми веществами почв и торфов, можно выделить следующие формы связи.

Ионная (гетерополярная) связь — обусловлена электростатическим притяжением разноименно заряженных ионов. Реакции взаимодействия между подобными молекулами носят обменный характер и типичны для реакций солеобразования. Примером таких солей являются гуматы и фульваты щелочных и щелочноземельных металлов. Они образуются в результате за-

мены катиона функциональной группы гумусовой кислоты (водорода) металлом:



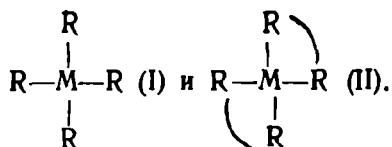
В случае образования нерастворимых солей они выпадают в осадок. Считается, что в кислой и нейтральной средах в реакциях обмена участвуют в основном карбоксильные группы, в щелочной — фенольные гидроксилы, вследствие чего емкость обменного поглощения катионов резко изменяется в зависимости от pH.

Координационная (донорно-акцепторная) связь — характеризуется сочетанием гетерополярной и атомной (гемеополярной) связи (связи общих электронных пар). Она обуславливает формирование комплексных соединений. Центральной частью молекулы комплексного соединения обычно является ион металла — комплексообразователя — акцептора электронов, к которому присоединяются молекулы или ионы — доноры электронов, так называемые лиганды, образующие внутреннюю координационную сферу комплексного соединения. Число присоединенных атомов или ионов называется координационным (в большинстве случаев оно равно 4 или 6). Обычно суммарный заряд ионов внутренней сферы не компенсирует заряд центрального иона, и комплекс представляет собой комплексный ион.

Комплексообразователями чаще всего служат ионы переменной валентности (Cu, Ni, Co, Zn, Cd, Fe, Mn, Mg). В пределах этого ряда (ряд Меллера — Мели) металлы расположены в порядке убывающей устойчивости образуемых ими комплексов. Лиганды со слабыми комплексообразующими свойствами соединяются только с металлами начала ряда, лиганды — сильные комплексообразователи — со всеми металлами, но с первыми — наиболее прочно.

Одним из типов комплексных соединений являются хелаты, в состав которых входят две или более донорные группы лигандов. Обычно в хелатах, содержащих органический лиганд, металл связан ионной связью с водородом функциональных групп и координационной — с некоторыми атомами органической молекулы. Хелаты обладают разной степенью устойчивости в зависимости от природы металла, лиганда и условий среды.

Между обычными комплексными соединениями и хелатами существуют следующие различия. В обычных комплексах органические лиганды связаны только с металлическим ионом (I), в хелатах органические лиганды не только соединены с центральным атомом, но и связаны между собой, образуя кольца (II):



Образование хелатных колец увеличивает стабильность комплекса.

Одним из возможных видов взаимодействия металлов с органическим веществом является образование металлоорганических соединений, в которых атом металла непосредственно соединен с атомом углерода ($\text{R}-\text{M}$). Металлоорганические соединения являются разновидностью широкой группы элементоорганических соединений, которые содержат в непосредственной связи с углеродом разнообразные элементы периодической системы.

Адсорбционная связь. Известны два основных типа адсорбционного взаимодействия гумусовых веществ с минеральными соединениями среды — адсорбция и хемосорбция. При адсорбции происходит концентрация соединений на поверхности адсорбента за счет электростатических или электрокинетических сил, а также за счет водородных связей. Хемосорбция — результат химического взаимодействия с компонентами среды. В том и другом случаях процессы развиваются на поверхности агрегатов гумусовых молекул.

Практически все металлы периодической системы обнаружены в составе ископаемого ОВ. Роль химических взаимодействий между металлами и ОВ, показанная в работах В. И. Вернадского, В. М. Гольдшмидта, А. П. Виноградова, получила экспериментальное обоснование в работах В. М. Ратынского. В настоящее время можно выделить ряд факторов, определяющих уровень содержания металлов в ОВ. Это характер связи металла и ОВ, концентрация металлов в растворе, контактирующем с ОВ, физико-химическая обстановка среды, в которой происходит взаимодействие металла с ОВ, степень преобразования ОВ в процессах литогенеза. Три первых фактора наиболее активно проявляются в сингенезе и диагенезе, последний оказывает воздействие в течение всей геологической истории ископаемого ОВ.

Характер связи металлов с природным органическим веществом

Прочность связи металла с ОВ определяется возможностью образования комплексных соединений, что в свою очередь зависит от размеров ионных радиусов, валентности и степени поляризации. Зависимость между способностью к комплексообразованию, валентностью и радиусом иона металла была показана В. В. Щербиной (рис. 2). Для элементов с близкими значениями ионных радиусов устойчивость комплексов с органическим лиган-

дом возрастает пропорционально заряду металлического катиона. Для элементов с одинаковым зарядом наблюдается снижение устойчивости с увеличением радиуса катиона. Устойчивость возрастает также с увеличением потенциала ионизации.

Экспериментально установлено снижение устойчивости комплексных соединений в ряду: $\text{Cu}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Fe}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Sr}^{2+} > \text{Ba}^{2+}$ [51].

При равных концентрациях в растворах катионы с более высокой валентностью и атомным весом преимущественно накапливаются в органическом веществе [29].

П. Zubовик [55] предпринял попытку выяснить на примере углей, какие физико-химические особенности металлов являются главными в формировании их природных соединений с органическим веществом. С этой целью было использовано понятие «степень сродства» элементов с ОВ как отношение их содержания в органической части угля к содержанию в минеральной.

Сопоставив «сродство» 15 элементов, снижающееся в ряду: $\text{Ge}, \text{Be}(\text{Ga}, \text{Ti}, \text{B}, \text{V}), \text{Ni}, \text{Cr}, (\text{Co}, \text{Y}), \text{Mo}, \text{Cu}, \text{Sn}, \text{La}, \text{Zn}$, с их физико-химическими параметрами, этот исследователь высказал ряд важных предположений. Стабильность соединений тем выше, чем меньше радиус метал-

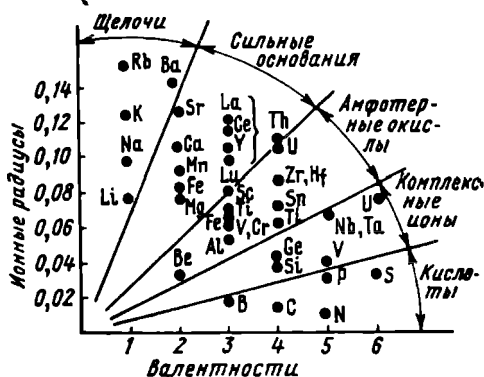


Рис. 2. Химические свойства элементов в зависимости от отношения валентности к радиусу иона. По В. М. Гольдшмидту с дополнениями В. В. Щербины (1956 г.)

лического иона и больше его заряд, т. е. чем больше «ионный потенциал». Элементы с малым ионным радиусом и высоким зарядом обычно связаны с органическим веществом ископаемых углей. В числе таких элементов Be, B, Ti, V, Ge, в меньшей степени La. Из пар элементов с близкими химическими свойствами, например Co—Ni , Y—La , элементы с меньшим ионным радиусом (Ni—Y) в большей степени связаны с ОВ. Стабильность максимальна при октаэдрической связи иона (координационное число 6), снижается при плоскостной (4) и становится еще более низкой при тетраэдрической [4].

Необходимо отметить, что «сродство», характеризуемое отношением концентраций металлов в ОВ, выделенном тем или иным способом из породы, к концентрации в минеральной части (точнее — в той части породы, которая остается после отделения ОВ), не может быть надежной характеристикой предпочтительной связи металлов с минеральным или органическим веществом даже в том случае, когда это разделение достаточно полное.

Подобный подход к оценке сродства, который в дальнейшем

был воспринят многими исследователями, игнорирует весьма важное обстоятельство: концентрация металлов ОВ возможна только из состава растворенной фазы и таким образом определяется формой миграции элементов. Вследствие этого соотношение, характеризующее сродство, может подвергаться существенным вариациям в зависимости от того, в каких пропорциях входит тот или иной элемент в состав взвесей и растворов. Для иллюстрации можно воспользоваться данными Я. Э. Юдовича [46], характеризующими связь элементов с органической и минеральной частью угольного вещества по методу «сродства». Только один элемент германий оказался связанным почти исключительно с органическим веществом. Показательно, что большинство элементов, по данным разных авторов, отмечены как в перечне «почти исключительно» связанных с ОВ, так и в «почти исключительно» связанных с неорганической частью угля. Очень показательны в этом отношении данные по содержанию в углях Ga. Исследуя угли разных месторождений путем фракционирования в тяжелых жидкостях, В. М. Ратынский и Ю. Н. Жаров показали, что по особенностям распределения Ga они могут быть разделены на три группы: в первой группе галлий находится преимущественно в минеральном веществе (Экибастуз), во второй — присутствует как в минеральном, так и в органическом веществе (Донбасс), в третьей — приурочен главным образом к органическому веществу (Тарбагатайский бассейн).

Концентрация металлов ОВ зависит не только от их индивидуальных свойств и свойств присутствующих в среде органических соединений, но и от возможности параллельных реакций минералообразования, в которые могут конкурентно вовлекаться соответствующие металлы. Наличие в среде сероводорода, например, может привести к преимущественному осаждению металлов в виде сульфидов, снижая таким образом их концентрацию органическим веществом. Вопрос этот, однако, недостаточно изучен.

В. В. Щербина обратил внимание на то, что в болотах, где возможно восстановление сульфатов и образование сульфидов, последние, однако, не образуются, если железо связано в железоорганических комплексах. Г. П. Бондаренко установил в экспериментах, что присутствие гуминовых кислот тормозит осаждение сульфидов свинца, особенно в кислых условиях. Л. Я. Кизильштейном на примере угольного вещества было показано, что сульфидообразование не сопровождается извлечением железа из органического вещества торфа. По современным представлениям [28], модель устойчивости, учитывающая только заряд и ионный радиус, является очень упрощенной, поскольку игнорирует эффект сольватации, энтропию и ковалентное взаимодействие. В результате заряд и размер ионов металлов и лигандов лишь в ограниченных случаях коррелируются с устойчивостью комплекса; более того, имеется много примеров обратной тенденции.

Имеется большое число фактов, указывающих на определенное преимущество одних металлов перед другими в связи с ОВ почв,

которое, однако, не может быть объяснено значениями валентности и ионных радиусов или отношением этих величин (ионным потенциалом). Так, Cu, Sn, Pb (2,5; 0,25; 1,59) образуют сильные связи с гуминовыми кислотами, Zn (2,41) — менее сильные, Ca, Mg, Mn (1,92; 2,70; 2,19) и щелочные металлы — очень слабые [51].

В экспериментах с почвенными фульвокислотами установлено снижение величин констант стабильности комплексных соединений с металлами, образующими ряды: $\text{Cu}^{2+} > \text{Fe}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > > \text{Co}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$ (при pH 3,5) и $\text{Cu}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > > \text{Fe}^{2+} > \text{Mn}^{2+} \approx \text{Co}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$ (при pH 5,0) [52].

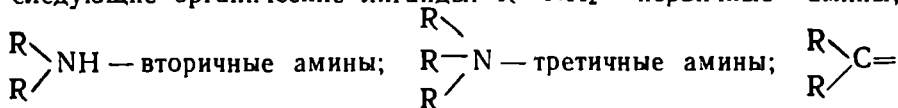
Как было показано Г. А. Левашевым (1968 г.), гуминовые кислоты почв проявляют большую способность к комплексообразованию с железом, чем алюминием. Максимальное количество железа (Fe_2O_3), которое может быть связано с гуминовыми кислотами, 119—152 мг на 1 г ОВ. Алюминий (Al_2O_3) связывается с гуминовой кислотой в объеме 89—92 мг/на 1 г ОВ. Ионный потенциал Fe^{3+} — 3,75, Al^{3+} — 5,26. А. Салан (1964 г.) установил следующие ряды сорбции металлов на гуминовых кислотах: $\text{Fe}^{2+} < \text{Cu}^{2+} < < (\text{UO}_2)^{2+} < \text{Fe}^{3+} < \text{Y}^{3+} < \text{La} < \text{Th}^{4+} < \text{Zr}^{4+}$; $\text{Li} < \text{Na} < \text{K} < \text{Rb} < \text{Cs}$; $\text{Ga} < \text{Sr} < \text{Ba} < \text{Ra}$, которые также не могут быть выведены из значений ионных потенциалов.

Таким образом, в настоящее время не существует общей теории, объясняющей связь между свойствами металлов и закономерностями их концентрации в ОВ. Важным для построения этой теории является установление валентности металлов в природных органических соединениях.

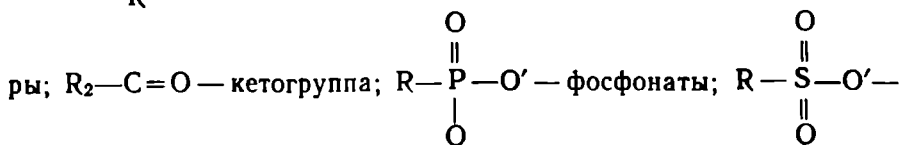
Свойства органических лигандов

Свойства органических лигандов имеют важное значение в концентрации металлов в природных условиях.

Идентифицированы и установлены структурные формы лигандов, способных образовывать металлокомплексы — хелаты. Это следующие органические лиганды: $\text{R}-\text{NH}_2$ — первичные амины;



$=\text{NOH}$ — оксимы; $\text{R}_2\text{—S—O}$ — тиокетогруппа; $\text{R—O}'$ — гидроксильная группа; $\text{R—COO}'$ — карбоксильная группа; $\text{R} > \text{C} = \text{NH}$ — имины; $\text{R} \diagdown \text{C—NR}$ — субституэнтные имины; R—S—R — тиоэф-



сульфонаты.

Общая оценка тенденции к предпочтительной связи органических лигандов с металлами может быть представлена следующими рядами [55]: $O > N - Ga, Ge, Ti, Sn, V^{4+}, V^{5+}, Co$; $O = N - Ge, Cr, Fe$; $N > O - Cu^+, Cu^{2+}, V^{3+}, Ni$. Первый ряд по характеру лигандов тяготеет к структурам лигнина, последний — к аминокислотам и гетероциклам (хлорофилл).

Исключительно важную роль в концентрировании металлов играют органические лиганды, входящие в состав гуминовых кислот и их производных. Образование комплексных соединений металлов с гуминовыми кислотами происходит путем возникновения связей с карбоксильными фенольными гидроксильными группами (см. рис. 1). Особую роль в концентрации металлов играют фульвокислоты, составляющие от 25 до 75 % массы ОБ почв. Более 60 % веса молекулы фульвокислоты приходится на функциональные группы, что и определяет активное взаимодействие с металлами.

Морские гуминовые кислоты по сравнению с почвенными содержат примерно вдвое меньше карбоксильных и фенольных групп, но значительно больше серы и азота. Экспериментально доказано, что значительная часть германия связана с ОБ торфяной древесины и лигнитов в прочных комплексах при участии карбоксильной группы $C=O$. Имеются данные о возможности концентрации ванадия и молибдена аналогичным путем [26]. В связи с гуминовыми кислотами указывается большой перечень металлов: Al, Ca, Cu, Fe, Ge, K, Na, Mg, Pb, Sn, Zn, U [51, 52].

По мнению А. В. Пейве и А. Салаи (1961, 1974 гг.), гуминовые кислоты не образуют прочных соединений с бором, последний накапливается в ОБ в результате прижизненных процессов в растениях. Г. Ескенази (1973 г.) установил возможность взаимодействия Ti с гуминовыми кислотами торфа. Металлы могут присоединяться к продуктам распада углеводов путем взаимодействия с их гидроксильными и карбоксильными группами (см. рис. 1). Е. И. Соколова (1966 г.) исследовала возможность внутрикомплексных соединений Fe и Al с природными низкомолекулярными органическими кислотами: винной, лимонной, янтарной и аспарагиновой. Было установлено, что в кислых pH (1—3) лимонная и винная кислоты образуют комплексные соединения с этими металлами, в то время как янтарная и аспарагиновая являются очень слабыми комплексообразователями. Полученные комплексные соединения устойчивы в широких пределах pH среды (до pH 8). Ю. Ю. Бугельский показал возможность образования комплексных соединений Ni с низкомолекулярными органическими кислотами: лимонной, винной, щавелевой, устойчивых во всем диапазоне pH природных сред; Ca связывается с сахарами. Имеются указания на образование внутрикомплексных соединений металлов с оксикислотами, выделяемыми корневой системой растений (лимонной, яблочной, винной и др.). Хелаты металлов с поликарбоновыми кислотами образуются в процессе жизнедеятельности лишайников.

Металлы входят в состав солей предельных (жирных) и циклических кислот продуктов распада липидов, в результате взаимо-

действия с карбоксильными и гидроксильными группами. Соли Mg, Ca, Al предельных кислот выделены из современных иловых отложений. В современных и ископаемых осадках чаще всего встречаются соли стеариновой, пальмитиновой и миристиновой кислот. Вполне вероятно образование солей непредельных кислот (например, олеиновой), однако возможность их сохранения в ископаемых осадках вызывает сомнение [51].

В порфиринах металлы замещают центральный атом водорода. Порфириновая группировка с атомом магния входят в состав хлорофилла. Порфирины с Ni, V, реже Fe, обнаруженные в нефтях, асфальтитах, горючих сланцах, фосфоритах, сапропелитах и гумусовых углях, считаются производными хлорофилла.

В смолах и асфальтенах, являющихся важной составной частью нефтей, металлы связываются с гетероциклическими азот-, серо- и кислородсодержащими лигандами (см. рис. 1).

Имеющиеся сведения о металлоорганических соединениях немногочисленны. М. Я. Шпирт и Т. Н. Сендульская [44] считают, что поскольку концентрированная соляная кислота при температуре кипения (100—110°) переводит германий из состава комплексных гуматов в летучий тетрахлорид, то остающийся при этих условиях в пробе германий может находиться в основном в виде германийорганических соединений. Следуя этой предпосылке, установлено, что в составе германийорганических соединений в бурых углях и лигнитах находится 4—23 % германия, в длиннопламенных углях 38—68 %, в газовых 63—84 %. Однако можно предположить, что подобное распределение германия объясняется его снижающимся экстрагированием соляной кислотой с ростом метаморфизма органического вещества.

Результаты опытов, проведенных С. М. Манской и другими исследователями, не исключают возможности образования германийорганических соединений в углях в процессе их метаморфизма. Поскольку германийорганические соединения образовались при температурах более 200° и давлениях до 5 МПа, нельзя, однако, считать доказанным возможность формирования подобных соединений в процессах син- и диагенеза.

Приведенный обзор исследований обнаруживает разнообразие природных органических лигандов, участвующих во взаимодействии с металлами в геохимических процессах. Сложность природных условий, характеризующихся одновременным участием в геохимических процессах больших ассоциаций металлов и органических лигандов, отсутствие, как правило, надежной информации о физико-химических параметрах среды, концентрации реакционноспособных форм металлов и органических соединений делают целесообразной использование для характеристики предпочтительной связи определенных металлов с определенными органическими лигандами некоторых обобщающих концепций современной неорганической биохимии.

Известно, что устойчивость соединений металла и с органическим лигандом понижается как константа равновесия реакции:

$$M^{m+} + L^{n-} \rightleftharpoons ML^{(m-n)+}$$

$$K = \frac{[ML^{(m-n)+}]}{[M^{m+}][L^{n-}]}$$

где M^{m+} находится в растворе.

Так как константа устойчивости не зависит от концентраций исходных веществ и продуктов реакции, то ее абсолютная величина тем больше, чем более сдвинута реакция вправо. При равных концентрациях участвующих в природных процессах металлов количество связанного с ОВ металла будет тем большим, чем больше константа устойчивости образовавшегося соединения. При неизменной $[L^{n-}]$ количество связанного металла будет расти с увеличением $[M^{m+}]$. При равных концентрациях металлов и при постоянной концентрации лигандов наибольшую концентрацию в состоянии равновесия будет иметь комплексное соединение с наибольшей константой устойчивости. В результате конкуренции за данный лиганд металлы могут замещать друг друга в соответствии со значениями константы устойчивости.

Были сделаны многочисленные попытки установить факторы, влияющие на величину константы устойчивости [28]. Выше уже обращалось внимание на то, что значения зарядов взаимодействующих ионов и ионных радиусов могут быть использованы только в частных случаях. Эти критерии практически не применимы при объяснении устойчивости в зависимости от природы лиганда.

Представляется оправданной попытка использовать с этой целью одну из современных концепций бионеорганической химии — концепцию жестких и мягких кислот и оснований (ЖМКО) [41]. Указанная концепция исходит из следующих положений. При образовании связи металлов с лигандами одни играют роль кислот, другие — оснований. При этом считается, что кислота — это акцептор электронной пары, основание — донор электронной пары. Связь между кислотами и основаниями является координационной.

Жесткие кислоты имеют малые радиусы и высокие положительные заряды и обычно не имеют неподеленных электронных пар в валентной оболочке. Следствие этого их поляризуемость низка, связь в комплексах преимущественно ионная.

Мягкие кислоты характеризуются большим радиусом и низким положительным зарядом и неспаренными валентными электронами. Они обладают большей поляризуемостью. Связь в комплексах в значительной степени ковалентна.

Жесткие основания обладают высокой электроотрицательностью, низкой поляризуемостью, малыми радиусами и трудной окисляемостью.

Мягкие основания имеют большие размеры, низкие электроотрицательности, высокие поляризуемости и относительно легко окисляются.

Устойчивость соединений является функцией «мягкости — жест-

кости» кислот и оснований. По концепции ЖМКО прочные связи образуются при взаимодействии жесткой кислоты с жестким основанием или мягкой кислоты с мягким основанием. В комбинациях жестких и мягких частиц связи оказываются слабыми. Классификация металлов и лигандов жестких и мягких кислот и оснований приведена в работе Д. Уильямса [41].

Концепция ЖМКО подтверждается в большинстве случаев в биохимических системах. До настоящего времени она считается эмпирической. Количественные оценки параметра жесткости — мягкости показали, что он коррелируется с константами устойчивости комплексных соединений. Положение металлов в рядах ЖМКО достаточно определено, и трудности, которые возникают при использовании данных, заключаются лишь в отсутствии информации о формах валентности металлов в природных процессах.

Для металлов, занимающих промежуточное положение в ряду жесткость — мягкость, устойчивость комплексов может быть определена из последовательности $Mn^{2+} < Fe^{2+} < Co^{2+} < Ni^{2+} < Cu^{2+} > Zn^{2+}$, известной под названием последовательности Ирвинга — Уильямса.

Оценим с позиций ЖМКО основные органические лиганды.

Аминокислоты. К взаимодействию с ионами металлов способны амино- и карбоксильные группы, а также группы, встречающиеся в боковых цепях: OH , $H-S-S$.

Углеводы. С металлами взаимодействуют первичные и вторичные спиртовые группы, кетогруппы и карбоксил карбоновых кислот, образующихся в результате распада углеводов.

Липиды. Наличие в структуре жиров, восков и смол гидрофобных групп — CH -, $-CH_2$ -, $-CH_3$ предопределяет слабое взаимодействие с металлами, которые могут присоединяться к этим соединениям лишь через весьма гидрофильную группу — $COOH$. Эта группа входит в состав жирных кислот — составную часть этих соединений и продуктов их распада. В спиртах (продуктах распада жирных кислот) гидроксильная группа связана с предельным углеводородным радикалом; под ее влиянием подвижность H очень мала. Экспериментально установлено, что спиртовая OH не играет существенной роли в реакции с металлами [52].

Карбоксильные группы жирных кислот и спиртовый гидроксил, вероятно, следует считать более жесткими лигандами по сравнению с аналогичными группами в составе ароматических соединений.

Порфирины входят в состав хлорофилла и некоторых ферментов. Хлорофилл относится к пигментам, которые по растворимости в органических растворителях близки к липидам. Центральной частью молекулы порфирина является ядро порфина, состоящее из четырех пиррольных колец, связанных группами CH . При комплексовании с металлами образуются порфирины — тетрапиррольные макроциклические соединения. Порфириновое кольцо относится к относительно мягким лигандам [28].

Устойчивость металлопорфиринов выражается [51] следующим рядом: $Pt^{2+} > Pd^{2+} > Ni^{2+} > Co^{2+} > Ag^{2+} > Cu^{2+} > Zn^{2+} > Mg^{2+} >$

$>Ca^{2+} > Sn^{2+} > Li_2^{2+} > Na_2 > Ba^{2+} > K_2 > Ag_2^{2+}$. Положение Ni в начале ряда и значительно ранее Zn, возможно, объясняет сохранность этого элемента в ископаемом органическом веществе, прошедшем через весьма жесткие термобарические условия (например, в докембрийских первично осадочных толщах). К сожалению, отсутствуют данные в отношении V. Свойство пиррольного кольца удерживать атом металла в ископаемых объектах отмечено главным образом в отношении Ni и V. Подобные порфириновые комплексы обнаружены в нефтях, асфальтах, сапропелевых и гумусовых углях.

Лигнин. При разложении лигнина образует сложные и разнообразные вещества фенольной природы. Вторичные взаимодействия приводят к возникновению гуминовых кислот. Присоединение металлов к продуктам распада лигнина и гуминовым кислотам происходит через карбоксильные и фенольные гидроксильные группировки. Основные реакции идут с участием кислотной COOH и фенольной OH группами одновременно. Реакции, в которых участвует только COOH, менее эффективны. Наиболее реакционно-способны фенольные гидроксилы в ортоположении. В реакции с металлами вступают также карбоксильные группы ($C=O$) хинонов — продуктов распада лигнина. Участие в присоединении металлов принимают лиганды с S и N гетероорганических соединений.

Благодаря влиянию π -электронов бензольного кольца водород карбоксильной и гидроксильной функциональной групп обладает большей подвижностью, чем соответственно в составе спиртов и жирных кислот. Вследствие этого группы OH и COOH ароматических соединений следует считать более мягкими основаниями, чем те же группы в составе спиртов и кислот.

Общим критерием устойчивости комплексов в зависимости от лиганда является основность последнего, оцененная по отношению к протону. Экспериментальные данные [28] позволяют предположить, что основность (а следовательно, жесткость) карбоновых кислот возрастает в гомологическом ряду с ростом числа углеродных атомов, например $HCOOH < CH_3COOH < CH_3CH_2COOH$. Устойчивость комплексов с ароматическими лигандами более высокая при наличии в бензольном ядре заместителей первого рода ($-NH_2$, $-OH$, $-CH_3$ и др.) и более низкая в присутствии заместителей второго рода ($-NH$, $-COOH$, $C=O$ и др.).

Две основные генетические линии природного ОБ — лигниновая (гумусовые угли) и липидная (нефть, сапропелевые угли и горючие сланцы) заметно различаются по составу лигандов, способных к взаимодействию с металлами. В первой преобладают относительно жесткие COOH и OH ароматических соединений. Жирные кислоты, порфирины, углеводы, несомненно присутствуя, играют, тем не менее, подчиненную роль в качестве концентраторов металлов вследствие относительно малых содержаний по сравнению с веществом гумусовой природы.

Органическое вещество липидного ряда образует самостоятельные концентрированные скопления в виде нефти и сапропелитов.

Наиболее активны здесь, вероятно, гетероорганические соединения. Алифатические и алициклические предельные и непредельные углеводороды не могут рассматриваться в качестве объекта, способного взаимодействовать с металлами с заметным геохимическим эффектом. Относительно мягкие гетероциклические группировки способны к взаимодействию с металлами, однако их концентрация в ископаемом ОВ очень невелика. Состав рассеянного ОВ определяется его преимущественно липидной природой.

С позиций ЖМКО могут найти объяснение многие известные факты из области распространения и концентрации металлов в ископаемом ОВ. Итоговый уровень концентрации металлов зависит не только от их химических особенностей и характера лигандов, но в большой степени от формы миграции, точнее — содержания в растворенной фазе и физико-химических параметров среды. Различие этих факторов меняет состав и последовательность металлов в концентрационных рядах в зависимости от геологии региона, характера выветривания и способов переноса элементов.

Глава IV.

МЕТАЛЛЫ В ОРГАНИЧЕСКОМ ВЕЩЕСТВЕ ИСКОПАЕМЫХ УГЛЕЙ

Угли являются объектом, позволяющим благодаря всесторонней изученности наиболее полно исследовать процессы взаимодействия ископаемого органического вещества с металлами.

В геохимии угля металлы рассматриваются как составная часть минеральных компонентов углей. Состав минеральных компонентов определяется их содержанием в растениях-торфообразователях, возникновением органоминеральных соединений в результате взаимодействия ОВ торфа с водными растворами торфяной залежи в период ее формирования и раннего диагенеза, процессами аутигенного минералообразования и, наконец, заносом в торфяник терригенного минерального материала внутриболотными водотоками и ветром. Определенное количество минерального вещества поступает в угольный пласт в эпигенезе в форме гидротермальных новообразований. Общая схема генетической классификации минеральных компонентов углей была разработана Ю. А. Жемчужниковым (1948 г.).

Обширный материал по геохимии угля изложен в монографии Я. Э. Юдовича [46]. Средние содержания металлов в углях представлены в табл. 19.

По данным табл. 19 видно, что большая часть элементов образует в углях концентрации более низкие, чем кларковые значения

Средние содержания элементов-примесей (г/т) * в углях и осадочных породах.
По Я. Э. Юдовичу [47]

Элемент	Каменные угли				Бурые угли			
	Число групп для $\bar{x}$	$\bar{x}$ в золе	$\bar{x}_{\text{взв}}$ в угле	$\bar{x}_{\text{взв}}$ в угле	Число групп для $\bar{x}$	$\bar{x}$ в золе	$\bar{x}_{\text{взв}}$ в угле	$\bar{x}_{\text{взв}}$ в угле
	Число групп для $\bar{x}_{\text{взв}}$				Число групп для $\bar{x}_{\text{взв}}$			
				Среднее для осадочных пород				Среднее для осадочных пород
Cu	45/26	93	7	0,2	20/13	38	3	0,1
Be	24/13	26,3	3,2	0,9	9/5	22	1	0,4
Ba	15/7	590	120	0,3	8/3	650	—	—
Sr	12/7	420	240	0,9	7/3	850	—	—
Mn	27/16	250	70	0,1	21/12	280	130	0,2
B	17/10	240	80	0,9	11/5	660	(140)	1,6
Ga	22/14	25,7	2,3	0,1	12/5	23,4	(5,8)	0,2
Ge	40/15	28	7	5,4	10/8	7,4	7,1	1,2
Sn	26/21	7,6	1,3	0,3	16/13	5,2	0,4	0,1
Pb	26/16	199	59	3,3	15/8	25	17	1,0
Zn	21/13	320	20	0,3	8/5	160	(60)	(0,7)
As	20/9	166	29	2,6	7/3	(230)	—	—
V	49/28	126	19	0,2	25/14	63	10	0,1
Cr	30/21	54	8	0,1	20/14	32	12	0,2
Ni	41/28	69	13	0,2	21/12	28	5	0,1
Co	36/28	28	4	0,3	19/14	15/1	3,1	0,2
Ti	26/17	3200	400	0,1	21/12	960	180	0,05
Zr	25/20	115	28	0,2	18/11	(120)	10	0,1
Mo	24/16	26	4	1,9		14,8	(2,8)	1,3

* Символ $\bar{x}$ — среднее геометрическое, $\bar{x}_{\text{взв}}$ — среднее взвешенное; в скобках — приблизительные результаты (резкая неоднородность или малочисленность данных).

для осадочных пород. Элементов, относительно обогащающих угли, немного: Ge, Mo — во всех случаях, Pb, As — в каменных и Sr, B, Ba (?) — в бурых углях. В углях США, по данным Х. Гласкотера, всего лишь три элемента: B, Se, As образуют концентрации выше кларковых значений для земной коры. Отмечено, что большая часть изученных элементов встречается в значительно более высоких концентрациях в глинистых породах кровли и почвы угольных пластов.

А. З. Юровский произвел сравнение данных по содержанию металлов в углях различных бассейнов СССР (табл. 20). При сравнении данных табл. 20 со средними содержаниями элементов в осадочных горных породах видно, что элементы имеют более низкие концентрации в углях.

И. Л. Башаркевич и другие исследователи (1977 г.) также пришли к выводу, что угли по отношению к кларкам осадочных пород обеднены металлами, исключая Ge и Mo. По данным

Среднее содержание металлов в углях (г/т) * некоторых бассейнов и месторождений СССР.
По А. З. Юрвскому [48]

Угольные бассейны и месторождения	Co	Ni	Cr	V	Zr	Ti	Mn	Cu	Sn	Zn
Печорский	5,6	19,1	16,3	29,0	29,4	915	60,5	6,8	0,8	—
Кузнецкий	2,6	6,4	2,2	8,4	25,1	372	—	2,4	0,7	—
Минусинский	6,3	19,6	6,0	14,2	46,0	606	100,6	5,0	0,3	—
Южно-Якутский	—	4,3	—	13,2	—	554	—	4,7	—	—
Сучанский	—	7,1	15,5	22,6	36,0	912	—	3,0	0,9	—
Львовско-Волинский	6,1	8,7	8,3	25,1	14,8	779	59,1	24,1	—	193,0
Днепропетровский	4,6	10,6	16,4	26,9	99,3	1485	45,3	5,5	0,9	—
Подмосковный	5,6	21,2	9,5	26,9	122,6	1367	27,6	9,6	2,2	898
Юго-Восточный Донбасс	7,6	22,0	18,1	38,6	22,8	725	117,8	51,1	1,7	—
Кизеловский	—	16,4	9,7	22,9	—	1477	14,5	33,9	0,6	350
Карагадинский	2,4	2,9	2,5	26,3	25,6	1247	63,2	17,0	0,1	—
Челябинский	4,7	15,2	26,2	55,0	33,6	1561	236,6	15,3	0,3	—
Южно-Уральский	3,4	7,3	—	—	—	704	—	2,4	1,6	—
Канско-Ачинский	3,1	5,0	4,0	12,8	9,4	107,9	235,0	3,0	0,4	—
Иркутский	1,9	6,3	0,9	6,1	36,3	298	41,6	3,9	6,1	—
Ленский	—	2,1	20,1	—	—	169	173,4	5,8	0,1	—
Угловский	2,8	5,7	6,4	28,0	35,2	532	39,0	—	0,1	—
Верхне-Суيفунский	—	5,9	12,7	—	49,2	1662	30,9	6,0	1,1	—
Бурейнский	2,5	9,4	29,4	—	—	2254	—	15,0	—	—
Серовский угленосный район	7,1	18,7	19,6	79,4	12,3	—	—	—	0,5	—
Месторождения Северного Кавказа	11,6	34,7	16,5	61,1	78,2	1703	89,3	17,3	0,8	—
Месторождения Закавказья	5,5	8,3	7,3	92,0	42,4	1229	54,8	28,8	—	—

* Средняя зольность углей условно равна 20%.

Л. А. Гуляевой и Е. С. Иткиной (1962 г.), содержания V, Ni, Cu, Zn в углях обычно ниже кларков для глинистых пород и только содержания Pb в большинстве случаев выше кларков.

На основании изложенного материала можно сделать вывод, что угли по концентрации металлов значительно уступают кларковым содержаниям в других горных породах земной коры.

Металлы в растениях торфообразователей

Исследования торфяников разных климатических зон и торфообразующих растительных ассоциаций показывают, что отношение между содержанием металлов в растениях и торфах оказывается различным (табл. 21).

Обычно содержание металлов в торфе значительно более высокое, чем в растениях торфообразователях, однако некоторые металлы (Pb, Zn, Mn, Sn, Co, Cu, Ca, Na, Mg) обнаруживают повышенное содержание в растениях. Когда же в зоне минерального питания торфяников находятся концентрированные источники металлов, например рудные месторождения, содержание металлов в растениях может быть в несколько раз более высоким, чем в торфе (табл. 22). На соотношение металлов в системе растение — торф существенное влияние оказывает способность некоторых торфообразователей к селективной концентрации. По данным А. Н. Свентиховской и С. Н. Тюрменова [39], два вида растений торфообразователей (Смоленская область) *Drepanocladus adnexus* и *Calliergon cordifolium*, произрастающие в одинаковых условиях, по-разному накапливают металлы: первый вид — преимущественно Zn, Ga, Y, а второй — только Zn.

В тех случаях, когда геологическая и ландшафтная обстановка предопределяет высокие концентрации металлов в торфяных водах, их накопление растениями может быть соизмеримым и даже более высоким, чем в торфе. Если в зоне питания торфяных массивов отсутствуют породы с повышенным содержанием металлов, прижизненное накопление возможно вследствие присущей торфообразователям способности к селективному концентрированию. Однако, как правило, в этих случаях общий уровень содержания металлов в торфе значительно выше, чем в торфообразующих растительных ассоциациях.

Одновременно с концентрированием металлов растениями в условиях их повышенного содержания в среде обитания происходит обогащение и самого торфа вследствие химических взаимодействий воднорастворимых соединений металлов с органическим веществом. Следовательно, механизм концентрирования в процессе жизнедеятельности более эффективен в сравнимые промежутки времени, и преимущество хемотропного накопления проявляется в неизмеримо большей продолжительности процессов и еще более — в устойчивости образовавшихся органо-минеральных соединений. После гибели в процессе разложения растения теряют

Состав и содержание микро
По Ф. Я. Сапрыкину и А. Н. Свенти

Месторождение	Компоненты торфяника	Зольность, %	V	Cr	Co	Ni	Zn
Горное	Растения Торф	6,6 15,3	1,8 19,8	0,92 6,2	1,31 3,7	27,7 54,6	10,5 2,4
Костомукское	Растения Торф	1,7 4,5	0,98 11,02	0,2 2,0	0,1 0,83	0,25 1,82	4,7 0,89
Соколье	Растения Торф	6,6 5,4	0,79 0,97	3,97 8,36	— 0,30	0,35 6,8	364,9 27,7

Т а б л и ц а 22

Содержание металлов в растениях и торфе (% в сухом веществе).
По М. Салми (1956 г.)

	Cu	Zn	Cd	Ag	Mn
Багульник болотный	26,20	19,04	0,07	0,11	399,42
Торф	7,56	1,57	0,01	0,03	27,19

металлы, которые перераспределяются в массе торфа и выносятся на другие участки или за пределы торфяного массива.

Неустойчивость соединений металлов в составе растений обуславливает, в частности, практическую невозможность оценить роль растений в накоплении металлов, оперируя результатами исследования вещества торфа, и тем более ископаемого органического вещества.

Кажется привлекательным предположение оценить минеральный состав древних углеобразователей, используя данные о зольности и химическом составе золы углей и изолированных угольных включений с низкой зольностью. Основанные на этом предположении расчеты выполнены для углей Донецкого бассейна.

Заметим, что реликтовые растения представлены травянистыми формами и, следовательно, более минерализованы, чем их древовидные аналоги. С другой стороны, среда обитания последних была, по-видимому, значительно более влажной (болота) и в этой связи они могли иметь повышенное содержание минеральных компонентов, характерное для водных растений.

По приближенным оценкам состав торфообразующих фитоценозов карбона можно условно принять следующим: плауновые

Таблица 21

элементов в торфах (г/г).
ховской [38], с упрощениями

Cu	Se	Be	Ga	Mo	Pb	Sn	Ge	Zr	Y	Yb	La
5,3 12,0	0,1 0,49	0,03 0,16	0,10 1,03	0,09 0,51	0,7 0,55	0,02 0,02	— 0,17	1,6 8,7	0,08 2,5	0,01 0,18	0,8 5,6
0,81 4,47	— —	0,01 4,50	0,04 0,23	0,01 0,25	0,57 0,49	0,04 0,02	— 0,1	0,51 1,76	0,05 14,85	0,002 0,22	2,6 8,54
19,35 6,0	— —	0,4 1,06	0,13 4,47	— 0,21	8,44 3,92	0,39 1,85	0,17 0,97	12,3 36,8	0,13 11,0	— 0,91	— 1,74

40 %, хвощевые 15 %, папоротниковые 30 %, хвойные 2 %. На основе этих данных вычислены средняя зольность и химический состав золы торфообразователей (табл. 23).

Таблица 23

Зольность и химический состав золы растений и малозольных каменных углей (%).
По Л. Е. Родину, Н. И. Базилевичу [37] и В. А. Ковде [21]

Растения и угли	Зольность	Al	Fe	Ca	Mg	Источник
Тропические	4,1	3,5	2,7	28,4	5,1	[37]
Плауны	5,1	—	0,8	4,3	2,4	[21]
Хвощи	19,1	3,6	0,6	8,1	1,6	[37], [21]
Папоротники	6,9	4,4	0,6	10,0	5,0	[21]
Хвойные	3,8	3,7	2,0	26,4	4,5	[21]
Среднее	8,1	4,1	0,7	7,4	3,2	[21]
Малозольные угли (<2,5%)	2,0	9,9	18,5	7,5	1,2	[21]

Наличие углей с зольностью более низкой, чем у современных растений, заставляет предположить потерю весьма значительной части минерального вещества торфообразователей в процессе углеобразования. Приняв первоначальную зольность растений равной 8,1 %, необходимо заключить, что сокращение ОВ в два раза на стадии перехода торф — каменный уголь должно (при отсутствии выноса минерального вещества) дать зольность остаточного ОВ около 18 %. Сравнение этой цифры с величиной средней зольности малозольных углей приводит к выводу, что количество золы, связанной с конституционным минеральным веществом, сократилось не менее чем в 9 раз. В этих расчетах делается допущение об отсутствии в составе низзолых углей органоминеральных соединений и терригенного материала. Несомненное наличие пос-

ледних еще более снижает долю конституционных минеральных примесей и, следовательно, увеличивает вероятность их потерь.

Сравнивая ряды снижения содержаний, образуемые элементами в реликтовых растениях $Al-Ca-Mg-Fe$ и в малозольных углях $Fe-Ca-Mg$, нетрудно отметить отсутствие сходства между ними. Следовательно, конституционное минеральное вещество играет весьма малую роль в составе углей и оценить его долю и состав невозможно. С этим выводом интересно сопоставить то обстоятельство, что основная часть минеральных компонентов, связанных с гумусовыми веществами почв, не является конституционными элементами растений.

Итак, количество металлов, внесенных в угольное вещество растениями торфообразователями, может быть различным и зависит от концентрации металлов в водах, питающих древние торфяники. В тех случаях, когда концентрация велика, накопление в растениях может быть более значительным, чем в торфе. После отмирания и разложения растений металлы выносятся из состава растительного вещества, включаясь в процессы химических взаимодействий и миграции. Таким образом, биогенная компонента в общем накоплении металлов теряет свою обособленность и поэтому не может быть обнаружена в торфе и ископаемом органическом материале.

Металлы в составе органоминеральных соединений

На основании экспериментальных данных и описания природных объектов можно утверждать, что уровень накопления металлов ОБ на торфяной стадии формирования угольных пластов определяется составом органических лигандов и ландшафтно-геохимической обстановкой. При этом среди основных факторов следует выделить концентрацию металлов в водах, питающих торфяники, и физико-химические условия среды торфяных залежей. Суммарный результат сочетаний этих факторов отражается на уровне накопления металлов в ОБ ископаемых углей.

Во взаимодействии с металлами на торфяной стадии угленакпления участвуют следующие органические лиганды: NH_2 , $COOH$, OH и $H-S-S-$ группы аминокислот и продуктов их распада; спиртовый OH , $COOH$ и $C=O$ карбоновых кислот и продуктов их распада; спиртовый OH и $COOH$ жирных кислот, продуктов распада липидов; N пиррольных колец порфина; $COOH$, фенольный OH и $C=O$ лигнина и продуктов его распада.

Пропорция участия перечисленных лигандов в составе торфяного вещества совершенно неравноценна. Главную роль, несомненно, играют карбоксильные и фенольные гидроксильные группы в ароматических структурах гуминовых кислот. Содержание гуминовых кислот, образующихся при разложении разных растений, неодинаково. Не менее важен факт роста содержания гуминовых кислот с увеличением степени разложения растительного материа-

ла [35]. Низинные торфяники отличаются более высоким содержанием гуминовых кислот, чем верховые.

Попытка ориентировочно оценить эволюцию содержания карбоксильных и фенольных-гидроксильных групп в углеобразующих торфяниках различных геологических периодов может опираться на оценку эволюции биохимического состава растений торфообразователей. Целлюлоза и лигнин — главные исходные продукты в природном синтезе гуминовых кислот. Среднее содержание их в представителей древней торфообразующей флоры следующее (%): лигнин — хвощи 12, плауновые 25, папоротники 34 [54]; голосемянные (саговник, секвойя, ель, сосна, гинкго — среднее) 31,0; покрытосемянные (осина, береза, дуб, ясень, вяз, липа — среднее) 20 [35]; целлюлоза — хвощи 23, плауновые 29 [54], папоротники 22; голосемянные (сосна, ель, кедр, пихта — среднее) — 53; покрытосемянные (береза, ольха, осина — среднее) 50, что свидетельствует о росте содержания лигнина в филогенезе.

Можно утверждать, что лигнин как основной носитель ароматических молекулярных соединений играл основную роль в накоплении COOH — и фенольных OH групп и, следовательно, что голосемянные как торфообразователи формировали органический материал, наиболее благоприятный по составу лигандов для накопления металлов в торфяных залежах. В стратиграфической эволюции угленакопления голосемянные (хвойные) играли роль основных членов торфообразующих растительных ассоциаций в перми, триасе и юре, сохраняя ее в некоторых случаях и в более позднее время, несмотря на развитие покрытосемянной растительности. Отметим, что восстанавливающая способность лигнина при полном окислении почти в два раза превосходит восстанавливающую способность целлюлозы. Это может оказать существенное влияние на изменение величины валентности металлов с вытекающими последствиями для характера их взаимодействия с органическими лигандами.

Ботанический состав торфа при прочих равных условиях определяет степень разложения органического вещества, с которой коррелятно связано содержание гуминовых кислот.

На основании изучения торфяников Белоруссии В. А. Ковалев и В. Р. Бенсман [19] установили снижение содержания Cu , Fe , Ni , Zn с увеличением степени разложения ОВ торфа от 5 до 10 %, что объясняется вымыванием их из разрушенных растительных клеток [16]. И. Ф. Ларгин (1975 г.), исследуя геохимическую подвижность некоторых элементов в торфяных залежах, обратил внимание на то, что рост разложения торфа влечет за собой снижение подвижности (т. е. большее накопление) Ca , Cu , Zn . При дальнейшем увеличении разложения содержание Cu , Fe , Ni , Mn возрастает, что связано с ростом содержания хелатных соединений, осуществляющих захват ионов металлов. Подобная связь не обнаружена для Zn , что является естественным следствием его связи с минеральной частью торфа.

Уровень содержания металлов в зависимости от степени раз-

ложения ОВ на материале ископаемых углей может быть изучен путем анализа их распределения между микрокомпонентами угольного вещества. Л. Я. Кизильштейн и другие [12] исследовали распределение некоторых металлов в органическом веществе карбоновых углей Донецкого бассейна и нижнеюрских углей Северного Кавказа. Были изучены три образца угля, представляющих газовую, коксовую и антрацитовую стадии. (Работа выполнена на рентгеноспектральном анализаторе фирмы «Камека»).

В образцах по некоторому направлению, пересекающему разнообразные микрокомпоненты, в точках через 8—12 мкм производилось определение концентраций Mg, Al, Ca, Fe. Диаграммы распределения концентраций совмещались с петрографическим профилем и вычислялось среднее содержание элементов в микрокомпонентах каждого типа. Исследования производились в аншлифах с диагностикой петрографического состава в отраженном свете и иммерсии для образцов угля стадий Г и К и в поляризованном свете для антрацитов (табл. 24).

Таблица 24

Среднее содержание химических элементов в микрокомпонентах угля, %

Марка угля	Микрокомпонент	Mg	Al	Ca	Fe
А (Донбасс)	Витрен	0,19	0,18	0,12	0,01
	Однородная основная масса	0,21	0,67	0,69	0,04
	Семифюзен	0,19	0,48	0,04	0,06
	Фюзен	0,18	0,11	0,03	0,11
	Споры и кутикула	0,07	0,58	0,05	0,03
К (Донбасс)	Витрен	0,04	0,06	0,13	0,06
	Однородная основная масса	0,05	0,06	0,15	0,07
	Семиавитрен	0,03	0,02	0,03	0,02
	Семифюзен	0,03	0,04	0,01	0,09
	Фюзен	0,08	0,03	0,06	0,03
Г (Сев. Кав-каз)	Витрен	0,05	1,92	0,05	0,24
	Однородная основная масса	0,12	2,10	0,05	0,37
	Аттриг гелифицированный	0,10	2,70	0,02	0,03
	Семифюзен	0,07	3,11	0,06	0,18
	Фюзен	0,02	1,20	0,02	0,20

Как видно из таблицы, гелифицированные микрокомпоненты расположены в порядке, отвечающем увеличению степени разложения органического вещества: витрен — однородная основная масса. При оценке их химического состава выявляются следующие закономерности:

а) содержание Mg, Al, Ca и Fe увеличивается в основной массе по сравнению с витреном, что, вероятно, отражает увеличение содержания гуминовых кислот при прогрессирующем разложении растительных тканей;

б) данные по семифюзенизированным и фюзенированным тка-

ням, по-видимому, свидетельствуют о снижении содержания элементов в связи с ростом степени фюзенизации;

в) специфическое происхождение и особая химическая структура липонидных компонентов не позволяют оценивать их состав в сравнении с другими частями угольного вещества.

Данные микроанализов указывают на преимущественную концентрацию Ge в бесструктурном гелифицированном веществе.

Менее надежной основой для выяснения связи металлов с микрокомпонентами является сравнение угольных пластов или участков пласта, имеющих различный петрографический состав.

В некоторых случаях установлено более высокое содержание металлов в углях, в составе которых преобладают структурные (относительно мало разложенные) микрокомпоненты. Л. Е. Адмакин [1], изучив распределение Ge, а также Mo, Be, Cu, Pb, Zn, Ga, Co и других металлов в полифациальном угольном пласте, формировавшемся на разных участках площади в дельтовой и мелководной озерной обстановках, установил, что в углях, занимающих дельтовую зону, в составе которых преобладает однородное гелифицированное вещество, содержание Ge и других элементов максимально. Угли озерной зоны сложены ксировитрен-витреновым гелифицированным веществом. Содержание указанных элементов значительно ниже, чем в первой зоне (табл. 25). Одна-

Т а б л и ц а 25

Металлоносность генетических типов углей.
По Л. Е. Адмакину [1]

Тип углей	Be	Cu	Cr	Ni	Ga	Ge	Mo	Pb	Zn	W	V
Коллинитовый	21,5*	37,0	18,2	18,2	20,3	35,7	20,8	47,5	41,1	51,1	35,3
	1,48	1,41	1,41	1,46	2,51	8,13	1,51	2,51	6,03	5,75	2,29
Преколлинитовый	5,7	39,5	49,3	12,0	10,5	11,5	11,5	5,2	2,1	9,2	41,0
	2,04	9,12	2,04	2,75	2,57	5,13	3,80	3,39	4,68	8,91	2,40
Посттелинитовые, менее преколлинитовый	3,6	27,7	5,3	6,2	9,3	7,7	2,4	1,2	11,8	20,6	95,5
	2,57	1,38	6,31	2,24	2,82	2,40	2,26	2,04	3,39	8,51	1,20
Посттелинитовые и теллинитовый	2,0	5,1	1,7	5,2	1,7	1,1	1,3	1,9	2,8	1,2	2,4
	3,63	2,88	2,75	6,31	2,46	1,51	2,00	1,48	7,90	1,78	3,80
	2,2	8,7	1,4	3,2	1,7	1,3	2,3	1,3	2,3	3,4	7,5
	2,46	2,46	2,00	3,16	2,46	1,78	2,51	1,78	4,27	3,98	2,51
Гелифюзенитотеллинитовые	2,0	2,8	1,1	8,3	1,8	1,1	5,5	1,0	0	0	2,9
	2,75	5,89	1,32	2,82	1,29	1,29	3,80	1,38			3,39

* В числителе — содержания, г/т (Ge — усл. ед.), в знаменателе — дисперсия содержаний.

ко, по мнению автора, неравномерное распределение металлов связано с особенностями условий торфонакопления, главным образом — условиями водномитерального питания, обеспечивающи-

ми большее поступление элементов в торфяники, занимающие дельтовую зону, а не состав углеобразующих микрокомпонентов.

Вопрос о концентрации органических лигандов, способных к взаимодействию с металлами, может быть рассмотрен под углом зрения возможности полного насыщения вещества торфа, т. е. полного использования его потенциальной химической емкости.

С. М. Манской было показано, что 1 г гуминовой кислоты может связать 19,2 мг меди. При содержании гуминовых кислот в торфе, равном примерно 30 %, можно считать, что 1 г торфа связывает примерно 5,8 мг меди. Принимая среднее содержание меди в речных водах равным $8,5 \cdot 10^{-3}$ мг/л, можно рассчитать, что накопление указанного количества металла возможно при полном изъятии его из более чем 682 л воды, что вряд ли возможно, учитывая высокие коэффициенты фильтрации торфяного вещества и общую гидрологическую обстановку торфяных залежей.

А. Салаи считает, что торф в состоянии насыщения способен удерживать количество U , равное 10 % его сухого веса. При обычно очень низких концентрациях U в природных водах насыщение торфа никогда не наступает. В некоторых современных торфяниках при содержании U в торфяных водах в среднем 100 мг/т процесс накопления продолжается.

Таким образом, можно думать, что главной причиной, благодаря которой не достигается полная насыщенность органического вещества металлами, является низкая концентрация последних в торфяных водах и ограниченная циркуляция (проточность) вод торфяных месторождений. Эффект полного насыщения можно отчетливо наблюдать для металлов, концентрация которых достаточно велика. В качестве примера обратимся к кальцию и железу. М. Н. Никонов (1955 г.) привел доказательства, что в современных торфяных месторождениях в ряде случаев наблюдается предельное использование возможностей образования органоминеральных соединений, чему соответствует содержание CaO в торфе около 5 % и Fe_2O_3 около 3 %. Дальнейшее увеличение концентрации указанных соединений происходит за счет образования их минеральных форм.

Высокая концентрация металлов в растворе не означает безусловного его преимущества в накоплении. Преимущество в концентрации имеют металлы, обладающие наибольшим сродством к данному лиганду. Поэтому насыщение ОВ, например, кальцием не может препятствовать накоплению германия, способного вытеснить кальций, заняв его место в составе органоминерального соединения.

Исследуя роль органических лигандов в формировании органоминеральных соединений, необходимо дать оценку их эволюции в процессе углеобразования и метаморфизма. Допустимо, по-видимому, ограничить объект исследования, рассмотрев имеющиеся данные об изменении содержания в углях функциональных $COOH$ —и OH —групп, ответственных за связь с металлами.

Выход гуминовых кислот из торфа колеблется от 5 до 54 %,

содержание COOH — групп в гуминовых кислотах $1,78—3,15 \cdot 10^{-3}$ моль/г, фенольных OH — $3,60—7,80 \cdot 10^{-3}$ моль/г. Для бурых углей выход гуминовых кислот составляет от 5 до 85 %, содержание COOH — $1,71—4,28 \cdot 10^{-3}$ моль/г, OH — $2,90—5,36 \cdot 10^{-3}$ моль/г. Бурые угли на стадии перехода в каменные дают выход гуминовых кислот не более 3—4 % с содержанием COOH $0,5—1,0 \times 10^{-3}$ моль/г, OH — $5,5—5,7 \cdot 10^{-3}$ моль/г. Группа COOH не обнаруживается в углях при содержании углерода 85 %, OH — 90 %.

Таким образом, ОВ на буроугольной и даже каменноугольной стадии метаморфизма располагает большим количеством активных группировок, способных взаимодействовать с металлами.

Действительно, С. М. Манская с сотрудниками показала возможность возникновения прочных химических связей германия с ОВ лигнитов. В ряде опытов установлено эффективное взаимодействие металлов с гелифицированными компонентами углей низких стадий метаморфизма. Противоположные результаты получил В. М. Ратынский. Проверка возможности накопления германия углями из водных растворов была проведена на примере бурых и каменных углей, помещенных в раствор с равновесным содержанием германия при различных рН. Установлено, что Ge практически не сорбируется гелифицированными микрокомпонентами, являющимися основными носителями этого элемента в угольном веществе.

Решающие аргументы для суждения о периоде наиболее эффективного накопления металлов в ОВ углей представляют геологические наблюдения. Одним из доказательств накопления основной массы металлов в стадию торфонакопления является послонное изменение концентраций металлов в угольных пластах часто с большими различиями в смежных слоях. Эта закономерность не может быть удовлетворительно объяснена ни с позиций диагенетического и, тем более, эпигенетического накопления, ни каким-либо вторичным перераспределением. Аналогичным образом распределяются в угольных пластах терригенные и аутигенные минеральные включения (сульфиды железа), связь которых со стадией седиментогенеза не вызывает сомнений [17]. Главной причиной послонного распределения металлов является их циклически изменяющееся в период торфонакопления поступление в торфяную залежь. Напротив, диагенетическое или эпигенетическое происхождение металлов достоверно доказывается таким распределением их в пластах, которое очерчивает возможные в этой стадии пути поступления. Так, Д. Бахман, используя метод автордиографии урансодержащего угля, показал преимущественную концентрацию урана вблизи разрывов и трещин в исследованных образцах.

Аномально высокие концентрации таллия в бурых углях и вмещающих угленосных осадках Днепровского бассейна приурочены к сложным по форме участкам пластового окисления, в пределах которых элемент сорбционно связан с углем, или интенсивной сульфидной минерализацией.

Эпигенетическая минерализация угольных пластов проявляется в зависимости от проницаемости пород кровли и почвы. На примере урана показано, что обогащение угля максимально в тех случаях, когда в кровле пласта залегает песчаник. Там, где кровля представлена глинистыми сланцами или глинами, содержание урана очень мало. Для случаев бесспорно сингенетического накопления элементов подобная зависимость отсутствует.

Геохимическая история металлов в эпигенезе является предметом многих исследований. Хорошо известны изменения макромолекулы угля в процессе углефикации, сопровождающиеся конденсацией ароматических ядер и потерей функциональных групп, в общем случае ведут к разрушению органоминеральных комплексов. Однако вполне вероятно, что при этом могут формироваться новые связи металлов с ОВ углей, в частности, металлоорганические соединения.

Опыты по нагреванию образцов торфяной древесины и лигнитов при температуре 230 и 270 °С и давлении 2,5 и 5 МПа, проведенные С. М. Манской с сотрудниками, привели к преобразованию объектов, сходных с наблюдаемыми при углефикации в природных условиях. После термообработки германий, предварительно сорбированный на образцах, практически не извлекался комплексообразователем. Это может свидетельствовать о образовании более прочных германийорганических соединений. М. Я. Шпиртом и Т. И. Сендульской [44] было показано, что с ростом метаморфизма часть германия, находящаяся в составе угольного вещества в форме германийорганических соединений, возрастает.

Геологические данные по этому вопросу противоречивы. При исследовании углей Восточного Внутреннего бассейна (США) не было обнаружено каких-либо изменений концентрации микроэлементов (за исключением бора) в угольных пластах при увеличении метаморфизма от битуминозных с высоким содержанием летучих веществ до полуантрацитов (от марок Д до ПА, по отечественной классификации). Данные, свидетельствующие об уменьшении концентрации микроэлементов в углях с ростом метаморфизма, в большинстве случаев представляются бесспорными только в отношении германия. Так, результаты обработки материала по Карагандинскому бассейну показывают, что тенденция к снижению содержания металлов с ростом метаморфизма не распространяется на Мо, V, Cr, Co в углях карагандинской свиты, V, Co, Cu долинской, V, Cr тентекской свиты.

На основании исследований углей США Т. Стадниченко и другие исследователи сомневаются в том, что метаморфизм каким-либо образом влияет на содержание Вс.

По данным И. Л. Башаркевич, средние содержания в каменных углях СССР Ti, V, Ni, Cr, Co, Cu, Ga, Ge, Rb, Sr, Zr, Ag, Sn, Cs, Ba, Au более высокие, чем в бурых.

Данные о зольности и составе золы углей Донбасса представлены в табл. 26. По ним можно судить, что содержание минераль-

Зольность и химический состав золы углей Донецкого бассейна (%)

Угли	Интервалы зольности	Химический состав*											
		Зольность		SiO ₂		Al ₂ O ₃		Fe ₂ O ₃		CaO		MgO	
				n	$\bar{x}$	n	$\bar{x}$	n	$\bar{x}$	n	$\bar{x}$	n	$\bar{x}$
Каменные	0—5	169	3,6	170	35,2	170	18,8	170	29,3	170	7,6	169	1,6
	5—10	520	7,3	526	35,4	526	18,6	525	33,0	575	6,2	505	1,1
	10—15	130	11,9	130	37,4	130	18,2	130	28,0	130	5,9	130	1,1
	>15	54	20,0	57	43,6	57	18,9	57	19,0	56	4,9	56	0,9
	Среднее	875	7,8	883	35,2	883	18,4	882	30,9	881	6,5	877	1,2
Антрациты	0—5	97	3,9	96	35,9	96	16,3	95	29,5	96	6,0	95	2,9
	5—10	427	7,4	426	39,4	425	17,8	426	27,7	427	5,1	119	2,0
	10—15	240	12,2	240	40,3	239	16,5	240	27,5	238	5,3	235	1,9
	>15,0	214	22,7	214	44,5	214	18,8	213	21,8	208	4,7	212	2,3
	Среднее	977	11,6	977	40,5	977	17,4	977	26,8	970	5,2	967	2,3
Сумма		1867	9,8	1867	37,9	1867	17,9	1867	28,7	1867	5,8	1867	1,8

* n — количество анализов.

 $\bar{x}$ — среднее арифметическое значение.

ных компонентов в золе может находиться под влиянием следующих факторов: 1) потери части массы ОВ при метаморфизме, приводящей к увеличению относительного содержания минерального вещества и зольности углей; 2) роста температуры и давления, делающего вероятным распад или преобразование некоторой части минеральных и органоминеральных соединений и приводящего к снижению их содержания и уменьшению зольности; 3) разной палеогеографической позиции зон распространения каменных углей и антрацитов относительно области сноса и морской окраины бассейна в период торфонакопления.

Сложное взаимодействие всех трех факторов делает возможными лишь некоторые предположения, опирающиеся на следующие факты. Кремний является элементом, связанным в основном с терригенной частью минерального вещества, устойчивого к метаморфическим воздействиям. Увеличение его содержания в антрацитах, вероятно, объясняется относительным сокращением массы ОВ и приближением к источнику сноса (Украинский кристаллический массив) района антрацитовых углей. Алюминий находится как в терригенном минеральном веществе, так и в составе органоминеральных соединений. Сравнение низзолых фракций (зольность 0—5 %), в составе которых доля органоминеральных соединений, очевидно, наиболее велика, показывает заметно более низкое содержание Al в антрацитах. Среднее содержание алюминия в антрацитах также ниже, чем в каменных углях. Поскольку этот элемент поступает из области размыва, к которым антрацитовые районы, как указывалось, расположены ближе, допустимо предположение, что содержание алюминия в связи с метаморфизмом снижается.

Содержание железа в малозольных фракциях каменных углей и антрацитов практически одинаково, что может свидетельствовать об устойчивости соответствующих органоминеральных комплексов. Более высокое среднее содержание железа в каменных углях легко объясняется тем, что основная масса этого элемента находится в составе сульфидов, содержание которых в углях резко возрастает к морской окраине бассейна древнего торфонакопления, т. е. в районах преимущественного распространения каменных углей.

Содержание кальция с ростом метаморфизма снижается как в составе малозольной фракции, так и в средних значениях. Это вполне согласуется с относительной неустойчивостью органоминеральных комплексов этого элемента и вероятным снижением его концентраций в древних торфяниках по мере удаления от береговой зоны района распространения антрацитовых углей. Достаточно трудно объяснить противоположную картину распределения магния.

О сложном характере содержания металлов в каменных углях Восточного Донбасса можно судить по табл. 27. Сложность общей картины и отсутствие однонаправленной связи с метаморфизмом очевидна, и следует заключить, что эти изменения индивидуаль-

Содержание металлов в углях разной степени метаморфизма
Восточного Донбасса (10^{-4} % в золе)

Угли	Количество проб	Ge	Ga	Ni	Mn	Co	Cu	Ba
Каменные	59	18	60	130	1240	33	51	1200
Антрациты	22	2	20	110	490	3	12	4100

Продолжение табл. 27

Угли	Количество проб	Sr	Pb	Sc	V	Mo	Zr	Ti
Каменные	59	700	12	20	230	9	100	3030
Антрациты	22	3600	12	20	140	2	600	1640

ны для разных металлов. Ясно также, что исследование связи между содержанием металлов в ОВ углей и метаморфизмом должно обязательно сопровождаться палеогеографическим анализом условий торфонакопления с тем, чтобы воссоздать начальную (до-метаморфическую) картину распределения элементов.

Рассмотрим влияние окисления органического вещества углей на взаимодействие с металлами.

Возникновение («регенерация») гуминовых кислот при окислении углей в природных условиях, по-видимому, восстанавливает их способность к взаимодействию с металлами. Именно таким образом можно объяснить более высокую концентрацию ряда элементов в зоне выветривания угольных пластов, обнаруженную П. Зубовиком (1967 г.) в Восточном Внутреннем бассейне США. Имеются, однако, наблюдения, указывающие на потерю Ge при окислении угля. Вероятно, на начальных стадиях окисления, сопровождающихся регенерацией гуминовых кислот, возможность образования органоминеральных соединений увеличивается. Далее продвинувшееся окисление, потеря функциональных групп и распад ароматических структур, несомненно, снижают концентрацию металлов в органическом веществе. А. И. Хрисанфова на основе детального изучения углей Кузбасса разной степени выветренности получила следующие данные, подтверждающие эту гипотезу. В золе неокисленных углей найдено 0,0007—0,0042 % Ge или лишь его следы, при слабом окислении наблюдается некоторое увеличение — до 0,008 %. При более интенсивном окислении

содержание Ge понижается до следов или выходит за пределы чувствительности аналитического метода.

Концентрация металлов и ландшафтно-геохимическая обстановка торфонакопления

Ландшафтно-геохимические условия современного и древнего торфонакопления весьма разнообразны.

Рассмотрим пути и источники водного питания торфяных месторождений, поскольку именно из питающих вод извлекается основная масса металлов, накапливающихся в торфе.

Известно, что в девоне и большей части карбона преобладал прибрежно-морской (паралический) тип торфонакопления, вследствие чего в питании торфяных залежей существенную роль играли морские воды. Однако в это время существовал и мощный речной сток с континента. Таким образом, прибрежно-морское торфонакопление происходило за счет как морских, так и континентальных вод. В последующие этапы геологической истории преобладал внутриконтинентальный тип торфонакопления с питанием за счет континентального стока.

Известны существенные различия концентрации металлов в современных речных и морских водах. По средним оценкам речные воды содержат больше, чем морские Fe , Zn , Cu , Mn , Ni , Ti , Co , Pb , Cr , Al , а в морских водах больше Na , Mg , K , Ca , B , V , Rb , Sr . Однако в то время как состав морских вод относительно стабилен, состав речных зависит от геологического строения водосборной площади и характера выветривания. Н. М. Страховым выделяются три основных способа перемещения осадочного материала: волочение по дну, перенос во взвешенном состоянии, перемещение в виде растворов (истинных и коллоидных).

Щелочные и щелочноземельные металлы (K , Na , Ca , Mg), находящиеся в составе хлоридов и сульфатов, мигрируют преимущественно в виде истинных растворов. Ca , Mg карбонатов переносится как в растворенной, так и во взвешенной формах. Большая часть металлов (Fe , Mn , V , Cr , Ni , Co , Cu и др.) вследствие малой растворимости их соединений и (или) низких кларков образуют истинные растворы слабой концентрации. Для многих из них, однако, характерно образование коллоидных систем, вследствие чего доля элементов, переносимых в растворенном состоянии, может стать значительной. Тем не менее основная часть металлов переносится во взвесах в составе минералов или в адсорбированном состоянии на поверхности глинистых мицелл, железистых, марганцевых и кремневых гелей.

Исследуя реки Черноморского бассейна, Н. М. Страхов показал, что V , Cr , Ni , Co , Be , Ga , Zn мигрируют преимущественно в форме взвесей, образуя растворы низкой концентрации даже в случае интенсивного химического выветривания на водосборной территории. Другая группа металлов — Fe , Mn , Pb , Be , Ba , Cu ,

Sr, Ca переносится как во взвешенной, так и растворенной формах, причем доля растворенной части может достигать у Fe 74 %, Pb 94 %, Sn 88 %, Ca 100 %.

Геохимическая подвижность химических элементов в речных водах, по М. Н. Страхову, определяется как величина содержания элемента в растворе к его общему содержанию в воде (растворенной и взвешенной форме). Геохимическая подвижность элементов в пределах Черноморского бассейна увеличивается в такой последовательности: (V, Cr, Ni, Be, Ga, Zn) $\rightarrow$ Fe $\rightarrow$ Mn (?) $\rightarrow$ (Pb, Sn) $\rightarrow$ Ba $\rightarrow$ Cu $\rightarrow$ Sr $\rightarrow$ Ca. Форма миграции элементов определяется составом пород водосбора, физико-химическими свойствами элементов и физико-географической обстановкой среды.

Ряды подвижности для разных регионов точно не совпадают. Широкое варьирование соотношений между растворенной и взвешенной формами переноса металлов в зависимости от климатической зональности и состава пород водосбора определяет изменчивость абсолютных величин концентраций металлов в водах, питающих торфяные залежи.

Существенно иной метод оценки подвижности химических элементов был предложен Б. Б. Польшовым и в дальнейшем развит А. И. Перельманом [29]. Подвижность элементов характеризуется коэффициентом водной миграции; выраженным в процентах отношением содержания элемента в сухом остатке воды к содержанию в дренируемых этими водами горных породах.

При этом ряды подвижности характеризуют потенциал водной среды как источника элементов, способных к химическому взаимодействию, в частности, с органическим веществом. Коэффициент водной миграции приобретает исключительно важное значение при палеогеографических реконструкциях, позволяя дать оценку содержания химического элемента в водах палеорек, если известен состав размываемых пород.

Данные о содержании растворенных форм металлов в водах торфяных залежей немногочисленны. Для низинных торфяников Калининской области приводятся следующие цифры (мг/л): Ca 34,0—38,8; Cu 0,003—0,019; Zn 0,0077—0,191; Mn 0,0131—0,0533.

Отношение подвижных форм элементов к валовым составляет (%): Cu 11—57; Zn 20—100; Mn 15—100. С. Е. Приемской (1969 г.) и И. Ф. Ларгиным (1975 г.) отмечена отчетливая тенденция к снижению доли подвижных форм с глубиной торфяной залежи. Содержание металлов в торфяных водах характеризует лишь остаток, не вовлеченный в химическое взаимодействие с органическим веществом торфа и процессы жизнедеятельности растений торфообразователей. В этой связи подобные данные представляют интерес только при сравнении с начальным составом вод, питающих торфяные массивы. Соответствующие наблюдения показали, что количество поглощенного урана может достигать 90 % его начального содержания в просачивающихся через торф водах.

Важнейшие особенности распределения металлов по площади угольных пластов и в их стратиграфических разрезах определя-

ются во многом их содержанием в водах, питающих углеобразующие торфяники, и интенсивностью водообмена. Наиболее ярко это проявляется в связи содержания металлов с геоморфологической структурой торфяных массивов, зависящей от положения зоны размыва и состава слагающих ее пород.

Основные свойства торфа в пределах торфяного массива определяются главным образом его геоморфологической структурой. Верховые, низинные и переходные торфяники отличаются торфообразующими растительными ассоциациями и химическими свойствами торфа, что в конечном счете связано с условиями водно-минерального питания.

Средние содержания металлов в торфяных месторождениях Европейской части РСФСР приведены в табл. 28. Для низинных тор-

Таблица 28

Средние содержания металлов (мг/кг сухого)
в различных типах месторождений Европейской части РСФСР [27]

Элемент	Низинный тип		Переходный тип		Верховой тип	
	Количество проб	Содержание и коэффициент вариации (в скобках)	Количество проб	Содержание и коэффициент вариации (в скобках)	Количество проб	Содержание и коэффициент вариации (в скобках)
Be	1219	0,1 (114)	124	0,2 (80)	257	0,1 (107)
Sc	938	0,3 (84)	122	0,3 (102)	253	0,1 (112)
Ti	2657	283,8 (72)	324	210,6 (89)	603	117,9 (52)
V	2657	10,8 (90)	324	6,8 (48)	603	3,0 (37)
Cr	2657	7,8 (36)	324	4,9 (51)	603	3,7 (51)
Mn	360	258,0 (93)	73	78,7 (98)	212	25,3 (99)
Co	359	2,0 (90)	80	1,5 (73)	203	0,8 (81)
Ni	2657	7,0 (44)	324	4,6 (77)	603	4,0 (63)
Cu	363	6,6 (61)	79	6,1 (95)	213	2,5 (85)
Zn	348	19,0 (72)	78	23,1 (90)	203	26,4 (97)
Ga	2657	3,7 (78)	324	2,7 (89)	603	1,2 (57)
Ge	1679	0,6 (81)	129	0,2 (95)	583	0,4 (76)
Sr	991	55,4 (40)	64	47,5 (52)	170	19,6 (53)
Y	1219	2,2 (95)	124	2,4 (48)	257	0,7 (68)
Zr	2657	17,9 (64)	324	11,5 (97)	603	4,2 (83)
Mo	356	1,7 (68)	74	1,6 (65)	210	0,6 (77)
Ag	2657	0,2 (73)	324	0,2 (105)	603	0,1 (86)
Sn	880	0,3 (100)	110	0,2 (87)	249	0,2 (112)
Ba	254	73,8 (26)	32	26,1 (52)	59	13,6 (54)
La	402	1,4 (75)	155	1,0 (00)	152	0,8 (84)
Pb	2657	2,3 (71)	324	4,5 (98)	603	3,6 (64)
Yb	477	1,1 (75)	104	1,5 (88)	150	0,4 (82)

Примечание. Mn, Co, Cu, Zn, Ge, Mo определены химически, остальные элементы — по данным приближенного количественного спектрального анализа.

фяников характерно также более высокое содержание Fe, Al, Ca, Mg, K, Na. Относительная обогащенность металлами низинных торфяников является результатом их более активного гидрологи-

ческого режима и интенсивного поступления элементов в составе взвесей и растворов. Повышенная концентрация урана отмечается в торфяниках и приурочена к нижним частям торфяного пласта. Аналогичным образом распределяется железо. Обогащенные участки находятся в краевых частях торфяников, где происходило наиболее интенсивное движение грунтовых вод со всеми вытекающими геологическими следствиями. Геохимическая обстановка торфяных массивов разных климатических зон в определенной степени специфична. Главными факторами, формирующими климатическую зональность, являются температура, количество атмосферных осадков, масса образующегося органического вещества и интенсивность его разложения [29].

Для выявления влияния климатических особенностей на концентрацию металлов в торфе произведено сравнение низинных торфяников ряда областей торфонакопления Европейской части РСФСР [27] с приблизительно равными условиями увлажнения (годовое количество осадков 400—600 мм), но заметно отличающихся по условиям температурного режима. Это — Северная торфо-болотная область со средней температурой июля около 14°C, Северо-Западная 16°C, Вятско-Камская 18°C, Черноземная 20°C. Области размыва здесь сложены в основном осадочными породами, что в определенной степени уравнивает условия торфонакопления. При сравнительно небольших отклонениях в приведенной последовательности перечисления областей торфонакопления обнаруживается тенденция к росту содержаний в торфе В, Ti, V, Cr, Ni, Cu, Ga, Ge, Sr, Zr, Mo, Ba. Лишь содержания Co, Zn, Mn и Pb изменяются без определенной закономерности.

Однако сопоставление более контрастных по всем климатическим факторам торфяников умеренного пояса (Европейской части РСФСР и БССР) с торфяниками тропиков (Флорида, США) показало, что Ca, Fe, Mn, Ni и Zn образуют большие концентрации в торфах умеренного пояса, Ba, Co, Cr, Cu, Pb — тропического. Вероятно, в этом случае решающим оказалось различие источников минерального питания. Можно предположить в то же время, что торфяные ландшафты, характеризующиеся во всех случаях избыточным увлажнением, в меньшей степени зависят от особенностей климата, чем, например, почвы и коры выветривания.

Методы реконструкции геоморфологической обстановки древних торфяных массивов на основе комплексного анализа строения и состава угольных пластов позволяют показать связь распределения металлов с геоморфологией на примере угольных пластов [17]. Рассмотрим несколько характерных примеров распределения металлов в угольных пластах на фоне реконструированной геоморфологической структуры областей древнего торфонакопления.

В пласте i_3^b в Несветаевско-Шахтинском угленосном районе Донецкого бассейна (рис. 3) на основе анализа его морфологии и состава была установлена геоморфологическая неоднородность торфяного массива. Положение низинной зоны фиксируется увеличением мощности торфяного (угольного) пласта, усложнением его

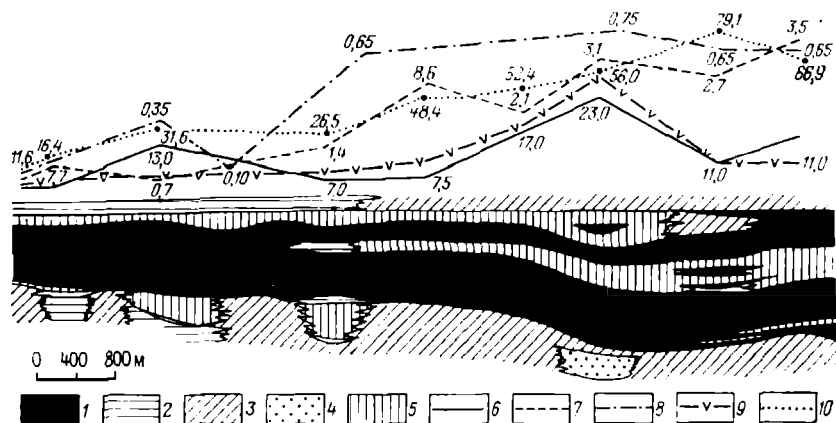


Рис. 3.

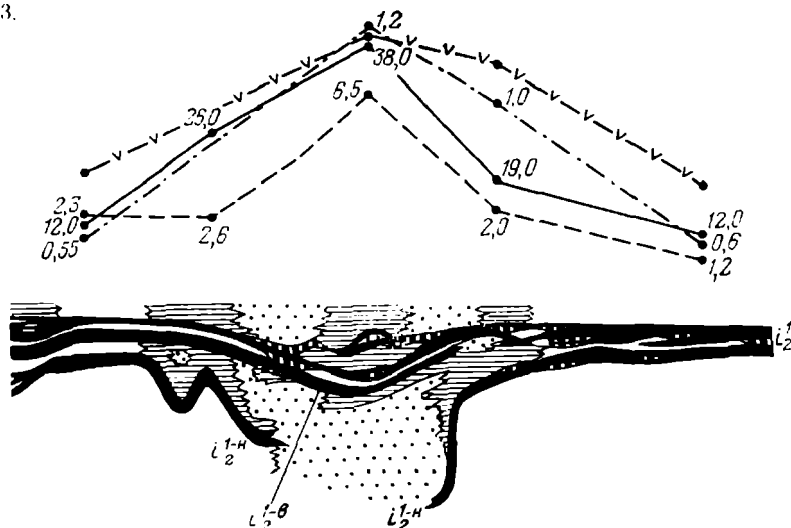


Рис. 4.

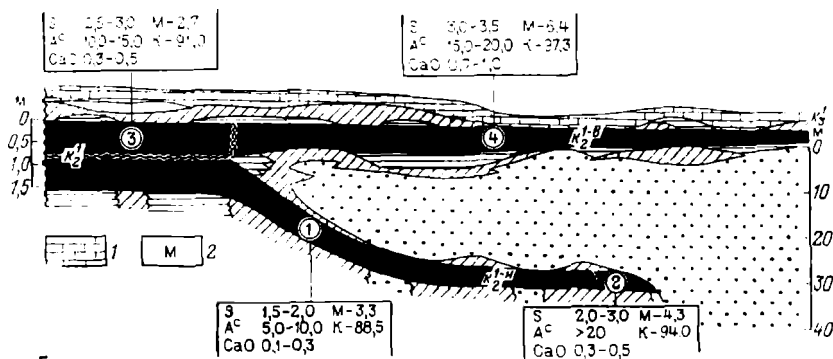


Рис. 5.

морфологии, повышением зольности, сернистости угля, увеличением содержания CaO . Методом спектрального анализа было произведено определение в составе угля Ge , Be , Se , Pb , Sn , Cr , V , Ga , Ni , Ti , Mo , Y , Cu , Zr , Yb , Co , Ag , Zn , содержание которых оказалось повышенным (в 5—6 раз) в низинной зоне торфяного массива.

Не менее контрастно зависимость содержания металлов от геоморфологии устанавливается на примере пласта i_2^{1-n} в том же районе (рис. 4). Низинная зона торфяного массива фиксируется в этом случае очень отчетливо наличием аллювиальных песчаников в породах почвы и кровли, свидетельствующих об устойчиво существовавшем здесь понижении рельефа. Концентрация металлов в низинной зоне в десятки раз более высокая, чем на прилегающих верховых участках.

Рассмотрим еще один весьма показательный пример. Пласт k_2^1 на территории Несветаевско-Шахтинского геолого-промышленного района детально изучен в связи с исследованием механизма формирования расщепления (рис. 5). На площади распространения пласта были выделены четыре зоны. Палеогеографический анализ показывает, что в начальный период формирования торфяной массив располагался на выровненной поверхности, прилегающей к берегу дельтовой протоки. Решающие различия между зонами 1 и 2 в этот период заключались в том, что в пределах первой формировался торфяник верхового, а второй — низинного типа. Этому соответствует отчетливо более высокая концентрация металлов V , Co , Ni , Zn , Ga , Ge в составе угольного вещества низинной области по сравнению с верховой. Аналогичные отношения существовали между зонами 3 и 4. Последняя формировалась в результате наращивания площади торфяного массива при миграции в восточном направлении русла дельтового потока. Вследствие этого вся зона 4 представляет собой торфяник низинного типа. Концентрация металлов здесь максимальна.

Рис. 3. Изменение содержаний металлов и некоторых показателей состава углей пласта i_3^2 Донецкого бассейна в зависимости от геоморфологических условий древнего торфонакопления.

1 — уголь; 2 — аргаллит; 3 — алевролит; 4 — песчаник; 5 — углистый аргаллит; 6 — зольность, %; 7 — содержание серы, %; 8 — содержание CaO в угле, %; 9 — суммарное содержание Ge , Be , As , Se , Pb , Sn , Cr , V , Ga , Ni , Ti , Mo , Cu , Zr , Co , Sr , Zn , Ag , усл. ед.; 10 — коэффициент разложения гелифицированного вещества.

Рис. 4. Изменение содержаний металлов и показателей состава углей пласта i_1^{1-n} Донецкого бассейна в зависимости от геоморфологических условий древнего торфонакопления.

Условн. обозначения см. рис. 3

Рис. 5. Изменение содержаний металлов и некоторых показателей состава углей пласта k_2^1 Донецкого бассейна в связи с условиями древнего торфонакопления.

1 — известняк; 2 — металлы; 3, 4 — коэффициенты разложения гелифицированного вещества. Остальные условн. обозначения см. рис. 3

Закономерности распределения металлов в связи с геоморфологической структурой обширных областей древнего торфонакопления могут быть выявлены на примере одного из пластов, распространенного и изученного на большей части площади Донецкого бассейна [17]. Палеогеографические реконструкции показывают, что в пределах торфяного ландшафта выделяются следующие геоморфологические зоны: верховая зона, окаймляющая область торфонакопления со стороны суши и представлявшая собой гипсометрически наиболее высокие элементы рельефа торфяного массива, низинная зона, занимавшая большую часть площади (в ее пределах выделяются пониженные участки, к которым приурочена основная сеть внутриболотных водотоков и разделяющие их повышенные участки), и зона морской окраины области торфонакопления, ограниченная с северо-востока береговой линией моря.

В соответствии с геоморфологической структурой концентрация металлов в верховой зоне значительно ниже, чем в низинной, а в пределах последней максимальна на гипсометрически самых низких участках территории. Низинные участки области торфонакопления характеризуются также повышенным содержанием макроэлементов: Fe, Al, Mg, Ca. Периодическое изменение содержания металлов в водах, питающих торфяные массивы, проявляется в неравномерном послойном распределении металлов в разрезах угольных пластов. Частным случаем неравномерного послойного распределения металлов в разрезе может считаться аномально высокое обогащение зон контакта угольных пластов с вмещающими породами, а также зон контакта угольных пачек с породными прослоями внутри пластов.

Исследования, проведенные в Донецком бассейне, показали, что эффект послойного распределения и обогащения контактовых зон является свойством всех минеральных компонентов углей терригенного и аутигенного происхождения. Работы, посвященные сульфидам железа, показали, что их послойное распределение и концентрация в контактовых зонах являются закономерностью. Значение этого факта в том, что перераспределение сульфидов после завершения торфонакопления исключается. Это делает несостоятельными гипотезы, предполагающие возможность вторичного обогащения контактов за счет проникновения металлосодержащих растворов из вмещающих пород.

В низинных торфах обнаружено максимальное содержание всех компонентов минерального состава золы в верхнем торфогенном и нижнем придонном слоях. А. В. Коченов и другие исследователи [22] отметили повышенные содержания урана в нижней части торфяного пласта, уменьшающиеся вверх по разрезу до кларковых значений. Отмечено аналогичное поведение железа. По Ф. Я. Сапрыкину, в ряде случаев увеличивается содержание V, Ti, Cr, Ga в нижних зонах пласта и Cu, Zn, Ni, Co — в верхних. По результатам изучения торфяников Белоруссии верхние и нижние горизонты низинных залежей характеризуются максимумами зольности, степени разложения и степени минерализации. Анало-

гичным образом распределяются Fe, Ti, Mn, Pb, Cu, Ni, Zn, Cr, вследствие удержания элементов в верхнем горизонте растением торфообразователями. В том же направлении действуют повышение эрозии водосборов, а также вынос минерального вещества при разложении растений. В верховых торфах, как правило, содержание перечисленных элементов увеличивается от нижних к верхним горизонтам залежи [19]. В. А. Ковалев и В. А. Генералова, обращая внимание на концентрацию железа в самом нижнем и верхнем горизонтах торфяных залежей, высказывают предположение, что обогащение верхнего горизонта объясняется капиллярным притоком вещества при подсушивании верхней части залежи.

Обогащение нижних зон связано с особенностями водно-минерального питания начальных стадий торфонакопления. Обогащение верхних зон имеет различные причины. Для угольных пластов это всроятнее всего следствие поступления вод повышенной минерализации в период, предшествующий перекрытию торфяника минеральной кровлей. В торфяных пластах верхняя зона — случайный момент в последовательном развитии залежи. Вся нижележащая толща прошла через аналогичную стадию развития. Повышение концентрации металлов в верхней зоне современных торфяников, которое можно считать закономерным явлением, приводит к выводу о постоянном обогащении торфогенного горизонта по сравнению с глубинными частями торфяной залежи. В верховых торфяниках этот процесс или слабо заметен или совсем отсутствует.

Послойное распределение металлов в стратиграфическом разрезе угольных пластов отражает периодическое изменение условий водно-минерального питания торфяных залежей, которое проявляется в усилении или ослаблении степени проточности и (или) изменении концентрации водорастворимых форм элементов. Поступление металлов в торфяник становится максимальным в период перехода от терригенной седиментации к торфонакоплению (контакт с почвой) и от торфонакопления к терригенной седиментации (контакт с кровлей). В применении к редкометальной минерализации контактовых зон подобное объяснение было впервые дано в 1960 г. А. Б. Травиным.

П. П. Тимофеев с соавторами [40], указывая на увеличение концентрации бора от почвы к кровле некоторых угольных пластов Ангара-Чулымского бассейна, связывают это с усилением поступления в торфяник морских вод в период торфонакопления. П. Зубовик и его коллеги (1964 г.) обратили внимание на то, что угольные пласты вблизи зоны размыва характеризуются очень неравномерным и быстро меняющимся распределением элементов в разрезе. Во внутренних частях бассейна торфонакопления распределение элементов более однообразно и выдержано на больших площадях. Авторы полагают, что окраинные зоны торфонакопления были в большей степени подвержены влиянию неоднородностей состава пород, рельефа и характера выветривания в зоне размыва, что определило неоднородность вертикальных профилей

распределения металлов. По мере удаления от зоны размыва эти различия нивелировались и распределение элементов становилось более однородным.

Значение гидрохимической обстановки в концентрации металлов органическим веществом ярко проявляется в особенностях геохимии угольных включений в осадочных породах. Главными факторами, обуславливающими высокие концентрации металлов в угольных включениях, Я. Э. Юдович [45] считает особенности состава органического вещества, более благоприятные, чем в торфяниках, условия рН—Еh и относительно большую удельную поверхность. Преимущества физико-химических параметров среды осадочной толщи не очевидны. С одной стороны, действительно, близкие к нейтральным значениям рН увеличивают устойчивость комплексных соединений металлов с гуминовыми кислотами, но, с другой стороны, снижается возможность формирования катионных форм металлов, в частности, таких характерных для органического вещества, как Ge, U, Mo.

Более высокий, чем в торфе, окислительный потенциал среды осадка должен бы благоприятствовать накоплению металлов во включениях. П. Зубовик, Т. Стадниченко и Н. Шеффи на примере изучения углефицированных древесных фрагментов в породах кровли угольных пластов угленосной формации Северных Великих равнин (США) объясняют повышенное (по сравнению с ближайшими угольными пластами) содержание в них Ge, V, Cr, Ga, Co, Ni, Y, Mo, Be, Ti, Sn, в частности, тем, что эти элементы в условиях осадочного терригенного процесса находятся в состоянии максимального окисления (вышей валентности) и, следовательно, образуют более устойчивые комплексы с органическими лигандами.

Роль большой удельной поверхности включений неоспорима. При сравнении угольных включений разного размера, залегающих в одинаковых условиях, замечено, что концентрация металлов в мелких включениях более высокая. И. В. Рязанов и Я. Э. Юдович (1974 г.), оценивая различия между контактовыми зонами угольных пластов и угольными включениями, замечают, что для включения характерна относительно небольшая масса органического вещества, в то время как ресурс элемента в окружающей среде значителен, вследствие чего сорбционная емкость используется в максимальной степени.

Минералогия и петрография пород, слагающих зону размыва, ее рельеф и характер выветривания определяют массу сносимого в торфяной бассейн минерального вещества, в составе которого находятся водорастворимые формы металлов, способные взаимодействовать с органическим веществом. Влияние зоны размыва проявляется во всех случаях в повышении степени минерализации прилегающих частей торфяного массива и, в меньшей степени, в унаследованности ассоциаций металлов и соотношения их концентраций.

Повышенная аккумуляция некоторых металлов, ассоциация которых зависит от состава пород водосбора, отмечена во многих

торфяных массивах. В. М. Ратынский (1972 г.) указывает, что наиболее высокая концентрация редких металлов в торфяных месторождениях СССР отмечена для района Балтийского кристаллического щита. Средние и максимальные содержания в золе равны (г/т): Ga 23,100; V 30,3000; Co 110,2000; Mo 11,100, Ni 430,6500. Это объясняется тем, что торфяные месторождения расположены в зонах с повышенной Cu, Ni, Co, V минерализацией коренных пород.

Следует заметить, что связь концентраций микроэлементов в торфах с составом пород обрамления торфяных массивов остается еще очень неясной. Е. И. Тараканова (1968 г.) приводит данные по содержанию Be, Ge, Ga, I, Yb, Zr, V, Cr, Ni, Co, Mo, Cu, Pb, Ti в торфяниках, зоны размыва которых сложены разнообразными породами: гранитами, гранодиоритами, габброамфиболитами, песчано-глинистыми отложениями и песками. Содержание многих элементов в торфяниках, зона питания которых сложена песками выше, чем в тех случаях, когда она сложена изверженными породами.

Несоответствие между составом и концентрациями металлов в торфе и породах зоны размыва определяется далеко неодинаковыми возможностями перехода в растворенное состояние и различиями физико-химических условий среды, благоприятных для миграции и накопления в органическом веществе. Важное значение в этой связи имеют и сами условия водно-минерального питания торфяных залежей.

Зависимость распределения и концентрации металлов от характера водно-минерального питания исследовано Е. И. Таракановой. Были изучены три торфяника, два из которых имеют приблизительно одинаковый состав пород в зоне размыва, но в одном случае питание осуществляется преимущественно поверхностными водами (аллювиальными и делювиальными), а во втором — грунтовыми. Соответственно в первом торфянике концентрации микроэлементов (определялись Be, Ge, Ga, Y, Yb, V, Cr, Ni, Co, Mg, Mo, Cu, Pb, Zn, Ag) значительно выше, чем во втором, особенно вблизи зоны размыва и вдоль внутриболотных водотоков. Третий торфяник, удаленный от зоны размыва, сложеной осадочными породами, также обеднен микроэлементами. Заметим, что максимальные концентрации элементов отмечены в высокосолевых торфах.

Сходство содержаний металлов в магматических породах зоны размыва и в зоне углей показал П. Зубовик. Высокие содержания Be в углях Западной Виргинии совпадают с наличием бериллийсодержащих пегматитов в размываемых в период торфонакопления породах. Повышенная галлиеносность углей месторождения Вулчс поле Родопского угольного бассейна согласуется с высоким содержанием Ga в сфалеритах полиметаллических месторождений в зоне размыва (данные Г. Ескенази). Снижение содержаний Be, Ti, Ni, Co, Y, La и других металлов в связи с удалением от источника размыва показано П. Зубовиком на примере Оклахома-Арканзасского бассейна Внутренней угленосной провинции США.

Влияние источника размыва не всегда отчетливо, вследствие того что может быть затушевано действием других более мощных факторов. Например, обобщение материала по трем угленосным провинциям США: Северной Великой равнины, Восточного Внутреннего и Аппалачского показало наиболее низкое содержание меди в Восточном Внутреннем бассейне, несмотря на то что в зоне размыва развита медная минерализация. С другой стороны, угли этого бассейна имеют довольно значительные содержания бериллия, что никак не объясняется составом размываемых пород. В составе ассоциаций металлов в пластах, занимающих разное положение в стратиграфическом разрезе, отражается глубина эрозийного среза зоны размыва, последовательно вскрывающая вначале кислые, а затем основные породы.

Т. Стадниченко (1961 г.) приводит примеры увеличения содержания Ве на участках угольных пластов, прилегающих к зоне размыва (генетическим границам угольных бассейнов). Эти исследователи обращают внимание на то, что угольные пласты одной области с большим источником размыва могут иметь различные содержания этого элемента в связи с изменением положения береговых линий или гидрографической сети в период торфонакопления.

Изменение концентрации металлов в составе угольного вещества в связи с особенностями выветривания в области размыва и изменением форм миграции элементов было изучено Л. Я. Кизишштейном [16] на примере одного из нижнеюрских месторождений Северного Кавказа. Угольные пласты здесь приурочены к нижнеюрской толще, сложенной переслаивающимися аллювиальными и прибрежно-морскими осадками. Особенности фациального состава пород позволяют заключить, что формирование угленосных отложений и торфонакопление происходило на территории обширной древней дельты. В разрезе угленосной толщи породы изменяются от конгломератов и крупнозернистых песчаников, преобладающих в нижней части разреза, до мелко- и среднезернистых песчаников, алевролитов и аргиллитов, развитых преимущественно в верхней части. Причиной этого является ослабление аллювиальных процессов и эрозии на водосборной площади. Изменяющемуся в стратиграфическом разрезе литологическому составу осадков соответствует закономерное изменение петрогенетического и микрокомпонентного состава угольных пластов. Пласты, приуроченные к нижней части разреза, представлены преимущественно фюзенит-гелинит-телинитовыми углями и слагаются крупными обрывками гелифицированных и фюзенизированных тканей; характерно большое содержание минеральных примесей (в основном зерен кварца), обуславливающих высокую зольность угля более 15—20 %. В сложении пластов, расположенных в верхней части разреза угленосной толщи, преобладают гелинит-посттелинитовые угли, состоящие из более или менее разложившихся измельченных паренхимных тканей. Фюзенизированные ткани в их составе практически отсутствуют. Существенно уменьшается содержание минераль-

ного материала (средняя зольность 5—10 %), причем в его составе основную роль играет глинистое вещество.

Описанные различия в петрогенетическом составе пластов являются следствием эволюции общих условий торфонакопления и, в частности, ослабления степени проточности торфяных залежей.

Таким образом, изменения литофациального состава угленосной толщи и заключенных в ней угольных пластов свидетельствуют о постепенном ослаблении подвижности среды осадконакопления. Последнее обстоятельство, ассоциирующее, как известно, с определенными общими ландшафтно-тектоническими изменениями, влечет за собой увеличение относительной роли химического выветривания в общем процессе денудации на водосборной площади.

Спектральным методом в изучении угля была установлена следующая ассоциация химических элементов: Be, B, Se, V, Co, Ni, Zn, Ga, Ge, Sr, Zr, Pb. Результаты распределения элементов во фракциях угольного вещества представлены в табл. 29.

Таблица 29

Среднее содержание металлов во фракциях угольного вещества (усл. ед.)

Фракция угольного вещества	Be	B	Sc	V	Co	Ni	Zn	Ga	Ge	Sr	Zr	Pb
----------------------------------	----	---	----	---	----	----	----	----	----	----	----	----

Нижние пласты

<1,3	14	211	14	87	7	31	30	6	90	58	440	6
>1,6	2	27	0,3	10	2	8	13	3	15	16	18	3

Верхние пласты

<1,3	26	254	4	43	11	50	300	20	134	126	174	13
>1,6	2	72	1	6	3	11	293	3	1	5	21	8

Фракция с удельным весом менее 1,3 состоит практически целиком из гелифицированных веществ компонентов; с удельным весом более 1,6 — примерно на 80 % из минеральных частиц.

Анализ данных табл. 29 показывает увеличение концентрации исследованных элементов (за исключением V, Sc, Zr) в гелифицированном веществе верхних пластов угленосной толщи (фракция <1,3). Это свидетельствует о соответствующем возрастании доли соединений, переносимых в химически активном состоянии, что в конечном счете определяется характером выветривания пород в зоне размыва. В содержании элементов, связанных с терригенной минеральной частью угольного вещества (фракция >1,6), не

наблюдается определенной зависимости, вероятно, вследствие их сложного распределения в минералогических и гранулометрических компонентах взвесей.

Особое положение с точки зрения условий водно-минерального питания занимают прибрежно-морские торфяники. К обычному источнику минерального вещества — континентальной зоне размыва в этом случае добавляется другой источник — морские воды, приходящие в контакт с торфом при приливах, ветровых нагонах.

Изучение прибрежно-морских торфяников показывает, что в составе торфа по направлению к морю наблюдается тенденция к росту содержания урана, алюминия, титана, магния, натрия и кальция.

Д. Свайн (1967 г.) отмечает повышение содержания Ga, Co, Ni, Pb в угольных пластах, формировавшихся в прибрежно-морских условиях. Элементом, признанным индикатором морского влияния, является бор. Его содержание в морской воде составляет $4,6 \cdot 10^{-4} \%$, в речной $2,0 \cdot 10^{-5} \%$. Имеются многочисленные попытки использовать бор для разделения морских и континентальных глинистых осадков.

Связь распределения бора с палеогеографической обстановкой древнего торфонакопления на примере юрских углей Ангаро-Чулымского бассейна исследована П. П. Тимофеевым [40]. Было установлено, что закономерное увеличение содержания бора в углях связано с изменением палеогеографической обстановки торфонакопления от озерно-болотной к прибрежно-морской. Таким образом, морская вода является основным источником повышенного накопления В в угле.

В Донецком бассейне отмечено региональное повышение содержания Са в углях с ростом влияния моря на каменноугольные торфяники [17].

Перейдем к оценке влияния физико-химических условий среды торфонакопления на концентрирование металлов.

Показано, что осаждение комплексных соединений металлов с гуминовыми кислотами происходит в определенном для каждого металла интервале значений pH, ниже и выше которого растворимость комплексов увеличивается и вся большая часть металла остается в растворе. Так, по данным Г. П. Бондаренко (1978 г.), максимум осаждения свинца в форме гумата наблюдается при pH около 4, в нейтральной среде в растворенном состоянии находится до 9 % свинца. Наиболее благоприятные условия для осаждения Fe, Mn, Ni, Cu, Zn, Mo, Ga соответствуют диапазону pH от 3 до 6. Максимальное осаждение U в составе гуматов происходит при pH около 5. При увеличении и уменьшении pH гуматы урана устойчивы в растворе и в осадок обычно не переходят [25].

М. Шнитцер и С. Скиппер на основании экспериментов с почвенными фульвокислотами установили, что число молекул фульвокислоты, связываемое в комплексе одним ионом металла, зависит

от типа иона металла и уровня pH (табл. 30). В целом (за исключением Ni) отношение фульвокислота — металл увеличивается с ростом pH. Иными словами, с ростом pH в фульвокислотной фракции почв может накапливаться все меньшее количество металлов. Число молекул фульвокислоты, комплексируемых одним

Таблица 30

Число молекул фульвокислоты, связанное в комплексе с одним ионом металла.
По М. Шнитцеру и С. Скиннеру (1967 г.)

Металл	pH	
	3,5	5,0
Pb ²⁺	0,75	1,50
Ni ²⁺	1,00	1,00
Mn ²⁺	0,55	1,10
Co ²⁺	0,70	1,00
Ca ²⁺	0,83	0,90
Mg ²⁺	0,53	0,79

ионом цинка при увеличении pH от 5,5 до 7,0 увеличивается в четыре раза. Молярные отношения фульвокислоты к Mn²⁺, Zn²⁺, Cu²⁺, Ni²⁺, Fe³⁺, Al³⁺ при pH 3—5 равно 1. С увеличением pH это отношение имеет тенденцию к росту до 2 [52].

Роль окислительно-восстановительного потенциала, по-видимому, проявляется главным образом в изменении форм валентности металлов. Взаимодействие металлов с функциональными группами гуминовых кислот возможно только в случае, когда они находятся в форме положительно заряженных ионов или мицелл. В опытах на буром угле С. Ф. Випокуровым и Э. Г. Васильевой (1973 г.) было установлено отсутствие поглощения U и Mo из раствора в связи с тем, что последние находились в анионной уранилкарбонатной и молибдатной формах.

Некоторые микроэлементы, например V, мигрирующие только в хорошо растворимой анионной форме VO₃⁻, восстанавливаются в среде, обогащенной ОВ, до катионов VO₂⁺, а затем взаимодействуют с гуминовыми кислотами.

Факт значительного обогащения ураном ОВ торфа трактуется его сорбцией и процессами восстановления. Считается, что процессу концентрации способствует восстановленная слабокислая или нейтральная среда. Большинство природных ОВ обладают способностью концентрировать только положительно заряженные ионы U, что связывает масштаб концентрации с формой его нахождения в торфяных водах. Можно думать, что в общем случае более восстановительная среда благоприятствует взаимодействию металлов с органическим веществом.

КОНЦЕНТРАЦИЯ МЕТАЛЛОВ В ГОРЮЧИХ СЛАНЦАХ

Горючие сланцы — твердые горючие ископаемые. Это осадочная порода, обладающая способностью гореть или накаливаться в пламени спички, издавая резкий запах жженной резины. Минеральная часть сланцев (обычно более 60 %) состоит из кальцита, доломита, гидрослюда, монтмориллонита, каолинита, полевых шпатов, кварца, пирита и др. Органическая составляющая — кероген (15—40 %, редко 40—70 %) представляет собой биологически и геохимически преобразованное остаточное органическое вещество. По соотношению исходного материнского вещества — низших водорослей и высших растений — выделяются две группы горючих сланцев: сапропелитовая и гумито-сапропелитовая. Кероген горючих сланцев сапропелитовой группы характеризуется более высоким содержанием водорода (8,5—11 %), низким содержанием гуминовых кислот (0,5 %) и более высокой теплотой сгорания. Генетически горючие сланцы могут быть морскими, лагунными и озерными образованиями. В сланцах обнаружено большое число элементов металлов, иногда образующих по сравнению с земной корой значительные концентрации содержания. Несмотря на интенсивное изучение состава горючих сланцев, некоторые вопросы, связанные с концентрацией металлов, остаются не выясненными.

Распределение металлов в горючих сланцах

Геологически сланцы приурочены как к платформенным, так и геосинклинальным областям широкого стратиграфического диапазона: от докембрия до эоцена.

Результаты определений элементов металлов в горючих сланцах, а также рассчитанные коэффициенты концентраций металлов в этих сланцах приводятся в табл. 31—34.

Анализ табл. 31 позволяет сделать вывод о значительных колебаниях содержаний элементов металлов различных месторождений горючих сланцев. По сравнению с содержанием ряда этих элементов в земной коре наблюдается устойчивое накопление. В последовательности убывания коэффициентов концентрации это прежде всего Re, Mo, Sc, Te, V, Ni, Ag, Cu, Cd, Bi, Tl, Pb, Zn. Однако степень накопления, набор элементов и, наконец, последовательность их в этом наборе у сланцев отдельных месторождений различны (табл. 32, 33). Отличаются также и их минеральная и органические составляющие. Поэтому следует остановиться на характеристике элементов при таком подходе: характеристика керогена горючих сланцев — элементы.

Наиболее полно изучены горючие сланцы сузакской свиты нижнего эоцена Средней Азии. Это тонкослоистые, плотные, ко-

ричного цвета легкие породы с высоким содержанием $C_{орг}$, значительная часть которого представлена битуминозными веществами (15—20 % на сланец). Количество гуминовых кислот незначительно и составляет лишь 0,1 %. Кероген горючих сланцев представляет тонкую смесь битуминозного органического вещества и карбонатно-глинистого цемента; карбонатный материал обычно преобладает (достигает 60 %). Характерно присутствие полиморфных включений пирита глобулярного, мелко- и среднезернистого, а также халькопирита. В сланцах обнаружено 22 элемента, большинство из которых отличались высокими коэффициентами концентраций относительно содержания в земной коре. В порядке убывания коэффициентов концентрации — это Re, Mo, Se, Cd, Tl, V, Sb, Ag, Ni, а также Cs, Cr, Cu, Sn, Ge, Zn, Pb, Ga. Однако в пределах различных горизонтов сланцев элементы распределены весьма неравномерно, но чем выше коэффициент концентрации, тем больше разброс значений содержания этих элементов. Так, для Re, Mo и Ag коэффициент вариации достигает 200, тогда как для Sn, Ge, Zn, Pb и Co — не выше 60. В то же время в вертикальном пересечении пластов распределение элементов довольно равномерное, но зависящее от содержания битумоидов. Не ясна форма нахождения элементов в сланцах, но роль ОВ в фиксации очевидна. Так, в пограничных подстилающих и перекрывающих вмещающих породах вместе с уменьшением битумоидов (и ОВ) наблюдается резкое уменьшение содержаний Re, Se, Mo, V, Ni и др. А минеральная составляющая пород остается прежней.

В результате рассчитанной парной корреляции 20 элементов выявлены следующие устойчивые ассоциации элементов. Первая — Re, Mo, V, Ni — органофильная ассоциация. Опыты показали, что с удалением минеральной части концентрация их возрастала, а тесная корреляционная связь Re с Mo, а V с Ni позволила отнести их к единой ассоциации. Вторая — Cu, Ag, Cd, Se, Bi — халькофильная ассоциация. Эти элементы образуют самостоятельные минеральные формы или примесь в них (например, Se в минералах содержится больше, чем в сланцах). И, наконец, Pb отнесен к третьей ассоциации, так как присутствует только в виде минералов, и содержание его обратно распределению элементов первой ассоциации и частично второй.

Болтышское месторождение горючих сланцев также относится к палеогеновой сланцевосной формации. Однако, в отличие от сланцев Средней Азии, оно приурочено к глубокой (до 500—600 м) впадине в докембрийских кристаллических породах Украинского кристаллического массива. По литологическому составу, текстурно-структурным особенностям и степени обогащения органическим веществом сланцевосные отложения Болтышской впадины расчленены на несколько горизонтов. Минеральная часть сланцев в основном глинистая. Примесь карбонатного материала не превышает 5—6 %. Органическая составляющая часть сланцев представлена структурными и бесструктурными микрокомпонентами: коллоальгинитом, таломальгинитом, витринитом и миксти-

Содержание элементов в горючих

Район	Характеристика Тип сланца	Возраст	Кол-во, проб	Содержание								
				Re	Cu	Ag	Pb	Zn	Mo	V	Cr	Sn
Средняя Азия	I	P ₂ ⁺	3	1,2	200	1,3	27	160	1500	2800	190	5
	3,2				16	33	190	1100	2900	210	6	
	II		9	0,4	120	0,8	35	94	230	230	140	5
				1,58	230	1,2	45	230	2100	2100	190	7
	III		7	0,24	70	0,5	33	180	310	390	120	5
				0,80	2,90	1,8	76	700	1300	2000	190	8
Казахстан	IV	P ⁺	6	1,5	150	11	22	150	240	4200	290	8,4
				4,33	320	12	27	500	270	5800	390	10,5
Поволжье	Горючие сланцы	J	3	0,04	76	0,2	4,3	190	8	100	49	4
0,15				240	0,7	94	480	29	410	210	8	
Коми АССР			15	0,074	10	0,7	28	120	100	100	34	3
				0,310	270	8,0	90	350	580	1000	190	12,5
	Доманиковые сланцы	D	4	0,05	44	0,2	7	30	9	269	6	3
				0,15	210	1,0	17	130	45	2600	38	8,4
Карпаты	Горючие сланцы	P ⁺	6	0,04	76	0,2	43	190	8	100	49	4
				0,15	270	0,7	94	480	29	410	210	8
Прибалтика	Кукерситы	O	2	0,05	18	0,64	17	72	5	37	36	6,9
				50	1,0	45	78				11,0	
Урал	Богхеды		2	0,05	10	0,38	4	30	1	3	5	3
				13			40	15	95	36	5,7	
Украина Болтышское месторожд.	Горючие сланцы	P	7	—	40	—	30	40	1	40	50	10
				80		50	80	1,5	60	80		

сланцах различных районов

(от/до), г/т													Содержание в пробе, %		
Co	Ni	Bi	Se	Te	Ge	Tl	Ga	Cd	Sb	Li	Rb	Cs	Сорг. %	Витум А	Гуминовые кислоты
24	1000	0,16	52	2,5	2,5	32	31	96	10,5	25	60	30	30	0,8	0,02
36	1300	1,0	80	4	3,1	38	38	110	12,0	35	100				
13	200	1,2	17	2,0	4,2	8	30	45	—	26	50	30	30	—	—
47	760	2,8	75	2,5	6,4	32	50	96		40	140				
13	300	—1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
20	560	3													
16	580	1,0	6,6	2,5	2	1,6	15	115	9	13	50	30	—	—	—
17	660	1,5	56,0	3,0		14,0		260	15	20	70				
8	46	3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
34	190														
15	170	0,026	8	—	2	3,5	15	10	7	16	50	30	30	—	—
26	610	1,25	13		2,1	9,0	27	47		18	60				
3	45	1,1	0,1	—	0,2	—	15	4	—	12	50	30	8	—	—
4	90							27							
9	46	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	11	—	—
34	190														
5	23	1,25	—	—	—	—	15	—	—	—	—	—	40	—	—
3	5	—	—	—	35	—	15	—	—	—	—	—	—	—	—
	36														
6	8	—	—	—	10	—	15	—	—	—	—	—	22	0,5	0,34
10	30						20								

Район	Характеристика Тип сланца	Возраст	Колич. проб	Содержание									
				Re	Cu	Ag	Pb	Zn	Mo	V	Cr	Sn	
Ново-Дмитровское месторожд.	Горючие сланцы	Р	4	—	30	—	3	30	3	70	100	—	
					60		20	50		200	150		
Восточный Казахстан		Р—Т	10	—	100	—	3	30	1	80	70	—	
					300		10	70		150	100		
Поволжье Северный Кавказ	Горючие сланцы	J	5	—	80	1	10	30	4	80	100	—	
					150		30	150		150	200		
			4	—	70	1	20	50	2	300	80	—	
					800		50	300		500	300		

нитом. Количество и набор этих компонентов различны в разных горизонтах и варьируют пространственно. Весьма вероятно, что этим объясняется и распределение элементов в различных горизонтах, что видно из табл. 34, составленной с учетом материалов Ю. К. Буркова и В. И. Конивца.

В сланцах Болтышского месторождения, как и в сланцах из Средней Азии, наблюдается накапливание редких в земной коре металлов: Be, Se, Yb, Ge. Концентрация ассоциации органophilных элементов обусловлена, вероятно, лишь средой в бассейне сланцеобразования. Если учесть характер органического вещества сланцев, его компонентный состав, относимый А. И. Гинзбург к гумо-сапросорбомикстинито-таломо-альгитовому типу, то концентрация Ge окажется оправданной и, безусловно, обусловленной этим ОВ.

Характер распределения элементов в горючих сланцах Киндерлыкского месторождения (Восточный Казахстан) отличается большим своеобразием (см. табл. 31, 33). Месторождение приурочено к пермо-триасовым отложениям, в которых широко развиты рудопроявления Cu, Fe, Mo, а также имеются термальные воды с высоким содержанием радона.

Микроскопические исследования, выполненные А. А. Гонцовым и Г. К. Хрустальной, показали, что горючие сланцы различных пластов характеризуются однообразием всех компонентов керо-

(от/до), г/т													Содержание в пробе, %		
Co	Ni	Bi	Se	Te	Ge	Tl	Ga	Cd	Sb	Li	Rb	Cs	C _{орг} , %	Битум. А	Гуминовые кислоты
3 15	40 100	—	—	—	—	—	3 10	—	—	—	—	—	23	0,7	0,99
6 20	10 50	—	—	—	—	—	6 15	—	—	—	—	—	16	0,7	—
10 20	100 150	—	—	—	—	—	5 10	—	—	—	—	—	17	0,3	0,43
10 50	70 100	—	—	—	—	—	5 6	—	—	—	—	—	14	0,4	0,16

гена, а также идентичностью состава сланцеобразующего минерального вещества, и лишь вариации в их содержании вносят разнообразие в состав (кутинит, витринит, фюзенит).

По типу керогенообразующего микрокомпонента горючие сланцы относятся к коллоальгинитовым и микстинитовым. Общее содержание C_{орг} 16 %, однако битумоида до 0,7 %. Установлено накопление Mn, V, Cr, Ti, Sn, Sr и особенно Mo и Yb (коэффициент концентрации относительно содержания в земной коре составляет 15).

Верхнеюрские сланценовые отложения протягиваются через всю восточную часть Русской платформы. Каширское месторождение — одно из известнейших в этой провинции. Основная масса сланцев, по характеристике Г. В. Явхута, сложена органическим веществом светло-желтого цвета, с единичными желто-бурыми и бурыми пленками, ориентированными параллельно наслоению. Минеральная часть представлена гидрослюдистыми минералами, слюдой, кварцем и глауконитом. Пирит равномерно распределен в виде мельчайших зерен. Содержание C_{орг} достигает 17 %; выход битумоида ниже, чем в Киндерлыкском месторождении.

Кероген горючих сланцев состоит в основном из коллоальгинита (более 50 %) и сорбомикстинита с примесью витринита. По классификации А. И. Гинзбург, горючие сланцы могут быть отнесены к классу сапропелито-гумитов. Набор концентрирующихся

Коэффициенты концентраций элементов относительно содержания
в земной коре

Элемент	Месторождения				
	Болтышское	Киндерлыкское	Кашпирское	Ново-Дмит- ровское	Туапсинское
Mn	0,5	2,0	0,2	0,6	0,2
Ni	0,2	0,66	2,5	1,6	1,7
Co	0,7	0,8	1,0	0,8	2,2
Ti	1,1	1,3	1,2	1,1	1,1
V	0,7	1,6	1,1	1,35	3,5
Cr	0,8	1,2	2,2	1,7	3,2
Mo	1,5	15,0	10,0	3,0	5,0
Zr	0,6	0,9	0,5	1,1	0,6
Cu	1,8	0,7	0,3	0,2	1,5
Pb	3,0	0,6	2,0	1,3	2,0
Zn	0,8	0,9	0,2	0,08	0,3
Sn	4,0	4,0	—	—	—
Be	2,0	0,2	1,3	2,7	0,8
Sr	1,2	2,0	1,5	1,1	1,3
Y	0,4	0,66	0,66	3,0	0,66
Yb	18,5	15,0	9,0	18,0	9,0
Se	1,0	3,0	0,8	0,8	0,7
Ba	0,95	0,9	1,2	4,0	3,0
Ga	1,1	0,9	0,5	0,5	0,3
P	4,0	8,0	11,0	5,0	—

Таблица 34

Среднее содержание элементов в горючих сланцах Болтышского месторождения,
вес. %

Элемент	Горизонт				Коэффициент концентрации
	I	II	III	IV	
Ba	0,012	0,015	0,012	0,012	0,95
Be	0,0001	0,0001	0,00015	0,0002	2,0
Se	—	—	0,001	0,001	200,0
Ti	0,05	0,05	0,08	0,05	1,1
Ge	0,0001	—	—	—	2,2
Cr	0,001	0,001	0,001	0,001	0,75
P	0,0015	0,001	0,0012	0,0012	2,1
Mn	0,013	0,03	0,04	0,01	0,5
Ga	0,002	0,0015	0,0025	0,0027	1,4
V	0,001	0,001	0,0015	0,0012	0,7
Mo	—	—	0,0001	0,0006	1,5
Cu	0,0006	0,0005	0,0012	0,0008	1,8
Yb	0,0003	0,0003	0,0003	0,00035	18,3
Zn	0,01	0,01	0,01	0,01	1,0
Ni	0,001	0,001	0,001	0,001	0,2
Co	—	—	0,001	—	0,65
Sr	0,01	0,015	0,02	0,015	1,2

элементов включает Ni, Mo, Pb, Be, Yb, V и Ba. В то же время Mn, Cu, Zn присутствуют в меньших количествах, чем в сузакских или болтышских сланцах.

Кероген горючих сланцев Ново-Дмитровского месторождения относится к классу сапропелитов. В составе его компонентов преобладают гумо-сапросорбонистинит и до 20 % таломоальгинит, а на долю витринита приходится не более нескольких процентов. Благодаря такому составу органического вещества здесь велико содержание битумоидов (0,7 %), а также гуминовых кислот (0,39 %), т. е. в условиях катагенеза происходило новообразование битумоидов из дисперсно-рассеянного гумусового вещества сланцев. Содержание $C_{орг}$ составляет 23 %. Среди 25 элементов, установленных в этих сланцах, наиболее высокие значения концентраций характерны для Ni, V, Cr, Mo, Pb, Be, Y, Ba, Yb (см. табл. 33), т. е. в основном концентрируются те же элементы, что и в сланцах Болтышского месторождения (см. табл. 34).

Горючие сланцы Туапсинского месторождения характеризуются наиболее низкими значениями $C_{орг}$ 14 %, битумоидов 0,4 % и гуминовых кислот 0,16 %. Кероген сланцев сложен в основном также гумо-сапросорбонистинитом, а альгинита и коллоальгинита еще меньше. Несмотря на пониженное содержание битумоидов, они отличаются большой подвижностью и обогащены углеводородами. Так, коэффициент концентрации C_o достигает 2,2, Cu 1,5, а количество Y и Mo — уменьшается (см. табл. 33).

Изучение распределения редких элементов в горючих сланцах Ухты, Поволжья, Карпат, Украины и Казахстана, а также в богхедах Сибири, кукерситах Прибалтики и в черных сланцах («полу-горючих») Северного Кавказа приводилось Е. М. Поплавко и др. [32]. Керогенообразующее вещество сланцев подразделяется на два типа. Первый, коллоальгинитовый тип, характерный для горючих сланцев Поволжья и Коми АССР, доманиковых сланцев района Ухты и олигоценовых сланцев Карпат, отличается бесструктурной гомогенной хлопьевидной массой, не обнаруживающей в шлифах форменных элементов. Второй, таломоальгинитовый тип, характерный для кукерситов Прибалтики и сапропелевых углей (богхедов и кеннелей), отличается обилием хорошо сохранившихся органических структур и остатков водорослей.

Горючие сланцы первого типа часто переслаиваются с битуминозными глинами и известняками, что указывает на их генетическую близость с нефтями. Как видно на примере Болтышского, Кашпирского, Ново-Дмитровского и других месторождений горючих сланцев, содержание элементов металлов заметно варьирует. Колебания содержаний отмечаются и для горючих сланцев не столь отдаленных месторождений, а и в разрезе одного и того же месторождения, как, например, Болтышского, Среднеазнатского (сузакские сланцы).

Элементный состав горючих сланцев свидетельствует и о том, что в них концентрируются те же элементы, что и в кукерситах, богхедах и сапропелитах (см. табл. 31 и 32). Однако в последних

коэффициенты концентраций элементов ниже их содержаний в земной коре. При этом в начале ряда находятся наиболее редкие элементы земной коры, а в конце — наиболее распространенные. Среди элементов выделяются две большие группы, характеризующиеся геохимическим родством.

Первая группа — это элементы, тяготеющие к хлору и образующие с ним комплексы: Bi, Cd, Te, Ag, Tl, Cu, Pd (константы устойчивости не ниже 2). Это обуславливает возможность их совместной миграции в растворах, обогащенных хлором. Такими растворами могут являться воды нефтяных месторождений, в которых содержание меди и свинца в 1000 раз выше, чем в водах океанов.

Вторая группа — органофильные элементы: Re, Ni, V, Mo, Se, коэффициенты концентрации которых в нефтях составляют соответственно 100; 10; 10; 10; 1,0.

Сходство исходного состава органического вещества нефтей и горючих сланцев, а также набора элементов-примесей служит критерием органофильности, хотя возможность биологического фактора в их концентрации весьма ограничена. Присутствие в горючих сланцах этих элементов, вероятно, обусловлено физико-химическими процессами на стадиях диагенеза и катагенеза пород и органического вещества.

В сланцах, богатых органическим веществом битуминозного типа и содержащих $C_{орг}$ от 2 до 8 % и относимых к разряду полугорючих («черные сланцы»), также концентрируются элементы, характерные для «обычных» горючих сланцев. В черных сланцах установлены: Mo, Ag, Sr, Zn, B, V, Cr, Pb, Ni, Cu, Ca, Sc, Y, La, Co, Ti, Ba, Ga, Al, K, Zr, Fe, Mn, Mg, Be, Na. Среди этих элементов встречаются те, которые находятся в нефтях и в водах нефтяных месторождений (Mo, V, Ni). Это, конечно, еще не доказывает органофильность этих элементов в «черных сланцах» или же в горючих сланцах, однако уместно отметить эксперимент, поставленный Е. М. Поплавко [32]. Были исследованы формы связи Re, образующего чрезвычайно высокие концентрации в ОВ сланцев (см. табл. 32). При анализе сланцев наблюдался переход Re вместе с ОВ в раствор, а с удалением минеральных компонентов в концентрате ОВ его количество резко возрастало, т. е. очевидна ассоциативность Re и щелочно-растворимого органического вещества (гуминов).

Металлы в горючих сланцах как показатели обстановки их образования

Известно, что породы, формирующиеся в аридных климатических зонах или в пределах регионов с резким расчленением рельефа, обладают двумя геохимическими ассоциациями элементов. Первая ассоциация включает элементы, концентрация которых повышается в ряду гранитонды — базиты: Ti, Mn, Cr, Ni, Cu и др. Вторая ассоциация — это элементы, концентрация которых сни-

жается в этом ряду: Zr, Be, Ba, Pb, Sr и др. В результате химического выветривания, обусловленного гумидной обстановкой и пологим рельефом области питания, в континентальных осадочных толщах формируются ассоциации элементов, отражающих следующий усредненный ряд их геохимической подвижности (от слабоподвижных элементов к более подвижным): Ti, Zr, Ga, Be, Cr, V, Ni, Pb, Cu, Mn, Ba, Sr.

В результате обработки данных спектрального количественного анализа на ЭВМ Ю. К. Бурков и В. И. Конивец получили следую-

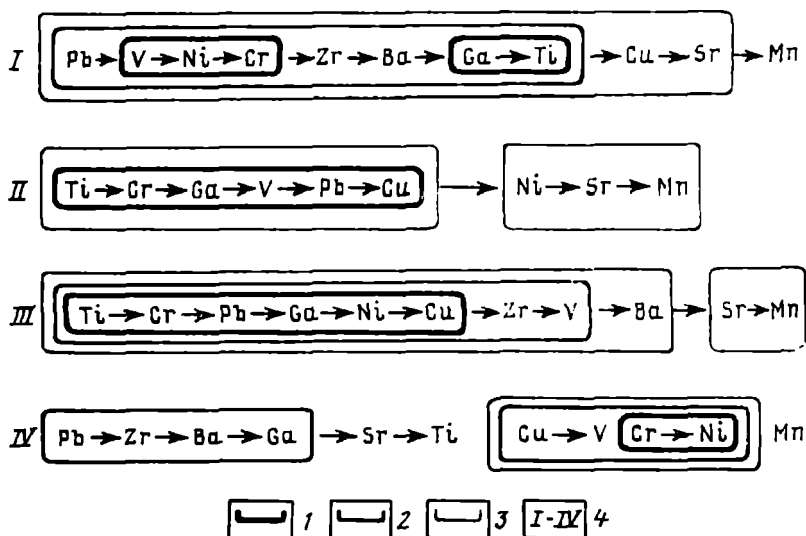


Рис. 6. Характеристика рядов подвижности и ассоциаций химических элементов сланцевосных горизонтов Большой впадины.

1 — элементы, связанные промежуточными корреляциями второго четвертого порядков; 2 — элементы, связанные промежуточными корреляциями пятого — шестого порядков; 3 — элементы, наиболее слабо связанные седьмого — восьмого порядков; 4 — I—IV — сланцевосные горизонты

щие характеристики рядов подвижности и ассоциаций элементов для I—IV горизонтов Болтышского месторождения (рис. 6). Химические элементы в геохимических ассоциациях расположены слева направо в последовательности, отвечающей возрастанию их геохимической подвижности. Элементы, разделяемые наиболее высокими отрицательными корреляциями, размещены в крайних частях формул.

По составу геохимической формулы IV горизонт горючих сланцев практически не отличался от эталона, отвечающего условиям резкого преобладания процессов физического выветривания пород области питания. Здесь в одной группе находятся Mn, Ni, Cr, V, Cu. В III горизонте наибольшей подвижностью отличаются Sr и Mn. Cr, Pb, Ga, Ni и Cu относятся к другой, малоподвижной

ассоциации, но характеризуются тесными корреляционными связями. Во II горизонте выделяются почти аналогичные ассоциации элементов, однако среди высокоподвижных элементов вместе со Sr и Mn появляется Ni. При сравнении рядов химических элементов I и II очевидно следующее различие. В пределах горизонтов I и II Ni и Sr оказываются в другой ассоциации, характеризующейся невысокими коэффициентами миграции; существенно перестраивается характер распределения элементов в пределах этой ассоциации и т. д.

Таким образом, проанализировав эти ряды, Ю. К. Бурков и В. И. Конивец выделили на Болтышском месторождении три геохимических ассоциации: нижнюю (соответствующую IV горизонту), среднюю, соответствующую III и II горизонтам и верхнюю, соответствующую I горизонту. Сопоставление этих ассоциаций с эталонами позволило сделать вывод о том, что в начальный период сланценакопления в области существовал аридный климат с преобладанием процессов физического выветривания. В период формирования горизонтов III и II стали преобладать процессы химического выветривания в условиях влажного жаркого климата и плоского рельефа. Накопление органического вещества сланцев происходило в пресноводном бассейне (Ba и Sr характеризуются близкими параметрами высокой подвижности).

Образование верхнего горизонта (I горизонт сланцев) происходило в близких условиях выветривания, что и проявляется в сходстве геохимических рядов горизонтов IV и II. В первом случае заметна низкая подвижность Ba, свидетельствующая о засолении вод бассейна седиментации. Во втором случае отчетливо видна подвижность Sr и Mn, характерная для процессов химического выветривания.

Оценка среды сланценакопления по распределению в сланцах элементов-примесей хорошо согласуется с геологическими наблюдениями, с особенностями литологического состава пород, их фациальной принадлежностью. Анализ данных позволил сделать вывод, что вначале сланцеобразование происходило в условиях лагун и расчлененного рельефа, затем процессы денудации усиливаются, климат становится влажным. В более позднюю эпоху климат резко меняется и приближается к аридному.

Глава VI.

КОНЦЕНТРАЦИЯ МЕТАЛЛОВ В НЕФТЯХ

Характер распределения микроэлементов в нефтях

Изучение состава нефтяных зол уже в конце XIX века привело к открытию в них металлов.

Наиболее интенсивное изучение содержания металлов в нефтях, битумах и рассеянном ОВ началось в 50-е годы в связи с раз-

витием представлений о происхождении, миграции и генезисе нефти.

В золах всех нефтей обнаруживаются металлы в том или ином количестве. Содержание золы в различных образцах сильно колеблется — от 0,001 до 0,05 % (табл. 35). Комплекс элементов в

Таблица 35

Содержание золы в нефтях, вес. %

Регион	Возраст	Количество образцов	Пределы колебаний	Среднее содержание	Источник
Волго-Уральская область	D	9	0,006—0,064	0,027	Л. А. Гуляева (1952 г.)
		3	0,003—0,030	0,008	С. М. Катченков (1955 г.)
	C	7	0,006—0,073	0,025	Л. А. Гуляева (1952 г.)
		1	—	0,100	С. М. Катченков (1955 г.)
	P	1	—	0,055	Тот же
Эмба	Mz	2	0,002—0,013	0,008	А. П. Виноградов (1936 г.)
Грозненский	Kz	12	0,001—0,099	0,011	С. М. Катченков (1955 г.)
Туркмения		92	0,001—0,050	0,015	Тот же
Азербайджан		39	0,002—0,087	0,021	Д. И. Зульфугарлы (1950 г.)
		15	0,007—0,550	0,130	А. Ф. Добрянский (1948 г.)

золе нефтей различных регионов имеет довольно близкий состав: в них преимущественно представлены элементы семейства железа — Fe, Mn, Cr, Ni, V, Ti, наряду с обычными породообразующими элементами — Al, Ca, Mg, Si и др.; в меньших количествах находятся Sr, Ba, Zn, Pb, Sn и др. В целом более 40 элементов обнаружены в нефтях, из них постоянно входят в состав золы 25—26. В табл. 36 приведены данные о среднем содержании металлов в нефтях различного возраста нефтеносных бассейнов СССР.

Сопоставление средних концентраций металлов в нефтях с их кларковыми содержаниями в литосфере показывает, что только V и Ni присутствуют в количествах, значительно превышающих их кларки в земной коре. Cr, Co, Cu, Zn и Pb содержатся приблизительно в таких же средних количествах, как и в литосфере. Остальные обнаруживаемые элементы обычно бывают в меньших количествах, чем их кларковые содержания в земной коре. Диа-

граммы рис. 7, 8, 9 иллюстрируют распространение и относительную концентрацию химических элементов в нефтях.

С. А. Пунаковой (1974 г.) были даны содержания металлов в нефтях различного возраста на территории СССР. Как показывают

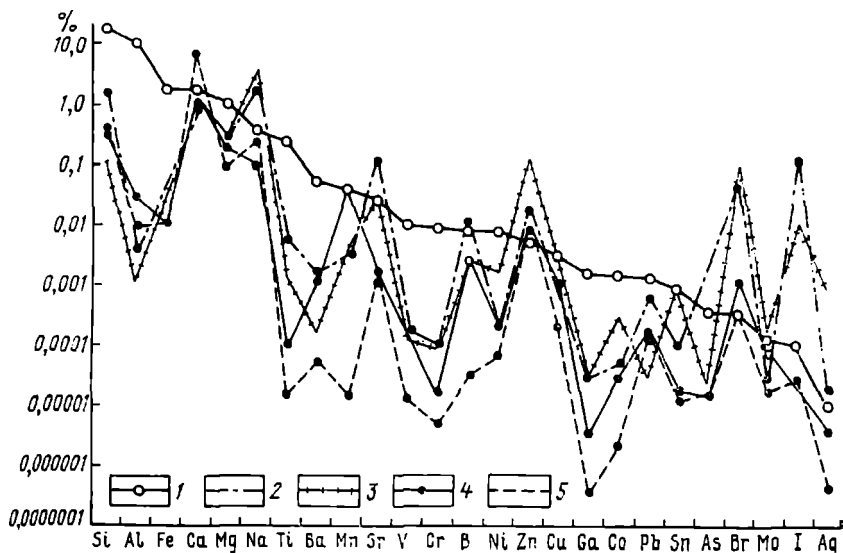


Рис. 7. Среднее содержание элементов в глинах и организмах, % на сухой вес.

1 — в глинах (по А. П. Виноградову, 1962 г.); 2 — в морских растениях; 3 — в морских животных; 4 — в наземных растениях; 5 — в наземных животных (по Бонену, 1966 г.)

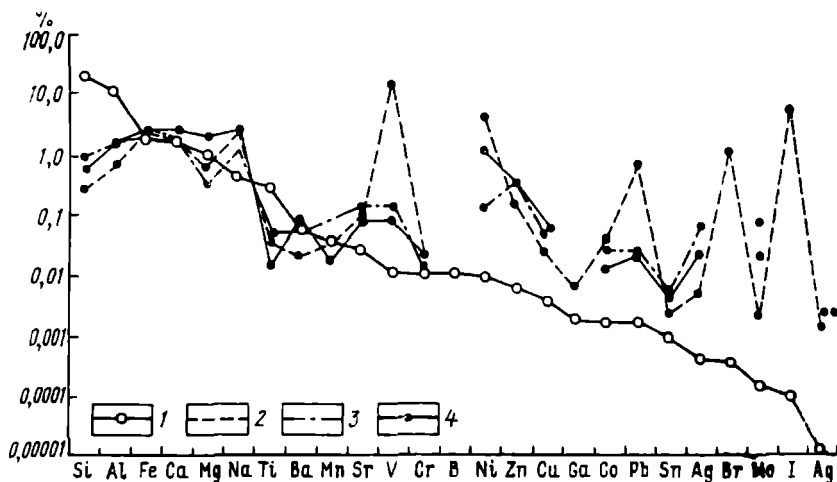


Рис. 8. Среднее содержание элементов в глинах и золе нефтей в СССР.

1 — в глинах; 2 — в золе нефтей PZ медианы; 3 — золе нефтей MZ «главного интервала»; 4 — золе нефтей KZ концентраций

Среднее содержание металлов в золе нефтей.

Регион	Возраст	Количество анализов		Содержа			
		спектральный	химический	Al	Na	K	Mg
Волго-Уральская область	D	8	19	4,40	0,10	—	1,10
	C	1	16	7,30	Сл.	—	0,70
	P	6	7	+	1,00	+	0,90
Эмба	MZ	33	—	+	3,00	+	1,50
Северо-Восточный Кавказ		17	—	+	3,00	+	0,70
Фергана		10	—	+	3,00	+	2,00
Азербайджан		—	38	+	—	—	—
Туркмения		92	—	+	3,00	—	1,50

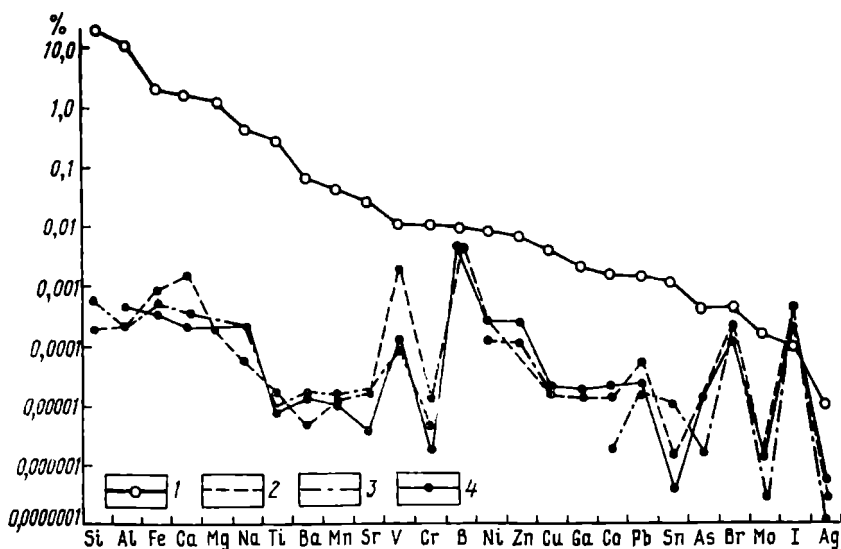


Рис. 9. Среднее содержание элементов в глинах и золе нефтей различного возраста США.
Несл. обозначения см. рис. 8

По С. А. Пунановой (1974 г.)

иные металлов, % на золу

Ca	Sr	Ba	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Co
14,80	0,04	0,02	He обн.	17,60	0,02	0,02	2,40	5,90	0,43	—
11,20	0,05	0,02	0,01	17,00	0,02	0,04	5,00	7,70	0,48	—
3,00	0,05	0,04	Сл.	30,00	0,01	0,01	3,00	7,20	0,41	—
3,00	0,20	0,01	0,001	0,10	0,01	0,02	5,00	0,30	0,05	—
3,00	0,07	0,05	0,015	0,50	0,03	0,06	5,0	0,63	0,36	0,01
3,00	0,30	0,03	0,01	0,25	0,01	0,05	5,0	0,30	0,05	—
—	—	—	—	0,08	0,01	0,14	—	0,06	0,05	0,02
3,00	0,40	0,30	0,03	0,25	0,04	0,08	5,0	0,57	0,08	0,10

данные табл. 37, концентрация элементов изменяется в широких пределах 10^{-2} — 10^{-7} %. В палеозойских нефтях отмечается очень высокое содержание V, а в мезозойских и третичных нефтях оно заметно уменьшается. Концентрации Fe, Al, Mg, Ni и целого ряда более редких металлов, как правило, не обнаруживают четкой зависимости от возраста нефтей. Расчет коэффициентов концентрации металлов в золах нефтей по отношению к литосфере также показывает, что V и Ni накапливаются в нефтях, особенно в палеозойских. Усредненные коэффициенты концентрации для ряда металлов приведены в табл. 38. Интересно отметить, что для мезозойских и кайнозойских нефтей характерно накопление в нефтяных золах Ba, Sr, Fe и Co, в отличие от данных по палеозойским нефтям. Коэффициент концентрации Cu достаточно высок для всех нефтей.

Приведенные в табл. 35—38 данные позволяют лишь приблизительно оценить содержание и распределение металлов. В действительности наблюдается весьма широкий диапазон колебаний концентраций элементов в нефтях одного возраста и даже одного нефтеносного бассейна.

Рассмотрим кратко поведение отдельных металлов и их ассоциаций, связанных парной корреляционной зависимостью.

Ванадий и никель. Распределение V и Ni в нефтях

Ряды вариаций средних концентраций металлов в нефтях СССР
По С. А. Пуановой (1974 г.)

Возраст	Средние концентрации металлов в нефтях, %				
	$10^{-2}-10^{-3}$	$10^{-3}-10^{-4}$	$10^{-4}-10^{-5}$	$10^{-5}-10^{-6}$	$10^{-6}-10^{-7}$
PZ	V, Ca	Fe, Ni, Al, Mg	Zn, Na, Pb Sr, Ti, Cu Mn, Co, Ga Cr	Ba, Sn Mo	Ag
MZ	—	Fe, Ca, Mg, Al, Na, Ni	V, Sr, Pb, Ba, Cu, Mn, Sn, Ti	Cr, Co	Mo, Ag
KZ	—	Al, Fe, Ni, Zn, Ca, Na, Mg, V	Pb, Co, Cu, Ga, Ba, Mn	Ti, Sr, Mo	Ag, Sn

Таблица 38

Средние коэффициенты концентрации металлов в золе нефтей
по отношению к литосфере

Возраст	Mg	Ca	Ba	Sr	Al	Ti	V	Ni	Co	Mn	Fe	Cr	Cu
PZ	0,7	3,6	0,5	1,2	0,6	0,0	1433	362	—	0,3	1,0	0,9	44,0
MZ	0,6	—	2,6	3,5	—	0,02	18,0	52	13	0,9	10	1,3	14,0
KZ													

отличается от всех остальных элементов. Коэффициенты концентрации этих металлов в нефтях показывают, что в ряде случаев они накапливаются в больших количествах по сравнению с их кларками в литосфере. Например, для нефтей палеозоя Волго-Уральской области и Северной Америки коэффициент концентрации составляет 2—6, в то время как мезозойские и кайнозойские нефти СССР характеризуются низким содержанием V (табл. 39), и накопление его не наблюдается. В целом для V характерны вариации концентраций от 900 до 0,02 г/т; в отдельных случаях оксиды V составляют до 70 % общего выхода золы. Установлено, что содержание ванадия возрастает параллельно с увеличением сернистости нефтей и количества в них асфальто-смолистых фракций [13, 15].

По данным некоторых исследователей концентрация других тяжелых металлов также повышается с возрастанием сернистости и смолистости нефтей, но для ванадия эта связь проявляется всегда и с высоким коэффициентом корреляции. В золах асфаль-

Таблица 39

Содержание V и Ni в нефтях различных нефтеносных бассейнов, г/т.
По С. М. Кратченко [15] и С. А. Пунановой [33]

Регио	Возраст	V	Ni	V/Ni
Волго-Уральская область	C—P	44,00	14,75	2,98
		44,30	19,25	2,30
		165,00	39,60	4,17
Белоруссия	C	0,39	0,68	0,57
Эмба	KZ	0,07	0,07	1,00
		0,10	0,09	1,11
Восточное Предкавказье	MZ	0,88	0,72	1,22
Азербайджан	KZ	0,48	0,96	0,50
Туркмения	MZ	0,38	0,95	0,40
Калифорния	O	23,00	83,00	0,27
		28,00	130,00	2,15
		148,00	71,00	2,08
		46,00	60,00	0,76
Техас	MZ	23,00	5,00	4,60
Канада	KZ	94,00	32,00	2,94
Венесуэла	MZ	430,00	53,00	8,11
		900,00	66,00	13,63
		317,00	41,00	7,73
		187,00	24,00	7,69
Италия	KZ	7,30	3,00	2,40
		0,04	0,20	0,20
		0,03	0,10	0,30
		0,02	0,30	0,07
		38,70	98,70	0,39
		43,30	10,40	0,42

тов и битумов ванадий и никель обычно обнаруживают в гораздо больших количествах, чем в нефтях.

В отличие от V, Ni проявляет относительную стабильность — его содержание в нефтях колеблется в пределах от 10 до 0,1 г/т.

Только в отдельных образцах отмечаются высокие концентрации, до 100 г/т. Более устойчивые содержания Ni по сравнению с V объясняются, возможно, различными источниками их происхождения. Так, О. Л. Радченко (1960 г.) высказывала предположение, что соединения ванадия происходят из подземной микрофлоры, тогда как никелевые сингенетичны по отношению к первоначальному исходному материалу или развиваются из этого исходного материала.

Сопоставление количественных содержаний V и Ni в различных нефтях и установило, что эти металлы обнаруживают парагенетическую связь. Отношение V/Ni в золе нефтей палеозоя имеет величину порядка 3,0, а нефтей мезозоя — 0,5. В то же время встречаются нефти в мезозойских и кайнозойских отложениях с высоким содержанием V (и Ni) и отношением V/Ni, близким к отношению в палеозойских нефтях Волго-Уральской области и Северной Америки. С другой стороны, некоторые палеозойские нефти характеризуются отношением V/Ni меньше единицы. В целом величина отношения V/Ni для нефтей различных бассейнов варьирует в пределах 0,1—4,0.

Таким образом, накопление V и Ni в нефтях имеет региональное и частично стратиграфическое распространение. В ряде случаев изменение относительного содержания этих металлов обусловлено вторичными гидрогеологическими и гидрохимическими процессами, протекающими в залежи.

Кобальт. Этот элемент по своим свойствам очень близок к никелю, но уровень его распространенности во всех частях литосферы меньше в 2—4 раза. В нефтях кобальт встречается, как правило, в незначительных количествах, иногда вообще отсутствует (Волго-Уральская область, Эмба, Фергана). Нефти Азербайджана, Туркмении и Северного Кавказа отличаются заметным содержанием Co: 0,01—0,1 % на золу (см. табл. 36), что с учетом средней зольности составляет 0,01—0,13 г/т. Таким образом, концентрация кобальта в нефтях в среднем на два-три порядка ниже по сравнению с никелем. Но в различных нефтях отношение Ni/Co колеблется в зависимости от содержания в них серы. По данным [13], в бессернистых нефтях отношение Ni/Co равно ~2,45, в малосернистых ~11,3, а в нефтях, богатых серой, ~36,4 (для Азербайджана).

Марганец. Металл имеет довольно широкое распространение в литосфере. В золах нефтей его средняя концентрация изменяется в диапазоне 0,01—0,15 %, уступая, таким образом, ванадию, никелю и железу, за исключением отдельных месторождений. Например, в нефтях Азербайджана, по данным [13], марганец занимает второе место после никеля, причем отношение Ni/Mn приближается к единице. В целом наблюдается тенденция к уменьшению среднего содержания марганца в нефтях с увеличением возраста вмещающей геологической системы (см. табл. 37).

Хром. По распространенности в земной коре и, в частности, в глинах хром несколько преобладает над ванадием; степень кон-

центрирования этих элементов в живых организмах почти одинакова. В то же время в нефтях величины их содержания резко различаются: ванадий встречается во всех исследованных образцах в гораздо более высоких концентрациях. В целом для хрома характерен сравнительно небольшой диапазон варьирования содержаний в нефтяных золах: от 0,01—0,1 %. Средние концентрации для палеозойских и кайнозойских нефтей равны 0,017 и 0,027 %, соответственно. С учетом средней зольности содержание хрома в нефтях СССР составляет 0,055—0,060 г/т.

Молибден. По общей распространенности в литосфере Мо уступает V и Ni, но в живых организмах его содержание на порядок выше. В работах В. В. Щербины отмечается положительная корреляция этого металла с серой и органическим веществом в породах и сланцах, увеличение содержания от древних к более молодым осадкам и повышенные концентрации различного типа в каустобиолитах. К. Краускопф отмечает, что в золах асфальтов и нефтей содержится весьма высокое и устойчивое количество Мо, достигающее 15—22 г/т. Однако Д. И. Зульфугарлы [13] относит Мо к группе металлов, встречающихся только в отдельных образцах.

Содержание ряда элементов, определенных нейтронно-актационным методом, показывает, что концентрация Мо изменяется в пределах от 0,008 до 3,0 г/т, а в битумах до 10 г/т. Содержание Мо в исследованных нефтях превышает количество Со и Mn. Таким образом, присутствие и концентрация Мо в нефтях носит отчетливо выраженный региональный характер (см. табл. 41).

Титан. Этот элемент, как известно, очень распространен в литосфере. Его содержание в земной коре существенно выше по сравнению с Ni, V и Cu. В живых организмах количество Ti сопоставимо с концентрацией V и Ni. Тем не менее в геохимии нефтей Ti играет значительно меньшую роль. В палеозойских нефтях Волго-Уральской области Ti содержится часто в ничтожно малых количествах. В золах более молодых нефтей средняя концентрация его составляет 0,015 % при колебаниях содержаний 0,001—0,05 %.

Медь — постоянный компонент золы нефтей. Содержание ее в нефтяных золах 0,001—0,80 %. На территории СССР наибольшая концентрация этого металла характерна для нефтеносных бассейнов Волго-Уральской области (~0,4—0,5 %), Белоруссии (~0,2 %) и Северо-Восточного Кавказа (0,3 %). В нефтях Cu всегда содержится в значительно меньших количествах по сравнению с V и Ni, хотя их кларковые содержания в земной коре и глинах очень близки. В морских организмах Cu концентрируется даже в большей степени, чем Ni и V.

Цинк. Данный элемент всегда обнаруживается в нефтяных золах в количествах 0,001—0,25 %. В нефтях США отмечаются более высокие содержания Zn, в среднем ~0,4 %. Как и в породах литосферы, концентрация Zn в нефтях всегда ниже концентрации V, причем отношение V/Zn всегда высокое — от 4 до 1500.

Характерной особенностью Zn является преимущественное накопление его в пресноводных аргиллитах, их битумонах и сланцах, в то время как V концентрируется только в осадочных отложениях морского генезиса. К. Краускопф [23] показал, что в морском планктоне Zn не концентрируется, а в аргиллитах и сланцах его основная часть связана с органическим веществом.

Алюминий и щелочноземельные металлы. Al, Ca и Mg — обычные породообразующие элементы и обнаруживаются в золах нефтей в значительных количествах 1—10 %. Как правило, в нефтях отмечаются более высокие содержания Ca по сравнению с Mg, хотя в морских водах последний преобладает, а морских организмах их концентрация приблизительно одинакова. Sr и Ba присутствуют в нефтяных золах, причем количество их на два порядка ниже, чем кальция и магния. В земной коре Sr и Ba имеют одинаковые кларковые значения, в то время как в нефтях концентрация стронция всегда выше (аналогичная картина их взаимосвязи наблюдается в живых организмах; общепризнано, что Sr особенно склонен к биогенному накоплению). Необходимо отметить также, что в мезозойских и кайнозойских нефтях Ba и Sr обнаруживают значительно более высокие концентрации по сравнению с палеозойскими нефтями (табл. 40).

Таблица 40

Среднее содержание щелочноземельных металлов в нефтях (г/т).
По данным С. А. Пунановой [33]

Возраст	Ca	Mg	Sr	Ba
PZ	10,50	3,15	0,18	0,09
MZ	3,00	1,50	0,20	0,10
KZ	8,40	3,92	0,73	0,36

Щелочные металлы. Na и K являются обычными составляющими компонентами осадочных пород и пластовых вод, где содержатся преимущественно в виде водорастворимых солей. В нефтях эти элементы также присутствуют. Однако в нефтяных золах K или вообще отсутствует, или обнаруживается в ничтожно малых количествах. Анализы по определению Na дают очень неравномерные данные — от 0 до 3 % и более. Не исключена возможность, что одной из причин столь резких колебаний является тщательность обработки исследуемых нефтей для удаления механических примесей и водорастворимых соединений. В отдельных образцах удается также иногда обнаружить небольшие количества Li, Rb и Cs.

Анализируя результаты исследований нефтей разных регионов, следует отметить, что микроэлементный состав зол существенно различается как в качественном, так и в количественном отношении. Как правило, в нефтях в значительных количествах встре-

чаются те элементы, для которых характерны более или менее высокие кларковые содержания в литосфере. Доминирующую роль в процентном составе зол играют переходные *d*-элементы (V, Ni, Fe, Mn, Cr, Cu и Zn), наряду с обычными породообразующими металлами (Al, Ca, Mg). Распределение *d*-элементов в нефтях представляет особый интерес, так как является крайне неравномерным и не соответствует концентрационному распространению их в литосфере и, в частности, в глинах [33].

Статистический анализ количественного содержания металлов в нефтях показывает, что даже в пределах одного нефтеносного бассейна и одинакового возраста вмещающих пород распределение элементов подчиняется логнормальному закону. Это свидетельствует о значительном разбросе концентраций, что обуславливает необходимость использования статистических критериев при вычислении средних величин.

Причины резких колебаний содержания металлов в золах нефтей и региональной обогащенности отдельными элементами до настоящего времени проблематичны. Попытки установления зависимостей между концентрациями микроэлементов и возрастом нефтей, фациально-литологической обстановкой и палеогеографическими условиями в седиментационных бассейнах приводили к весьма противоречивым результатам.

Л. А. Гуляева и С. А. Пуанова [10] провели сравнение характера распределения основных элементов в глинах, нефтях и живых организмах, построив графики «полей концентраций» (рис. 10). Авторами сделан вывод, что распределение многих металлов в нефтях может сопоставляться с относительными концентрациями этих элементов в живых организмах, свидетельствуя о влиянии исходного органического вещества на характер накопления металлов в нефтях. Такого же мнения придерживается Д. И. Зульфугарлы [13], считая, что неодинаковое содержание одних и тех же металлов в нефтях различных регионов и возрастов объясняется характером исходных нефтематеринских организмов. При этом автор отмечает отсутствие зависимости концентрации металлов в нефтях от литологического состава вмещающих пород. Л. А. Гуляева и И. Ф. Лосицкая (1965) на примере относительных содержаний V и Zn в каустобиолитах установили роль исходного материала. Отношение V/Zn варьирует в пределах 4,7—15 000, причем наибольшие величины отмечаются в каустобиолитах морского генезиса, где исходное ОВ обогащено V. Известно, что V концентрируется в морских организмах, а Zn — преимущественно в наземных растениях, поэтому в органическом веществе пресноводного происхождения отношение V/Zn имеет невысокое значение.

Исходный нефтематеринский материал играет несомненную роль в распределении металлов в нефтях, однако он является далеко не единственным фактором, так как не объясняет многих специфических особенностей микроэлементного состава нефтяных зол.

Не менее важное значение имеют фациально-литологические

I	II	III	IV	V	VI	VII		VIII		I	II	III	IV	V	VI	VII	O
H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	Tl	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac															

Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lw

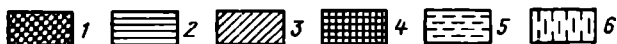


Рис. 10. Схема распространения и относительной концентрации химических элементов в нефтях.

Концентрация элемента в нефти:

1 — значительно выше его кларка в литосфере, 2 — выше его кларка, 3 — соответствует его кларку в литосфере; корреляция концентрации элемента в нефти с типом нефти: 4 — хорошая, 5 — вероятная, 6 — возможная

условия седиментогенеза и геологическая обстановка, в которой формировалась нефть. На основании изучения состава зол (более 1000) образцов нефтей Л. А. Гуляева и С. А. Пунанова [10] установили ряд корреляций между содержанием микроэлементов в нефти и историей развития геологического бассейна:

1) повышенные концентрации малых элементов приурочены к центральным областям платформ;

2) пониженные концентрации характерны для молодых платформ, граничащих с областями альпийской складчатости; в окраинных впадинах в теле платформ (Днепровско-Донецкая впадина, Днепровско-Припятская впадина, Нижнее Поволжье);

3) неустойчивые концентрации элементов характерны для Предкавказского прогиба, межгорных впадин и эпиплатформенных орогенов.

Анализируя зависимость между содержанием V и Ni, с одной стороны, и сернистостью и смолистостью нефти — с другой, авторы отмечают, что нефти, аккумулярованные в спокойных тектонических условиях, характеризуются положительной корреляцией (нефти девона и карбона Волго-Уральской области). Для нефтей, сформировавшихся в сложных тектонических условиях, гипергенноизмененных, характерно отсутствие связей V и Ni с S, но на-

блюдается высокая корреляция с содержанием смолисто-асфальтовых веществ. Состав, концентрация микроэлементов в нефтях, а также наблюдающиеся парагенезы отдельных элементов ($\text{Co} \rightarrow \text{Cr}$, As ; $\text{Fe} \rightarrow \text{Mn}$; $\text{V} \rightarrow \text{Ni}$) являются функцией геологической истории региона.

Иногда прослеживается определенная специфическая связь между количествами отдельных металлов в нефтях и возрастом нефтей. Общеизвестным является факт обогащенности палеозойских нефтей V , в то время как в мезозойских и кайнозойских нефтях нередко преобладает Fe . Для ряда элементов (Ba , Sr , Mn , Fe , Cr) наблюдается уменьшение средних содержаний по направлению к более «молодым» нефтям.

Обсуждая возможные причины различий в качественном и количественном составех нефтяных зол, необходимо прежде всего рассматривать, как уже отмечалось выше (гл. III), химические свойства элементов — их ионный радиус, подвижность, растворимость образуемых соединений, склонность к комплексообразованию и окислительно-восстановительным реакциям и др. Многие из этих свойств проявляются в зависимости от конкретных условий в бассейнах седиментогенеза. Таким образом, микроэлементный состав нефтей является сложной функцией целого ряда факторов.

Формы соединений металлов в нефтях

Изучение форм соединений металлов в нефтях имеет чрезвычайно важное значение для интерпретации геохимических данных, развития теоретических представлений о происхождении и генезисе нефти, а также для установления источников и путей накопления металлов в нефтях.

Данные о количественном содержании металлов в нефтях получены методами спектрального, химического, нейтронно-активационного и атомно-абсорбционного анализов. Как правило, применяемые методы позволяют определять суммарное содержание металлов, которые могут находиться в нефтях в различных состояниях: в виде механических примесей; в виде солей минеральных и органических кислот; в виде коллоидных частиц; в виде комплексных и металлоорганических соединений.

Механические примеси привносятся в нефть из вмещающих пород, нефтяных вод, а также во время добычи за счет воздушной пыли, трубопроводной и резервуарной ржавчины. Перед озолешением нефть подвергается обработке для удаления механических примесей, находящихся в виде взвесей, эмульсий и коллоидов. В результате промывания дистиллированной водой и центрифугирования резко снижаются концентрации целого ряда щелочных, щелочноземельных и металлов группы железа, за исключением V и Ni .

Закономерности в распределении элементов группы железа ме-

таллов в различных нефтях позволяют считать, что при условии тщательной обработки образцов для анализа механические примеси не играют доминирующей роли в составе нефтяных зол. Еще одним подтверждением этого является то, что металлы, составляющие основную солевую массу пластовых вод и вмещающих пород, обнаруживаются в золах в относительно небольших количествах. Таким образом, обнаруживаемые в золе металлы находятся в нефтях в виде химических соединений, связанных с органическим веществом.

Исследования С. М. Катченкова [15], Д. И. Зульфугарлы [13], Л. А. Гуляевой [10], Л. Чуффолотти и других показали, что основная часть металлов в нефтях концентрируется в асфальтено-смолистых фракциях. Это дало основание предполагать, что металлы образуют комплексные соединения хелатного типа с гетероциклическими высокомолекулярными компонентами, в состав ко-

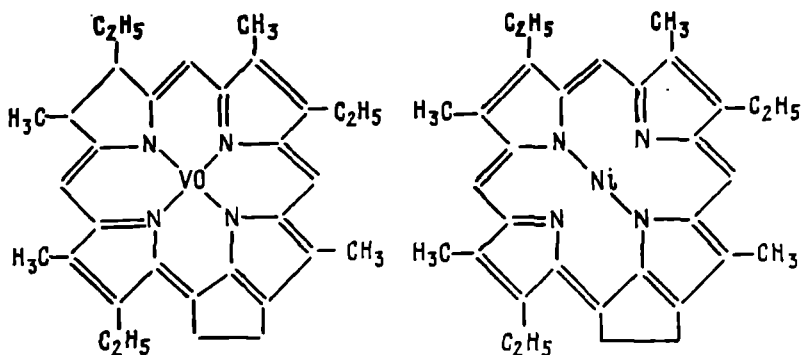


Рис. 11. Химическая структура ванадил- и никельпорфиринов

торых входят различные функциональные группы. Еще в 1934 г. А. Трейбс обнаружил в нефтях порфириновые комплексы и привлек к ним внимание исследователей-геохимиков. В настоящее время считается, что порфирины являются продуктами превращения природных пигментов организмов: хлорофиллов растений, бактериохлорофилла, гемоглобина крови и других хлориновых соединений. Комплексные соединения порфиринов с металлами, чаще всего с ванадием и никелем, обнаруживаемые почти во всех нефтях, не встречаются в растениях и организмах и являются продуктами вторичного происхождения. Химическая структура ванадил- и никельпорфиринов приблизительно выражается формулой, приведенной на рис. 11.

Открытие металлопорфириновых комплексов сыграло чрезвычайно важную роль в геохимии нефти и, в частности, в изучении ее микроэлементного состава. Применение более совершенных научно-технических средств исследования органического вещества

и его соединений на молекулярном уровне показало, что порфирины в нефтях связывают лишь меньшую долю металлов, большая их часть находится в форме других высокомолекулярных соединений.

Т. В. Дроздова и В. А. Чиненов (1974 г.) изучая содержание порфиринов и металлов в РОВ осадочных пород, также пришли к заключению, что с порфиринами связано лишь 1—5 % V и Ni, содержащихся в битумоидах, выделенных из осадочных пород.

Мономеры гуминовых кислот и их комплексы с металлами, по-видимому, являются одними из составных частей высокомолекулярных гетероциклических соединений, объединяющихся во фракцию асфальтеносмолистых компонентов нефти. В результате металлы, склонные к комплексообразованию, оказываются прочно связанными с нефтяными соединениями. Это особенно характерно для ванадия, никеля, железа и других переходных *d*-элементов, способность которых к комплексообразованию обусловлена наличием свободных *d*-орбиталей. Как уже отмечалось, не менее важное значение в процессах комплексообразования с металлами имеют фульвокислоты. Однако фульвокислоты в нефтях либо вовсе не обнаруживаются, либо имеют подчиненное значение.

Содержание металлов, относящихся к семейству *d*-элементов, почти всегда коррелируют с содержанием асфальтено-смолистых фракций. В качестве примера в табл. 41 приводятся данные, полу-

Таблица 41

Результаты геохимических анализов нефтей и битумов Италии.
По данным Л. Чуффолотти (1967 г.)*

№ пробы**	Сера, %	Смоли и асфальтены, %	Содержание металлов, г/т							
			V	Ni	Cu	Mn	Mo	Co	Fe	Cr
1	2,90	5,05	7,20	3,00	0,53	0,02	0,05	0,003	0,90	—
2	1,32	6,30	0,04	0,20	0,56	0,02	0,01	0,002	—	—
3	0,38	2,21	0,03	0,10	0,48	0,01	0,02	0,002	0,70	0,05
4	0,19	2,97	0,02	0,30	5,50	0,01	0,03	0,002	0,65	0,15
5	3,95	37,57	33,70	98,70	1,00	0,31	2,80	0,06	113,00	1,30
6	6,49	48,43	43,30	104,0	0,47	0,27	3,15	0,12	2,90	3,10
7	7,67	62,48	201,00	94,70	1,90	0,26	10,10	0,11	23,80	3,60
	(битум)									
8	3,16	43,14	25,30	86,20	11,60	0,44	2,50	0,14	49,70	0,54
	(битум)									

* См. в кн.: Органическая геохимия. М., Недра, 1967, с. 49—57.

ченные при анализе нефтей и битумов Италии (металлы определялись нейтронно-активационным методом).

Полученные результаты свидетельствуют о том, что содержание всех изученных металлов резко возрастает с увеличением

количества смол и асфальтенов, за исключением меди, для которой эта зависимость выражена не так отчетливо.

Изучение фракционного распределения V и Ni в этих нефтях показало, что 98—99 % металлов связано с фракциями асфальтенов и смол. О. А. Радченко и др. [34] также считают, что большинство металло-комплексов находятся в тяжелых смолисто-асфальтеновых фракциях.

На примере различных нефтей показано, что металлы, чаще всего V и Ni, находятся в парагенетической связи с серой. Причины этой взаимосвязи оцениваются различно. Одни авторы [13, 15] предполагают, что металлы входят в нефть в виде сернистых соединений. Однако нет надежных сведений о наличии серосодержащих металлокомплексов в органическом веществе осадочных пород, нефтяных водах и нефтях. Возможно, часть сульфидов захватывается из вмещающих пород, подземных вод за счет адсорбции и хемосорбции самим органическим веществом. Другие авторы [10, 33] высказывают предположение о том, что содержащийся в нефтях ванадий восстанавливает сульфаты пластовых вод до сероводорода и серы, окисляя тем самым нефть за счет кислорода сульфатов. В результате этого, по мнению С. А. Пунановой, происходит дополнительное осмоление и осернение нефти.

Таким образом, основная часть тяжелых металлов в нефтях ассоциируется с высокомолекулярными полифункциональными соединениями, входящими в состав смолисто-асфальтеновых фракций нефтей. К настоящему времени выделены и идентифицированы ванадиевые и никелевые металлопорфириновые комплексы различных типов.

Щелочные, щелочноземельные и другие металлы, не склонные к комплексообразованию с азотсодержащими и кислородными соединениями нефти, находятся в виде солей минеральных и органических кислот, более или менее прочно сорбированных тяжелыми компонентами нефти.

Источники и пути накопления металлов в нефтях

Происхождение металлов в нефтях и пути их накопления представляют значительный интерес в аспекте проблемы формирования нефти в целом. Каким образом и на какой стадии микроэлементы связываются с нефтяным веществом — этот вопрос все еще продолжает оставаться в известной мере дискуссионным. Существуют различные мнения по вопросу о происхождении металлов в нефтях:

- 1) накопление микроэлементов происходит биогенным путем;
- 2) малые элементы включаются в состав нефтей в процессе ее зарождения, причем источники могут быть как биогенные, так и небигенные;

3) «готовая» нефть заимствует микроэлементы из окружающей среды — пластовых вод и горных пород.

Открытие А. Трейбсом [11] порфириновых комплексов ванадия и никеля в нефтях послужило отправной точкой в развитии гипотезы о биогенном происхождении металлов в нефтях. А. П. Виноградов [5, 6] высказывал предположение, что организмы играют активную роль в процессе накопления металлов. Они извлекают элементы, которые в условиях биосферы образуют легкоподвижные и легкорастворимые соединения, а также тяжелые металлы, образующие высокоокисленные комплексные ионы. При отмирании живого вещества многие металлы остаются в составе детрита и переходят вместе с ним в осадки. Таким образом, исходное нефтематеринское вещество содержит металлы, источниками которых являются организмы-концентраторы. Гипотеза о биогенном происхождении микроэлементов в нефтях получила развитие в целом ряде работ [10, 13, 15, 33].

Одним из доказательств биогенного происхождения металлов в нефтях считается сходство «полей концентраций» элементов в нефтях и живых организмах (см. рис. 10).

Отдельные металлы, в частности V, составляют исключение. Содержание V в нефтях в среднем значительно превышает концентрацию его в организмах. Хотя известны организмы-концентраторы V, но их доля в общем балансе исходного ОВ нефтей невелика, так что С. А. Пуланова допускает возможность вторичного накопления V в нефти на ранних стадиях преобразования ОВ.

Нет сомнения в том, что живые организмы играют определенную роль в накоплении металлов в исходном органическом материале, как и вообще в концентрировании ряда малых элементов в осадочных породах. Но совершенно очевидно, что это далеко не единственный источник металлов в нефтях. Кроме того, до настоящего времени нет доказательств сохранения в нефтях унаследованных от живых организмов металлокомплексов и других органических структур, включающих металлы. Даже обнаруживаемые во всех нефтях металлопорфириновые комплексы являются продуктами диагенетических преобразований. Установлено, что большинство порфиринов в осадках происходит от хлорофилла и, в меньшей степени, от гема и его производных. В процессе диагенетических изменений первоначальной молекулы хлорофилла происходит замещение магния и железа другими металлами либо непосредственно, либо через промежуточную стадию выделения свободного хлорина. В результате этих процессов образуются новые комплексы с металлами, преимущественно V и Ni, значительно реже — с U, Си и другими металлами [12]. Таким образом, даже ванадий и никель не являются элементами, унаследованными непосредственно от живых организмов вместе с органическим веществом. Поскольку накопление этих металлов в морских илах (следовательно, и в нефтях) может происходить различными путями, то вопрос об их исключительно биогенном

происхождении является дискуссионным. Кроме того, с порфинами в нефтях и ОВ осадков связана относительно небольшая часть V и Ni и наиболее характерные для нефтей элементы семейства железа концентрируются главным образом в асфальтено-смолистых фракциях, компоненты которых являются продуктами диагенетических и катагенетических превращений исходного ОВ.

Очевидно, наряду с гипотезой о биогенном происхождении металлов, следует рассматривать и другие возможные способы их накопления в нефтях.

Как правило, нефти образуются в осадках приконтинентальных морских бассейнов, и накопление металлов происходит первоначально в процессе формирования исходного нефтематеринского вещества в зоне седиментогенеза. Поэтому вопрос об источниках металлов, времени и путях включения их в состав нефтей должен рассматриваться в свете общей проблемы миграции химических элементов в седиментационных бассейнах.

Исходное органическое вещество в период осадконакопления и на ранних стадиях диагенеза находится в контакте с минеральными компонентами морских илов и иловыми водами. Как известно, морские илы обогащены микроэлементами, накопление которых происходит в результате биогенного, химического, физико-химического и механического осаждения из морских вод. Процессы поступления химических элементов, не связанные с жизнедеятельностью, особенно интенсивно протекают в зонах приконтинентальных бассейнов морей и океанов, поскольку привносимые с речными водами растворенные в них микроэлементы в зонах встречи пресных и морских вод переходят в осадки. Изучение процессов осаждения и соосаждения элементов показало, что контактные зоны являются колоссальными естественными фильтрами для целого ряда микроэлементов, и прежде всего таких тяжелых металлов как V, Cr, Ni, Fe, Ti, Cu и др.

Процессы абиогенного осаждения металлов в виде нерастворимых соединений играют большую роль в обогащении морских илов малыми элементами наряду с процессами биогенного концентрирования.

На стадии седиментогенеза происходит распределение микроэлементов между формирующимися осадочными породами, подземными водами и рассеянным органическим веществом (исходным нефтематеринским материалом). Формы нахождения элементов в каждом из компонентов системы различны.

В рассеянном органическом веществе содержатся металлы, унаследованные в виде комплексных соединений от живых организмов (биогенные металлы). В составе РОВ могут находиться также соли органических кислот — жирных, нафтеновых, ароматических, гуминовых и фульвокислот. Анализ микроэлементного состава ОВ современных и ископаемых осадков показывает, что металлы всегда обнаруживаются, причем в основном концентрируются в нерастворимой части ОВ и в смолисто-асфальтеновых

фракциях битумоидов. Имеются многочисленные данные о содержании в РОВ порфириновых комплексов ванадия и никеля [10, 15, 11, 12].

Подземные воды, формирующиеся из иловых вод, содержат металлы преимущественно в виде растворимых солей (минеральных и органических), комплексных соединений и в других растворимых формах. Кроме того, часть металлов находится во взвешенном состоянии. Гидрохимия подземных вод в последние годы интенсивно изучается, причем получено много интересных результатов о значительном содержании в них водорастворимых карбоновых, гуминовых и фульвокислот, а также их солей и комплексов с металлами [6, 7]. Нерастворимые химические соединения металлов, составляют минеральную часть формирующихся осадочных пород.

Таким образом, первоначальным источником металлов в нефтях

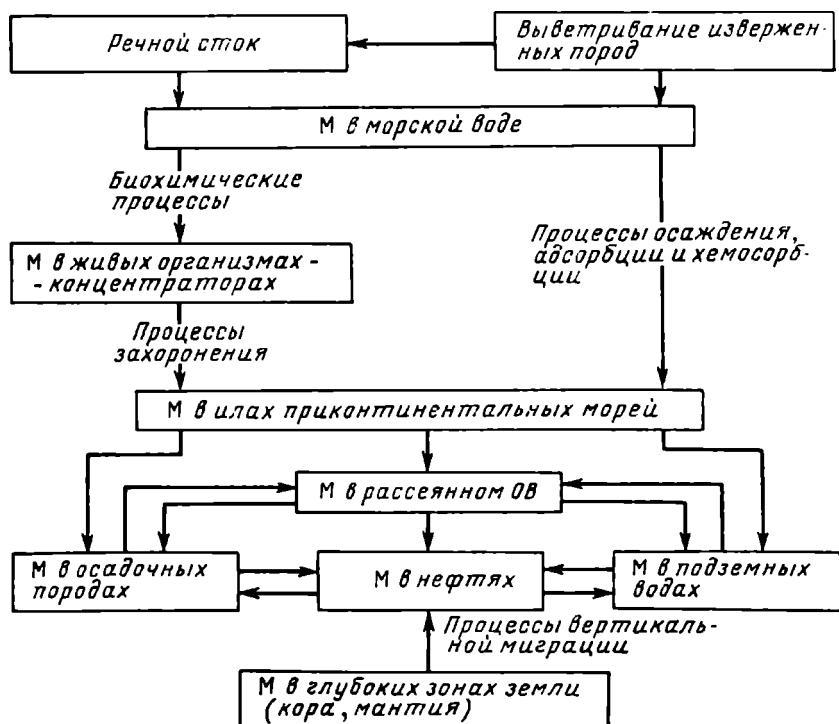


Рис. 12. Схема миграции металлов в нефтеносных бассейнах

являются донные отложения, в которых формируется нефтематеринский материал. Металлы в донные отложения поступают путем биогенного, химического и физико-химического осадчений (рис. 12).

Качественный и количественный характер распределения элементов в системе осадочные породы — подземные воды — РОВ определяется химическими свойствами элементов и образуемых ими соединений, которые могут по-разному проявляться в зависимости от окислительно-восстановительного потенциала среды и палеогеографических условий в бассейне седиментогенеза. В результате уже в процессе формирования нефтематеринского материала возможно дифференцированное накопление отдельных элементов.

По мнению А. П. Вишegradова [4], нефть к моменту выделения ее из нефтематеринских пород содержит то или иное количество металлов.

По современным представлениям, нефть образуется из битуминозных компонентов рассеянного органического вещества, которые вследствие своей подвижности легко мигрируют и при наличии соответствующей геологической обстановки образуют скопления. Особенно интенсивно этот процесс протекает в главную фазу нефтегазообразования (ГФН — по Н. Б. Вассоевичу).

Мигрируют ли металлы в составе битуминозных компонентов и в каких миграционных формах?

Наиболее подвижными и устойчивыми формами органических соединений являются углеводороды с относительно небольшими молекулярными массами. Но углеводороды, как правило, не образуют химических соединений с металлами, поэтому не могут рассматриваться как переносчики металлов из рассеянного органического вещества в нефть. Сложные органические структуры типа порфиринов, напротив, не должны обладать большой миграционной способностью. Кроме того, металлы в рассеянном и концентрированном ОВ связаны с асфальтенами и смолами, которые также не относятся к легкоподвижным соединениям. Миграция элементов, склонных к комплексообразованию, происходит, возможно, в форме их соединений с гуминовыми кислотами. При образовании комплексных ионов увеличивается миграционная способность катионов; они перестают осаждаться теми анионами, которые обычно образуют с ними труднорастворимые осадки. Комплексы металлов с гуминовыми кислотами способны мигрировать на большие расстояния [25]. Обнаружение порфириновых металлокомплексов в нефтях и установление их биогенного происхождения является явным доказательством перехода металлов из исходного ОВ в нефть. Но в битумоидах и нефтях содержатся порфириновые структуры и в свободном от металлов состоянии, что не исключает возможности вторичного образования комплексов на стадиях диagenеза и катагенеза.

О. А. Радченко и Л. С. Шешина [34] высказывали интересную точку зрения относительно происхождения ванадиевых пор-

пиритов в нефтях. По их мнению, обогащение нефтей серой, порфиринами и ванадием является вторичным процессом, протекающим в залежи. Предполагается, что источником порфиринов являются серобактерии, содержащие биокатализаторы порфириновой структуры. Эта гипотеза наиболее удовлетворительно объясняет региональную аномальную обогащенность некоторых нефтей ванадием и наблюдающийся парагенез этого металла с серой.

Преобразование органического вещества на путях его превращения в нефть не может проходить без участия минеральной составляющей пород и пластовых вод. Вследствие этого микроэлементный состав нефтей и исходного ОВ значительно различается.

Сложные процессы взаимодействия, протекающие в системе «порода — нефть — вода», приводят к существенному перераспределению элементов и дифференцированному накоплению отдельных металлов в нефтях. Поведение каждого химического элемента в этой системе весьма специфично и зависит как от его природы, так и от геологической обстановки в целом.

Миграционная способность ионов металлов и их соединений находится, в частности, в тесной связи с климатическими условиями [15]. Подвижность химических элементов в условиях умеренного и жаркого климата возрастает, в то время как в бассейнах, характеризующихся холодным и аридным климатом, она минимальна. С. М. Катченков [15] приводит целый ряд убедительных фактов, свидетельствующих о влиянии физико-географических и климатических условий в бассейнах седиментации на распределение элементов семейства железа в нефтях. Исходя из климатической зональности, автор объясняет обогащение нефтей отдельных регионов V, Ni и Fe, а также величины их парных соотношений. Нефти, обогащенные ванадием, образовались в условиях теплого и жаркого гумидного климата (бассейны Среднего Востока, Албании, Средней и Южной Америки). Низкое содержание V (и Ni) в нефтях Белоруссии, Эмбы, Северного Кавказа, Азербайджана и др. объясняется образованием их в условиях аридного и умеренного гумидного климата.

Наряду с климатическими условиями, большое влияние на характер распределения элементов между компонентами системы «порода — нефть — вода» оказывает окислительно-восстановительный потенциал среды, в которой протекают процессы диагенеза. Особенно большое значение этот фактор имеет для элементов с переменной валентностью, так как определяет формы соединений и, следовательно, их миграционную способность. Поступление металлов в нефть в процессе ее миграции при контакте с подземными водами и осадочными породами, по-видимому, осуществляется различными путями: механическим, химическим, биохимическим и сорбционным.

Одним из реальных источников химического накопления металлов в нефтях является растворенное органическое вещество подземных вод, основная часть которого представлена различными

органическими комплексами. В качестве природных комплексообразователей выступают простые органические молекулы и высокомолекулярные полифункциональные вещества, входящие в состав гуминовых кислот и фульвокислот [6].

Рассматривая роль перечисленных веществ в комплексообразовании с металлами, авторы подчеркивают, что образование органических миграционных форм химических элементов является общим геохимическим феноменом, охватывающим подавляющую часть элементов. Среди органических лигандов, растворенных в подземных водах, особая геохимическая роль принадлежит фульвокислотам. Содержание этих соединений для наиболее распространенных типов вод колеблется в пределах от 1 до 100 и более мг/л, т. е. на три-четыре порядка превышает содержание микроэлементов. Молекулярная масса ассоциатов фульвокислот в водных растворах колеблется в пределах от 300 до 60 000. Благодаря комплексообразованию с фульвокислотами, растворимость ряда тяжелых металлов и миграционная способность резко возрастают [7].

Вследствие повышения концентрации этих органических комплексов в подземных водах и образования полимерных ассоциатов наблюдаются явления их высаливания из растворов. При этом вполне вероятно, что полимеры фульвокислот и их комплексы с металлами входят в состав мигрирующей нефти. Этот процесс одновременно приводит к увеличению (или формированию) асфальтено-смолистых нефтяных компонентов. Такое предположение хорошо согласуется с постоянно наблюдаемой связью между содержанием тяжелых металлов и количеством асфальтенов и смол в нефтях.

Рассматривая вопрос о возможном поступлении металлов в нефть при взаимодействии ее с нефтяными водами, необходимо также учитывать вероятность обратного процесса — потери металлов нефтью. Например, постоянным компонентом нефтяных вод является радий (его содержание в среднем составляет $1,48 \cdot 10^{-9}$ %). В. И. Вернадский [3] считал, что источником радия в нефтяных водах является нефть, имеющая в своем составе радий биогенного происхождения. В. Е. Бордон сообщает о наличии локальных возмущений нормального геохимического поля вблизи нефтяных месторождений, причем выявлены аномально высокие концентрации V, Cu, Co, Mn и других металлов. Автор высказывает предположение, что причиной таких аномалий являются нефтяные залежи, за счет протекающих процессов адсорбции, капиллярной и физической сорбции и других. М. И. Суббота (1975 г.), обсуждая возможные причины повышенных концентраций микроэлементов в пластовых водах, также рассматривает взаимодействие в системе «порода — нефть — вода». Автор указывает, что одним из возможных источников металлов в нефтях является процесс вертикальной миграции их из глубоких зон земли. Нефтяная залежь при этом выполняет роль экрана — ловушки для микроэлементов.

КОНЦЕПЦИЯ ЖЕСТКИХ, МЯГКИХ КИСЛОТ И ОСНОВАНИЙ И КОНЦЕНТРАЦИЯ МЕТАЛЛОВ В ИСКОПАЕМОМ ОРГАНИЧЕСКОМ ВЕЩЕСТВЕ

Теория взаимодействия металлов с органическими лигандами разработана, как известно, далеко недостаточно. Концепция ЖМКО, которая признается эмпирической [31], позволяет выявить лишь некоторые общие закономерности, однако она может быть использована для интерпретации фактов в области распределения и концентрации металлов в ископаемом органическом веществе.

В табл. 42 содержания металлов в углях расположены в порядке снижения концентраций. Здесь же приведены данные о содержании этих металлов в речных водах (наиболее универсальном источнике питания углеобразующих торфяников).

Таблица 42

Распределение металлов в породах области размыва, речных водах и углях

Элемент	Содержание в породах зоны размыва, 10 ⁻⁴ %	Коэффициент водной миграции	Элемент	Содержание в воде (реконструкция), 10 ⁻⁴ %	Элемент	Содержание в углях, 10 ⁻⁴ %	Элемент	Коэффициент обогащения, 10 ³
V	18,2	0,01	Zn	43,5	Zn	1,9	Pb	17,0
Cr	15,1	0,01	Cu	32,0	Pb	1,7	Cr	16,3
Ni	11,7	0,1	Ni	5,9	V	1,3	V	14,4
Zn	8,7	1,0	Co	5,5	Cr	1,3	Ge	12,0
Cu	6,4	1,0	Ge	1,0	Ge	1,2	Ga	8,3
Ga	2,5	0,01	Pb	1,0	Ni	1,1	Ni	1,9
Co	2,2	0,5	V	0,9	Co	0,5	Co	0,9
Pb	2,0	0,1	Cr	0,8	Cu	0,1	Zn	0,1
Ge	2,0	0,1	Ga	0,12	Ga	0,1	Cu	0,03

Заметное сходство концентрационных рядов элемента в углях и речных водах, которое нарушается существенно только расположением Pb и Cu, приводит к выводу: накопление металлов в углях определяется в первом приближении их концентрацией в растворах, поступавших в древние торфяные болота.

Для того чтобы снизить влияние различий в концентрации элементов в водных растворах и выделить значение индивидуальных особенностей металлов в соответствии с ЖМКО, рассчитаны коэффициенты обогащения, равные отношению содержаний элементов в углях к содержанию в водных растворах. Оценка коэффициентов обогащения обнаруживает весьма высокую степень

концентрации в угольном веществе Gc и Ga , что вполне соответствует давно установившимся представлениям об особом «сродстве» этих элементов с ОВ углей. Новым обстоятельством следует считать очень высокое обогащение Al . Вероятно, Ge , Ga , Al наиболее совместимы по критериям ЖМКО с основными органическими лигандами ОВ лигнинного ряда. Более жесткие и более мягкие кислоты образуют последовательность снижающихся коэффициентов обогащения.

Расположение элементов в рядах вполне удовлетворительно объясняется, если исключить Pb , с позиции ЖМКО при неизменном составе органических лигандов. Отметим, что численные значения коэффициентов, приведенные в табл. 42, не характеризуют истинные размеры накопления металлов в диагенезе. Метаморфизм изменил начальные соотношения между содержанием элементов в воде и ОВ торфа. Эти изменения могут быть в определенной степени учтены.

Объектом с очень четкой геологической позицией, позволяющей с большой достоверностью реконструировать палеогеографическую ситуацию торфяной стадии формирования угольных пластов, является Былымское угольное месторождение на Северном Кавказе. Условия образования этого и других генетически близких месторождений указанного региона, а также характер их редкометальной минерализации были изучены Л. Я. Кизильштейном [16].

Угленосная толща нижнеюрского возраста мощностью до 40—50 м сложена терригенными аллювиальными отложениями, заполняющими эрозионные понижения древнего рельефа. Подстилающие породы и породы, слагающие зону размыва в период торфонакопления, представлены докембрийскими кварц-серпичит-хлоритовыми сланцами. Содержание в них металлов, относящихся к группе жестких (Ga , Cr , Ge , V) и промежуточных (Co , Ni , Cu , Zn , Pb), характеризуются данными табл. 42 (здесь и далее приводятся усредненные результаты количественного спектрального анализа нескольких сотен проб).

В процессе аллювиального размыва металлы в составе минеральных взвесей и растворенных соединений вносились в торфяную залежь. Концентрация металлов в растворе (именно эта составляющая мигрирующих масс представляет интерес в аспекте рассматриваемой проблемы) может быть оценена приближенно, исходя из значений коэффициентов водной миграции [29]. Для оценки масштабов и избирательности накопления металлов органическим веществом угля использованы результаты анализов легкой фракции угольного вещества (удельный вес менее $1,3 \text{ г/см}^3$), состоящей практически нацело из гелифицированных компонентов [см. табл. 42].

Сопоставляя последовательность содержаний элементов в водах, питающих древний торфяник, с последовательностью в соответствии с коэффициентами обогащения, легко обнаружить кардинальную перестройку концентрационных рядов: в первом случае в начале ряда находятся металлы — промежуточные кислоты, во

втором (если исключить свинец) — металлы — жесткие кислоты. Таким образом, концепция ЖМКО находит подтверждение на конкретном геологическом объекте.

В рассмотренных случаях единственное серьезное нарушение последовательности элементов с точки зрения ЖМКО связано с положением свинца. Причины этой аномалии неясны. Можно предположить, что она объясняется способностью растений аккумулировать значительное количество свинца в процессах жизнедеятельности. Это предположение подтверждается довольно многочисленными примерами значительно более высокого содержания Pb в растениях-торфообразователях по сравнению с торфом.

Микроэлементы, встречающиеся в торфах [27], по возрастанию степени концентрации располагаются в следующий ряд: Cr, Be, Ti, Zr, V, Ni, Ga, Sc, Cl, Pb, Mn, Ge, Zn, Mo, Cu, который заметно отличается от концентрационного ряда этих элементов, построенного в порядке кларков осадочных пород. Имеется тенденция к перемещению жестких металлов в начало концентрационного ряда. Однако Ge находится в числе замыкающих элементов, что, по всей видимости, связано с его дефицитом в составе пород областей сноса. Ниже приведены примеры, которые могут быть интерпретированы при помощи концепции ЖМКО.

Из специально изучавшихся металлов, относящихся к мягким кислотам, интересны с точки зрения проверки реализации концепции ЖМКО Tl и Hg. Первый был специально исследован в углях месторождений Средней Азии, Закарпатья, Донецкого, Подмосковного и Днепровского бассейнов. Несмотря на то что Tl поступал в бассейны торфонакопления в форме растворов (т. е. в форме миграции, пригодной для взаимодействия с органическим веществом торфа), он сосредоточен практически полностью лишь в составе сингенетичных сульфидов. Его концентрация в составе этих минералов находится в отчетливой связи с таллиеносностью пород зоны размыва.

Ртутная минерализация углей изучена в Донецком бассейне. Распределение ртути крайне неравномерно. Среднее содержание составляет 5,9 г/т при колебаниях от менее 0,1 до более 100 г/т. Наиболее высокие концентрации обнаружены в Центральном районе в пределах Никитского рудного поля. Отмечается связь ртути с сульфидами железа гидротермального и первично-осадочного происхождения. Органическое вещество угля по отношению к ртути совершенно инертно.

Одним из элементов, высокие концентрации которого отмечены в связи как с гумусовой, так и битуминозной органикой, является V. В углях СССР его концентрация обычно низкая (около $n \cdot 10^{-2} \% V_2O_5$ в золе). Однако в некоторых, очень редких случаях достигает исключительно высоких значений — 8,79 % V_2O_5 в золе при золотистости 4,7 % (данные В. А. Зильбермина, 1935 г.). Л. Л. Гуляева и Е. С. Иткина (1962 г.) произвели сравнительные исследования углей и битумов из доманиковых отложений Башкирии, получив, таким образом, материал, характеризующий гуму-

совое и сапропелевое органическое вещество. Результаты показали, что содержание ванадия в золе углей очень низкое: от менее $0,5 \cdot 10^{-3}$ до $2 \cdot 10^{-3} \%$. В доманиковом битуме содержание этого металла равно $2,98 \%$, т. е. на три порядка выше.

П. Зубовик [55] указывал на необыкновенно высокие концентрации ванадия (более 2000 частей на 1 млн.) в верхних частях пластов некоторых месторождений Кентукки и Иллинойса. Ф. Лейтван и Х. Рослер (1956 г.) обратили внимание на то, что сапропелиты отличаются от гумусовых углей более высокими содержаниями V, Cu, Ni, Co Mo. Поливалентность объясняет возможность связи V с различными органическими лигандами. Восстановление ванадия под действием лигнина и целлюлозы до V^{3+} и V^{4+} делает его жесткой кислотой, близкой по положению в ЖМКО к Ge. С. М. Манская и Л. А. Кодина [26] обращают внимание на то, что V^{3+} (относительно мягкая кислота) образует более сильную связь с азотом (V-порфирины), а V^{4+} (более жесткая кислота) прочнее связывается с кислородом функциональных групп ароматических ядер.

В сравнимых условиях отложения на примере позднедевонских черных сланцев США было показано, что гумусовое ОВ содержит примерно в 10 раз больше U, чем ОВ сапропелевого типа, Дж. Вайн и С. К. Белл (1959 г.) считают, что присутствие U в черных сланцах обязано гумусовому веществу. Более того, они полагают, что ураноносное гумусовое вещество, мигрируя в растворенном состоянии, образует тип углистых урановых руд в песчаниках, которые ошибочно называют «ураноносными асфальтитами».

Распределение металлов в соответствии с ЖМКО проявляется на примере различий их концентрирования микрокомпонентами.

Выше уже упоминались факты обедненности Ge кутинизированного вещества углей. Приведем еще несколько примеров.

Лигнизированный ствол из отложений мелового возраста Восточной Сибири, хорошо сохранивший кору и древесину, был опробован по диаметру через 1 см. В коре содержание Ge составляла 14—24 г/т, в древесине — 41—74 г/т. Эти особенности объясняются особенностями химического состава тканей и, в частности, более высоким содержанием гуминовых кислот в древесине.

Анализируя причины аномального обогащения V, Ni, Co угольных включений, Я. Э. Юдович обращает внимание на паличие подобной же обогащенности у природного ОВ липидной природы: сапропелитов, липтобиолитов, горючих сланцев, твердых битумов, нефтей и делает вывод о присутствии в составе включений особого сорбента, обладающего повышенной битуминозностью. Этим сорбентом является суберинное вещество коры, относящееся к классу липидов (мягкое основание по ЖМКО).

Отражением избирательной способности к концентрации металлов является их неравномерное распределение по площади угольных пластов в зависимости от положения источника сноса. П. Зубовик [55] на примере ряда угольных месторождений США пока-

зал, что металлы, обладающие малым ионным радиусом и высоким зарядом (жесткие кислоты), — Be, B, Ge и Ga образуют максимальные концентрации вблизи зоны размыва, в то время как максимумы других элементов смещены во внутренние части области торфонакопления.

Весьма важную геохимическую проблему представляют щелочные металлы в углях. В технологическом аспекте эта проблема возникла впервые в связи с разработкой некоторых бурогоугольных месторождений ГДР и ПНР. В последние годы такие угли обнаружены и на территории нашей страны (северная платформенная окраина Донбасса, марка углей БД). Повышенная концентрация щелочных металлов (речь идет главным образом о натрии) вызывает быструю коррозию энергетического оборудования, а также зашлакование топочных устройств вследствие снижения температуры плавления золы.

По представлениям, вытекающим из ЖМКО, натрий, являющийся одной из наиболее жестких кислот, не образует вследствие этого устойчивых соединений с органическими лигандами молекулы гуминовой кислоты (карбоксильной и фенольной гидроксильной группами). Натрий и другие щелочные и щелочноземельные металлы образуют с гуминовыми кислотами типичные ионные (гетерополярные) соединения — гуматы и фульваты. Механизм образования этих соединений представляет собой обратимую обменную реакцию между катионом функциональных групп гуминовых кислот и соответствующим металлом. Гуматы и фульваты натрия и калия хорошо растворимы в воде и легко мигрируют.

Изучение углей марки БД Донецкого бассейна показало, что 75—80 % содержащегося в них натрия переходит в водорастворимую фракцию, что, по-видимому, подтверждает непрочность его химической связи с угольным веществом.

Оценка с позиций ЖМКО органического вещества нефтей, горючих сланцев и сапропелитов показывает, что активными концентраторами металлов являются лиганды гетероорганических соединений, представляющие собой мягкие основания и образующие вследствие этого устойчивые соединения с относительно мягкими кислотами (металлами) — V, Ni, Co и др. Надо заметить, что особый акцент, который часто делается на порфирины как носители металлов в этих объектах, не обоснован, поскольку их содержание ничтожно мало (в нефтях, например, сотые доли процента) и не может объяснить значительные в некоторых случаях концентрации V и Ni. Нафтеновые и жирные кислоты, а также фенолы, содержание которых обычно не превышает нескольких единиц процентов, по-видимому, также могут не учитываться в качестве существенных носителей металлов.

Известно [13], что основная масса металлов в нефтях концентрируется в асфальтено-смолистых фракциях за счет комплексообразования с гетероциклическими лигандами (мягкие основания). В ассоциации металлов, образующих повышенные концентрации в нефтях, обычно указываются V, Ni, Zn, Cu, Co, Mo, Ag [33], т. е.

преимущественно промежуточные и мягкие кислоты. Отметим, наконец, что в концентрированном ряду элементов золы нефтей, приводимом С. М. Катченковым (1959 г.), металлы — жесткие кислоты, имеющие высокие кларки, — Na, K, Mg, Ca, Mn, Al значительно смещены к середине или даже концу ряда, уступая первое место более мягким металлам. Органическое вещество горючих сланцев обогащено металлами — промежуточными кислотами: Ag, Co, Cu, Mo, Ni, Pb, Sn, Zn (преобладают мягкие и промежуточные лиганды) и, напротив, обеднено металлами — сильными кислотами: Ba, Be, Ca, Cr, Mn, Sr.

Обобщенные результаты по крупнейшим сланцевым бассейнам [32] обнаружили накопление по сравнению со средним содержанием в земной коре следующих элементов: Rb, Mo, V, Ni, Ag, Cu, Cd, Bi, Tl, Rb, Zn. Сопоставляя этот ряд с концентрационными рядами элементов в углях (см. табл. 23), нетрудно увидеть определенное смещение ряда в порядке расположения металлов.

Типичные для горючих сланцев ассоциации металлов формируются в сингенезе. И. И. Волков и А. С. Фомина, изучавшие распространение Ni, Cu, Co, Mo, V в сапропелевых илах Черного моря, установили, что в битумной фракции илов постоянно присутствуют Cu, в большинстве случаев Ni и Co и в некоторых V. В гуминовых кислотах эти элементы (кроме Cu) не обнаружены.

Большое число работ посвящено изучению пермских «медистых сланцев» в ГДР и ФРГ. Битуминозная (липидная) природа ОБ сланцев не вызывает сомнений. По данным К. Г. Ведеполя (1964 г.), в сланцах обнаружены высокие концентрации V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, Ag, Sb, Pb, U — металлов — промежуточных кислот. Концентрация V, Cr, Ni и в меньшей степени Mo и Co положительно коррелируется с содержанием углерода.

В исследованиях связи металлов с ископаемым ОБ естественный интерес представляют графиты. И. Янда и Е. Шроль (1964 г.) показали, что графиты, образовавшиеся из гумусового материала, характеризуются повышенным содержанием Ge, Zr, из сапропелевого — V, Ni, Co, Mo.

Наиболее изученные соединения, включающие металлы, в докембрийском графитизированном ОБ — металлопорфирины, содержащие Ni, V, а также Fe^{3+} , Zn, Cu. Они установлены в породах, обогащенных смолами и асфальтенами. При низком содержании этих соединений металлопорфиринов нет или они присутствуют в следах. Возможно, V — Ni — порфириновые комплексы в древнейших углеродсодержащих докембрийских породах стали предметом особого внимания, благодаря отсутствию конкурирующего ароматического ОБ, способного к накоплению в больших масштабах более широкой ассоциации металлов.

Можно заключить, что концепция ЖМКО способна дать объяснение многим геохимическим фактам. Сравнивая концентрационные ряды металлов в том или ином геологическом объекте и учитывая преобладающий тип органического лиганда в ископаемом ОБ, можно объяснить фактические отклонения в концентрационных

рядах от последовательности, вытекающей из рядов ЖМКО как следствие особенностей состава источника металлов и форм их миграции. При подобном подходе значительно улучшаются возможности всестороннего геохимического анализа. Кажется уместным процитировать Р. Дж. Пирсона [31], очень точно определяющего значение этой концепции: «В случае принципа ЖМКО мы имеем простой, но неточный закон с очень широким диапазоном применимости. Несмотря на недостаток точности, правило, по-видимому, обладает значительной полезностью. Его можно использовать для предсказаний; возможно, более важно то, что оно может быть крайне полезно в установлении соотношений в обширном количестве химической информации, которую мы уже имеем под рукой».

Глава VIII.

РОЛЬ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА В СОЗДАНИИ УСЛОВИЙ ДЛЯ НАКОПЛЕНИЯ МЕТАЛЛОВ

Органические вещества, попадающие в разные условия после гибели организмов, в значительной мере определяют физико-химические условия в различных водоемах и тем самым выступают в качестве важного фактора миграции химических элементов.

Органическое вещество, растворенное в природных водах, теснейшим образом влияет на режим кислорода и окислительно-восстановительные условия в различных водоемах в целом. Это, естественно, связано с тем, что органическое вещество, в большинстве своем характеризующееся недостатком кислорода, подвергается окислению в разной степени и связывает свободный кислород в данной водной среде до полного его исчерпания. Продуктом окисления природной органики естественно оказывается CO_2 , которая выступает в качестве фактора миграции элементов, образуя сложную карбонатную систему в природных водоемах, связанную с наличием H_2CO_3 , HCO_3^- , CO_3^{2-} . Отмирание и захоронение живых организмов происходит в разных условиях биосферы. Большей частью оно приурочено к дну различных водоемов.

В целом всю биосферу нашей планеты можно рассматривать в качестве активной зоны живого вещества, в которой почти все химические процессы миграции и осаждения металлов взаимосвязаны с жизнедеятельностью организмов. В пределах биосферы Земли имеет место ведущий планетарный геохимический процесс, связанный с жизнедеятельностью организмов и протекающий с

накоплением свободной энергии. Это фотосинтез зеленых растений, поставляющий свободный кислород в биосферу и тем самым определяющий высокий химический потенциал свободной энергии биосферы, который веками расходовался на протекание гипергенных геохимических процессов, включая, естественно, процессы осадочного рудообразования. Но при фотосинтезе также выделяются и возникают органические вещества — сильные восстановители. В пределах участков прогибания земной коры и вообще в пониженных участках рельефа гумидных зон органические вещества, попадая на определенные глубины, постепенно превращались в залежи углей, нефти, газов и других горючих ископаемых. В то же время первичные органические осадки служили пищей для микроорганизмов — для аэробных и анаэробных бактерий.

В биосфере Земли установлена планетарная окислительно-восстановительная зональность, включающая окислительную зону — атмосферу (тропосферу), большую часть гидросферы и ландшафты суши и восстановительную зону, охватывающую илы озер, морей и океанов, а также глубинные подземные воды.

Влияние окислительно-восстановительных условий на миграцию металлов в зависимости от конкретной обстановки отдельных участков биосферы и условий захоронения отмирающего живого вещества, мы можем проследить прежде всего в геохимической истории такого важного металла земной коры как железо, которое может находиться в разных валентных состояниях.

Миграция железа в биосфере происходит под прямым и косвенным влиянием живого вещества и его продукта — органического вещества. При этом в пределах различных водоемов происходит изменение окислительно-восстановительных условий в зависимости от степени разложения (окисления) органического вещества, что имеет решающее значение в миграции железа и образования его различных минеральных форм.

Главные особенности миграции железа в биосфере сводятся к следующему. Окислительные условия приводят преимущественно к осаждению железа, восстановительные — к его растворению. Кислая реакция среды с низким pH в общем способствует растворению соединений железа. Щелочные условия ($pH > 8$) вызывают осаждение железа в виде гидроокислов. В водных растворах осуществляется возможность переноса железа в форме ионов Fe^{2+} и главным образом в виде растворимых солей $Fe(HCO_3)_2$. Но они легко гидролизуются и образуют золи $Fe(OH)_3$ или взвесь состава $Fe_2O_3 \cdot n \cdot H_2O$. В присутствии органических почвенных кислот при pH менее 5,5 трехвалентное железо легко переходит в комплексный анион, щелочные соли которого легко растворимы. Соли такого типа, образованные лимонной, щавелевой и некоторыми другими органическими кислотами, под действием солнечного излучения подвергаются фотохимическому восстановлению. Происходят реакции, при которых трехвалентное железо переходит в двухвалентное, имеющее значительно меньшую устойчивость ком-

плексов с органическими кислотами. Железо-органические комплексы окисляются кислородом воздуха, и пленки гидроокиси железа повсеместно наблюдаются на поверхности застойных болотных вод. Они являются неустойчивыми образованиями и легко осаждаются на дне.

Осаждение окисного железа происходит во многих почвах с высоким значением pH или, точнее, в определенных почвенных горизонтах, где имеет место отчетливо выраженная щелочная реакция среды. В лесных почвах в связи с кислой реакцией почвенных вод в верхних горизонтах происходит выщелачивание железа и его осаждение в окисной форме в нижних горизонтах в виде орштейна. Аналогичные процессы происходят в тундровых почвах.

Под влиянием круговорота воды в биосфере и процессов выветривания железо в огромных количествах выносится в моря и океаны. В среднем в реках мира наблюдается около 0,7 мг/л Fe, в морской воде значительно меньше: 0,01 мг/л, или $1 \cdot 10^{-6} \%$. Резкий недостаток железа в морской воде связан с плохой растворимостью соединений окисного железа, которое в этом виде находится в хорошо аэрированной океанической воде. Вывос железа реками и временными водными потоками с поверхности суши происходит в разнообразных формах — в виде грубых взвесей обломков минералов и горных пород, а также содержащих железо в кристаллической решетке (различные железосодержащие силикаты и другие минералы) в виде коллоидов и в адсорбированном состоянии в виде гидратов, гуматов и органических соединений железа. По А. П. Виноградову, различают нефилтрирующиеся и филтрирующиеся формы железа в морской воде. К нефилтрирующимся относятся грубые взвеси — глинистые частицы, несущие железо в виде минералов и их осколков размерами до 1 мм. Подобные частицы быстро осаждаются у берегов и в дельтах рек. Частицы размером 0,01 мм, состоящие из смеси гидроокислов, сульфидов, гуматов и других органических комплексов железа, по всей вероятности — основная форма его нахождения в морской и океанической воде.

К филтрирующимся формам железа относятся его ионные формы, растворимые комплексы, в том числе органические соединения железа, также железо детритовых частей планктонных организмов. По мере гибели этих организмов и растворения их частей определенное количество железа переходит в раствор в виде гидратов и других форм, которые проходят через фильтр.

В морских и пресноводных водоемах железо осаждается в различных минералогических формах в зависимости от pH и Eh среды, которые регулируются степенью окисления органики в данной среде.

В природных водоемах мы можем выделить главные природные реагенты, которые способствуют осаждению железа в определенной минеральной форме. К ним относятся: растворенный в воде свободный молекулярный кислород O_2 , уголекислота CO_2

(а также связанные с ней в карбонатной системе H_2CO_3 , HCO_3^- , CO_3^{2-}), и сероводород H_2S . Все эти реагенты теснейшим образом связаны с живым веществом биосферы и продуктами его распада. В связи с этим напомним, что свободный кислород является продуктом фотосинтеза, CO_2 — продукт окисления органического вещества, сероводород обычно является продуктом бактериальной сульфат-редуцирующей деятельности.

Зоны, обогащенные CO_2 , могут возникать как в болотах, так и в некоторых замкнутых и полузамкнутых морских бассейнах при слабой вертикальной циркуляции воды, позволяющей установлению определенной химической стратификации. В этих условиях масса органического вещества как продукт отмирания планктонных и бентосных организмов, сохраняется на дне, образуя гиттию или сапропель в осадке. При этом создаются анаэробные условия, благоприятные для жизнедеятельности сульфатредуцирующих бактерий. В данном случае сульфаты морской воды восстанавливаются с образованием сероводорода, который может диффундировать в верхние горизонты. В более или менее застойных водоемах в идеальном случае при поступлении остатков растительности на дно и их захоронении образуются три геохимические зоны: глубинная сероводородная, средняя углекислая и верхняя кислородная. В соответствии с этим формируются устойчивые соединения железа — минералы сульфидные в зоне H_2S , карбонаты в зоне CO_2 и окисные соединения в кислородной зоне. Наиболее благоприятная зона для миграции железа — зона CO_2 , лишенная кислорода (по существу средняя часть зоны). В условиях этой зоны железо может растворяться непосредственно из донных отложений, его содержащих. Характерные особенности миграции железа в водоемах с различными значениями pH и Eh представлены на рис. 13.

Следует отметить, что между зонами не может быть резких определенных границ. Так, кислородная и углекислая зоны могут перекрываться и в воде одновременно могут существовать в растворенном виде O_2 и CO_2 в разных пропорциях. Аналогичным образом в глубинных частях может существовать слой с перекрытием углекислой и сероводородной зон, когда совместно присутствуют в растворенном виде сероводород и углекислота. Но несомненно антагонистами будут кислородная и сероводородная зоны. Совместно с кислородом сероводород длительное время существовать не может ввиду быстрого процесса окисления.

Естественно, что в природе существуют различные условия — от хорошо стратифицированных и зараженных H_2S (например, Черное море) до полностью окисленных водоемов.

В зоне устойчивого заражения CO_2 устанавливается бикарбонатная система, способствующая осаждению сидерита по схеме: $2\text{HCO}_3^- + \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{FeCO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$. Наиболее эффективно геохимическая миграция железа происходит в форме гидрокарбоната. Сохранению его способствуют низкие температуры морской воды,

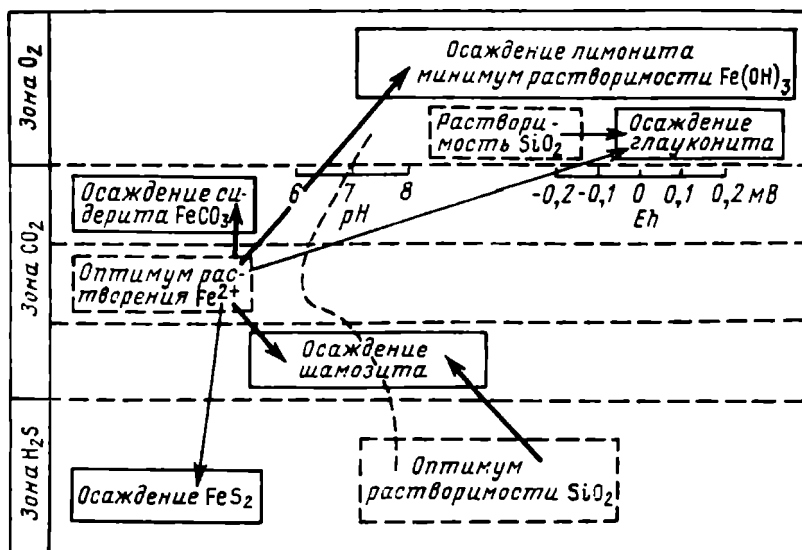


Рис. 13. Условия миграции и осаждения железа. Стрелки показывают направление миграции. По Г. Борхерту

при которой растворимость CO₂ возрастает и определяет стабилизацию гидрокарбоната железа.

Следует также отметить, что устойчивости Fe(HCO₃)₂ в области устьев рек способствует и повышенное количество органического вещества, не окисляющегося в условиях холодного климата и выносимого реками в море, а также донные течения. В условиях слабощелочной морской воды происходит реакция с выпадением сидерита по схеме: $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2 + 2(\text{OH})^- \rightarrow \text{FeCO}_3 + \text{CO}_3^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$. Согласно наблюдениям Л. Б. Рухина, сидеритовые отложения встречаются в виде сплошных голубовато-серых мелкозернистых масс, образуя слои, линзы и конкреции среди глинистых и кремнистых отложений.

Кроме окислов, карбонатов и сульфидов железа формируются также сложные силикаты в виде глауконита и шамозита. В глауконитах преобладает окисное железо, в шамозитах — закисное. Глауконит образуется и в настоящее время (южные побережья Африки и Австралии).

Обширная седиментация железа с мощным рудообразованием, как известно, происходила в докембрии, что привело к формированию месторождений полосчатых железистых кварцитов, известных ныне на всех материках. Наиболее вероятно усиленная миграция железа в докембрийские эпохи происходила в форме бикарбоната, что могло быть связано с повышенным содержанием углекислоты в биосфере. Однако железо осаждалось в разных

минеральных формах. Слабометаморфизованные разности докембрийских железорудных формаций позволили наметить и реставрировать некоторые условия их седimentации, связанные с присутствием различных количеств органического вещества, либо с его отсутствием. В соответствии с этим Г. Джеймс (1955 г.) выделил четыре типа фаций железорудных формаций: сульфидную, карбонатную, силикатную и окисную.

Сульфидная фация образована пиритовыми сланцами темно-серого и черного цвета. Они содержат свободный углерод, образующий графитовые скопления, что является результатом позднейшего метаморфизма. Сланцы содержат до 40 пирита и 10 % органического углерода. Они состоят из тонкодисперсных силикатных минералов. Но не все породы, содержащие углерод, можно отнести к сульфидной фации. Многие графитовые сланцы содержат мало пирита. По всей вероятности, сам пирит образовался при сочетании двух условий: обилия H_2S у морского дна и повышенного содержания железа в морской воде.

Карбонатная фация относится к весьма распространенному литологическому типу пород в докембрийских формациях. В наиболее чистом виде фация состоит из карбоната (анкерита, сидерита) и кварца. Карбонат тонкодисперсный от светлого до темно-серого цвета. Встречаются также светлоокрашенные карбонаты, но преимущественно в чередовании с окисными фациями. Темноокрашенные карбонаты чаще ассоциируются с присутствием графитового и пиритового материалов. Темная окраска, вероятно, определяется рассеянием тонкозернистого органического углерода в карбонатах. Кварц-карбонатные породы наиболее часто тонкополосчатые, толщина прослоек около 1 см. Как химически промежуточный тип, богатая карбонатами порода может постепенно переходить и переслаиваться с другими фациями железорудной формации. Наиболее часто карбонатно-сланцевые породы постепенно переходят в комплекс силикат-магнетит-карбонатно-кварцевых пород. В состав карбонатной части входят карбонаты железа, магния, кальция и марганца.

Силикатная фация железистой формации состоит из силикатных минералов железа и кварца. Зеленый железистый минерал этой фации, названный гриналитом, первоначально отождествлялся с глауконитом, но в дальнейшем было доказано его существенное отличие. Ведущими силикатными минералами являются сложные силикаты железа переменного состава, близкие к хлориту: гриналит, стильпномелан, миннесотант. Данные о составе свидетельствуют о переменном отношении окисного железа к закисному в силикатах, что можно рассматривать как результат осаждения в переменных окислительно-восстановительных условиях. Силикатная фация чаще всего тяготеет к окисной.

Окисная фация состоит из двух основных типов: гематит-полосчатого и магнетит-полосчатого. Гематит-полосчатые породы представлены переслаивающимися полосами гематита и кварца. Вероятно, гематит первоначально осаждался в виде окисного железа

в морском бассейне с хорошей аэрацией. Магнетит-полосчатые породы состоят из слоев магнетита, чередующихся со слоями с переменным составом железистых силикатов, карбонатов и кварца.

Железистые осадки разных докембрийских бассейнов, таким образом, представлены разными фациями. По всей вероятности, для массового осаждения железа наиболее благоприятными были застойные бассейны, в которых морфологические, тектонические и биологические факторы контролировали аэрацию и накопление соответствующих железистых осадков. В такой среде окислительно-восстановительный потенциал может колебаться от положительных (окислительных) значений у поверхности до отрицательных (восстановительных) в придонных слоях. Величины рН могли изменяться от условий среднещелочных у поверхности до слабокислых на глубине.

Отложение осадков, богатых железом, в докембрийское время происходило в условиях развития геосинклиналей, в пределах которых естественно возникали замкнутые и полужамкнутые бассейны, создавая условия для накопления и сохранности органики в придонных слоях. В прибрежной полосе подобных водоемов кислород был весьма обильным, и железо должно было осаждаться в окисном состоянии. В области застойного придонного слоя там, где кислород не успевал разложить органические остатки, под действием сульфатредуцирующих бактерий возникал сероводород, и железо осаждалось в виде сульфида совместно с органическим веществом. Промежуточная зона между дном и хорошо окисленными слоями поверхности характеризовалась как окислительными, так и восстановительными условиями.

В осаждении железа в докембрийские времена большую роль играли живые организмы моря. Благодаря исследованиям П. Е. Клоуда и Г. Р. Ликари, ископаемые микроорганизмы были обнаружены в породах железистых формаций Южной Африки и Северной Америки с возрастом 1800—3000 млн. лет. Структуры биологического происхождения представлены капиллярами, сфероидами и лучистыми формами размером в несколько микрон. Они обладают признаками различных родов микроорганизмов. Эти биогенные структуры вероятно образованы водорослями планктона. Следовательно, седиментация железа происходила в среде, богатой жизнью.

Однако все микропалеонтологические и геохимические данные говорят определенно о том, что в докембрийских морских водоемах роль живых организмов и их продукта органического вещества в миграции и осаждении железа была не прямой — как непосредственных концентраторов, а косвенной. Так, зеленые организмы планктона создавали кислородную зону верхних горизонтов морей. Отмирание этих организмов и последующее их окисление приводило к образованию среды, обогащенной CO_2 . Наконец, в придонных слоях застойных бассейнов обильные сульфатредуцирующие бактерии создавали зону с сероводородным заражением, благоприятную для захоронения органических ве-

ществ. Соответствующие фации железорудных докембрийских формаций естественно были теснейшим образом связаны с физико-химическими условиями, которые в значительной мере диктовались жизнедеятельностью организмов древних морей.

Выше мы рассмотрели миграцию железа, связанную с режимом органики в древних водоемах. Однако указанные выше окислительно-восстановительные условия древних водоемов естественно влияли на миграцию и других химических элементов, в частности поливалентных металлов. Так, все соединения химических элементов в морской воде, поведение которых зависит от окислительно-восстановительных условий, могут быть подразделены на четыре типа.

1. Соединения, поведение которых не зависит от величин E_h и pH . Концентрация этих соединений не зависит от изменений E_h и pH в природных условиях. Они не образуют никаких комплексов с водородными или гидроксильными ионами, отсюда их поведение не зависит от величины pH . Примерами могут служить ионы Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , F^- , Cl^- , Br^- , I^- .

2. Соединения, поведение которых зависит от pH . Это обычно ионы, концентрация которых очень чувствительна к изменению pH , так как они образуют комплексы с водородом и гидроксильным ионом. К ним могут быть отнесены ионы CO_3^{2-} и PO_4 , которые могут выступать в качестве осадителей металлов.

3. Соединения, которые зависят от E_h . Концентрации этих ионов в растворе очень чувствительны к изменениям величины E_h в пределах природных условий, но они не зависят от pH . В качестве примера можно привести марганец и железо. При высоких окислительно-восстановительных потенциалах ион закисного железа в основном переходит в ион окисного железа и доля закисного железа в растворе становится исключительно малой. Ион закисного железа не чувствителен к изменениям pH среды, так как он не образует заметного количества растворимых комплексов ни с водородом, ни с гидроксидом.

4. Соединения, поведение которых зависит от величин E_h и pH . Концентрация ионов соответствующих элементов контролируется как E_h , так и pH . В качестве примера можно привести серу — соотношение сульфата и сульфида. Так, отношение сульфида к сульфату увеличивается с уменьшением E_h и понижением pH .

В. С. Крамбейн и Р. Гаррелс предложили геохимическую классификацию осадков, учитывающую влияние pH и E_h на поведение ионов в морской воде (рис. 14). Диаграмма наглядно показывает химическую природу осадка в зависимости от присутствия органического вещества. Выделяются десять полей, границы которых являются приближенными границами определенных минеральных ассоциаций, как наиболее устойчивых природных систем при данных значениях физико-химических параметров. Поля левой части диаграммы отвечают кислой среде ($pH < 7$). При E_h выше 0 происходит образование окислов, и присутствующее органическое вещество полностью окисляется. В восстановительных условиях при E_h ниже 0 происходит отложение торфа и других органиче-

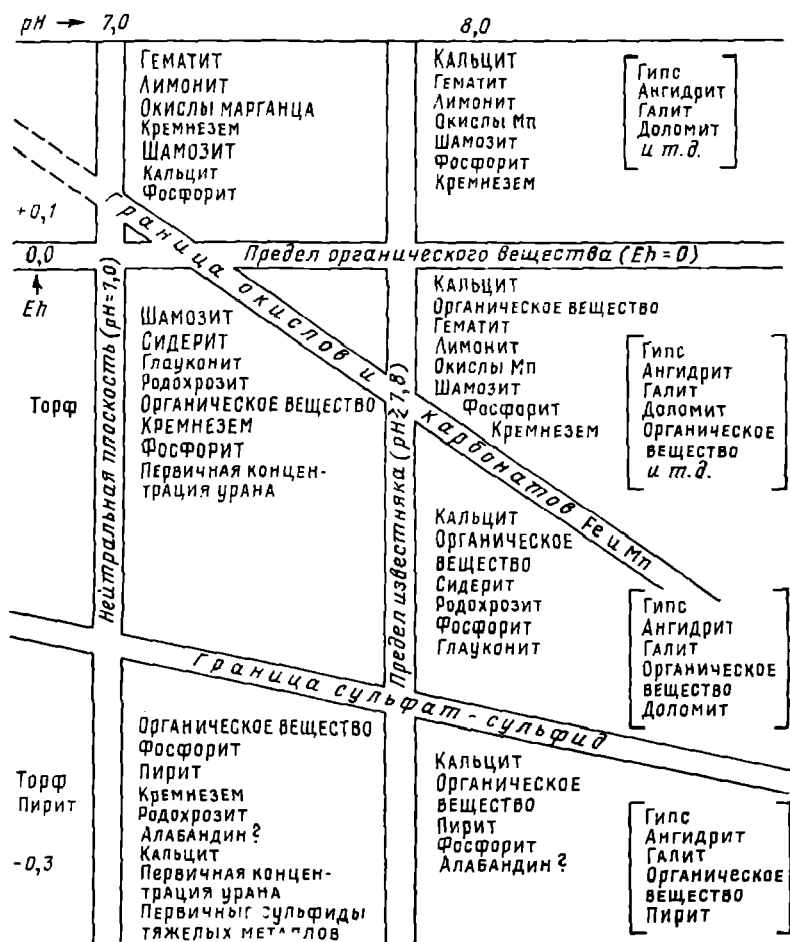


Рис. 14. Конечные ассоциации химических осадков и характерные для них условия среды в зависимости от Eh и pH . Ассоциации в прямых скобках относятся к растворам повышенной солености ($>200\text{‰}$). (Под шамозитом подразумеваются осадочные силикаты железа.). По В. Крамбейну и Р. Гаррелсу

ских образований, а также пирита. В полях со значениями pH между 7 и 7,8 в относительно небольших количествах осаждаются кальцит и хемогенный кремнезем. В окислительных условиях этой группы с положительными значениями Eh отлагаются окислы, гидроокислы и силикаты железа. При отрицательных значениях Eh увеличивается осаждение карбонатов, шамозита, а ниже границы сульфат-сульфид преобладающее значение начинает приобретать осаждение сульфида с ведущим значением пирита. В поле щелочной среды с pH свыше 7,8, которое ограничивает линию известняков, карбонаты выступают в качестве ведущих минера-

лов. Известняки отлагаются при разных окислительно-восстановительных условиях. Отмеченное выше поле вообще характерно для нормальных морских условий со свободной циркулирующей воды. Но если соленость воды превышает 200‰, то начинают осаждаться эвапориты, в частности доломит. Поля с восстановительными условиями при E_h ниже нуля соответствуют условиям частично застойных водоемов. Известняки, возникшие при этих условиях, могут быть частично битуминизированы. С понижением E_h в следующем нижнем поле возрастают количество органического вещества, а также роль первичного пирита.

Присутствие железа как одного из главных металлов земной коры в многочисленных осадочных породах и в биосфере в целом в двух степенях окисления в зависимости от окислительно-восстановительных условий, связанных с присутствием различных количеств органического вещества, позволило классифицировать фации осадочных горных пород как фации геохимические. Впервые удачную классификацию геохимических фаций предложил Л. В. Пустовалов (1933 г.), разделив их на группы: морскую и континентальную. Для морских отложений он выделил пять геохимических фаций: окислительную, глауконитовую, шамозитовую, сидеритовую и сероводородную.

Окислительная фация, возникающая при избытке O_2 , характеризуется полным или почти полным окислением органического вещества. Она отличается накоплением окисного железа $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$, MnO_2 и небольших количеств V_2O_5 , As_2O_5 .

Глауконитовая фация формируется при небольшом избытке свободного кислорода. Органическое вещество присутствует в небольшом количестве, но оно оказывает заметное химическое действие и играет определенную роль в процессе восстановления. В осадках накапливаются минералы с переменным содержанием закисного и окисного железа, но Fe_2O_3 преобладает над FeO . Отмечается адсорбция K, Li, Rb.

Шамозитовая фация возникает при отсутствии избытка O_2 над CO_2 . Органическое вещество является весьма активным, но большого его избытка не наблюдается. Усиливается химическая роль свободной кремневой кислоты в связи с тем, что среда менее щелочная, чем в первых двух случаях. Происходит осаждение гидросиликатов железа — шамозита, тюрингита.

Сидеритовая фация возникает под действием главного реагента CO_2 . Характеризуется обилием органического вещества, которое окисляясь создает избыток CO_2 и определяет восстановительный характер среды. В то же время этот избыток повышает растворимость карбонатов, в частности Ca и Mg. Среда является анаэробной и отмечается слабая, но повсеместная зараженность сероводородом. Граница окислительной и восстановительной среды проходит над осадком, но близко от него.

Сероводородная фация формируется под воздействием сероводорода как главного реагента в присутствии значительного количества органического вещества. Сульфаты восста-

навливаются до сульфидов. Железо осаждается в виде сульфида. Этому способствуют также ионы HS^- . Для сероводородной фации естественно характерны резко анаэробная среда и повышенная растворимость карбонатов. Граница окислительной и восстановительной среды проходит высоко над осадком.

Рассмотренные геохимические фации носят общий характер, но в то же время они являются средой накопления ряда металлов. Концентрация металлов, включая гипергенное рудоотложение, контролируется той или другой фацией. А. И. Перельман ввел удачное определение — геохимический барьер. Согласно предложенной формулировке, геохимические барьеры можно рассматривать как участки биосферы, где на коротком расстоянии происходит резкое уменьшение интенсивности миграции химических элементов. Однако этим нельзя ограничить характеристику геохимических барьеров. Ниже мы приведем высказывания А. И. Перельмана «Понятие о геохимических барьерах является одной из методологических основ изучения процессов образования руд, а следовательно, и решения такого важного практического вопроса, как прогнозирование месторождений полезных ископаемых, т. е. выделение района для поисков данного типа руд. На этой основе намечается возможность прогнозирования новых генетических типов рудных месторождений, еще неизвестных в природе. Не менее велико понятие о барьерах для выяснения природы геохимических аномалий, для разработки поисков месторождений. Это понятие важно и для решения проблем охраны природы и борьбы с загрязнениями окружающей среды»¹.

Важнейшие геохимические барьеры (табл. 43) представляют соответственно области концентрации определенных металлов [29]. Концентрации могут быть разной степени, от значений содержа-

Таблица 43

Геохимические барьеры зоны гипергенеза.
По А. И. Перельману [29]

Тип геохимического барьера	Концентрирующиеся элементы*
Кислородный	Fe, Mn, S, Co
Восстановительный — сероводородный	Fe, V, Zn, Ni, Cu, Co, Pb, U, As, Cd, Hg, Ag
Сульфатный и карбонатный	Ca, Ba, Sr
Щелочной	Fe, Ca, Mg, Mn, V, Cr, Sr, Zn, Ni, Cu, Co, Pb, Cd
Кислый	SiO_2
Испарительный	Ca, K, Na, Mg, S, F, Cl, Rb, Zn, Sr, Li, N, U, Mo, S
Адсорбционный	Ca, K, Mg, P, S, Rb, V, Cr, Zn, Ni, Cu, Co, Pb, Mo, U, As, Hg, Ra

* В порядке уменьшения их кларков в литосфере.

¹ А. И. Перельман. Геохимия, М., Высшая школа 1979.

ния элементов выше кларковых (геохимические аномалии) до рудных концентраций. Барьерами-антагонистами являются, с одной стороны, кислородный барьер, с другой сероводородный. Они формируются под прямым и косвенным влиянием живого вещества биосферы. Если кислородный барьер по существу является отражением интенсивности фотосинтеза и непосредственная роль живых организмов в концентрации металлов здесь минимальная, то сероводородный барьер характеризуется как прямым, так и косвенным влиянием живого вещества на концентрацию металлов. Сероводородный барьер имеет особо важное значение в формировании осадочных полиметаллических руд. Образование их теснейшим образом связано с биогеохимией серы, как элемента биофильного. Ввиду исключительного значения серы как важного осадителя металлов в процессе рудообразования, отметим главные особенности геохимии и биогеохимии этого элемента.

Геохимический круговорот серы в биосфере Земли теснейшим образом связан с живым веществом и естественно с органическим веществом как продуктом отмирания первого в застойных бассейнах. Характерной особенностью геохимии серы является ее способность выступать в нескольких валентных состояниях: S^{2-} в сульфидах, сульфосолях и сероводороде и S^{6+} в сульфатах. Нулевая валентность характерна для самородной серы.

Биогеохимический цикл серы представлен на рис. 15. Сера находится в живых организмах как составная часть белка. Не-

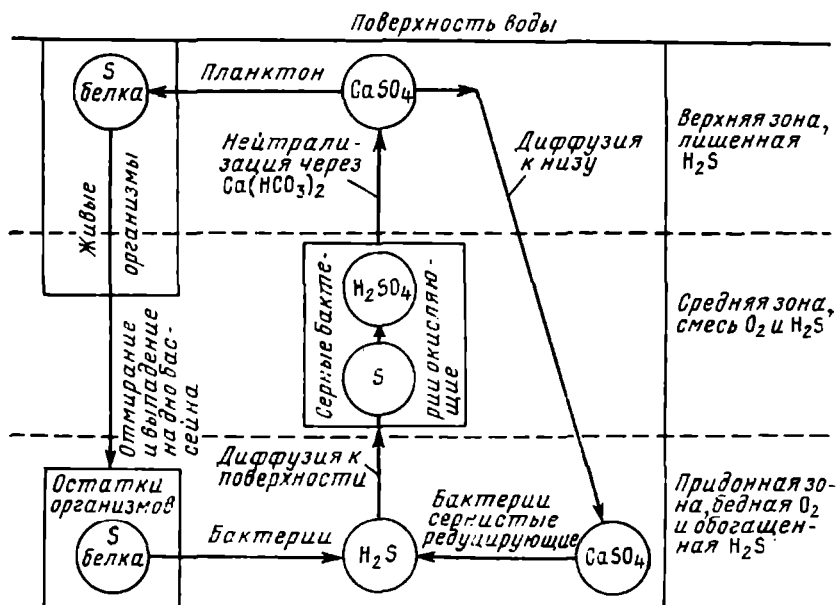


Рис. 15. Биогеохимический цикл серы. По А. Полашьскому

которые растения содержат 0,01 % на сухой вес, но существуют также растения, где концентрация серы в 10—100 раз выше. Различные бактерии содержат серу в количестве 0,1—1 %, хотя у некоторых сернистых бактерий количество ее может достигать 5—80 %. У морских водорослей сера составляет 0,6—8,9 % от сухой массы. Живые организмы усваивают серу из водной среды главным образом в виде сульфидного иона, с которого можно представить себе начало биогеохимического цикла. Живые организмы морского планктона восстанавливают сульфатный ион серы и используют ее для построения органических соединений, в частности белков.

После отложения остатков вымершего планктона на дно моря он подвергается разложению под действием гнилостных бактерий. В глубоких частях бассейнов седиментации, где происходит крупное скопление органики в результате деятельности указанных бактерий, освобождается сера в форме сероводорода. Одновременно в восстановительной среде без участия кислорода происходит развитие также сульфатредуцирующих бактерий, которые восстанавливают сульфаты морской воды до сероводорода. Возникший таким способом сероводород диффундирует в верхние горизонты бассейна, где подвергается действию свободного кислорода, который окисляет его как непосредственно, так и с участием аэробных сернистых бактерий. Эти бактерии окисляют сероводород до освобождения серы, которая концентрируется в их телах. После гибели бактерии приносят серу на дно бассейна, создавая скопления самородной серы биохимического происхождения. Деятельность некоторых видов бактерий может приводить к образованию как самородной серы так и сульфатов, которые в последующем также включаются в биогеохимический цикл.

С точки зрения представлений о формировании месторождений типа стратифицированных (полиметаллических) большое значение имеет познание механизма формирования самих сульфидных минералов железа, меди, свинца и цинка.

Наиболее распространенным сульфидом в осадочных породах является пирит, встречаясь во всех видах концентрации от рассеянного состояния до крупных скоплений. Пирротин, халькопирит, сфалерит и галенит распространены не столь широко, но дают иногда локальные скопления в форме стратифицированных месторождений. Сульфиды встречаются в осадочных породах разного геологического возраста — от новейших осадков до докембрийских, часто сильно метаморфизованных осадочных толщ. Наиболее часто сульфидсодержащими породами являются черные сланцы, содержащие органический углерод или его метаморфический дериват — графит. Пирит встречается в виде прослоек и часто ассоциирован с карбонатами. Сульфиды меди часто ассоциируются с карбонатами — доломитами, а пирит железистых формаций — с сидеритовым материалом.

Накопление сульфидов металлов в осадочных толщах требуют выполнения следующих условий:

- 1) источника, производящего сульфидный ион;
- 2) присутствие легко мобилизованного металла;
- 3) условия, при которых соответствующий металлический сульфид будет устойчивым;
- 4) природной обстановки, удовлетворяющей устойчивости, осаждению и накоплению сульфидов.

Главным источником серы при осадочном минералообразовании являются сульфаты морской воды и значительно реже сера вулканического происхождения. Восстановление сульфатов до сероводорода осуществляется преимущественно за счет деятельности анаэробных бактерий *Desulphovibrio*, которые являются главными агентами превращения.

Химические и физические условия деятельности этих бактерий детально изучены Баас-Бекингом [49]. Пределы существования бактерий определяются значениями pH в пределах от 4,2 до 10, в то время как морская вода характеризуется $\text{pH} \sim 7,8$. Наиболее высокая величина Eh, при которых они могут развиваться, равна +110 мВ, а наиболее низкая составляет границу —500 мВ. Развитие самих бактерий относительно мало зависит от температуры в пределах гипертермной зоны. Наиболее интенсивно бактерии развиваются в рассолах, богатых магнием и селенатами. Размножение бактерий происходит в тесной зависимости от присутствия сульфатов. Так, их количество мало в болотных водах с низким содержанием сульфатов и соответственно увеличивается при возрастании содержания сульфатов. Хотя в целом сульфатредуцирующие бактерии относятся к гетеротрофам, но некоторые их представители могут существовать и развиваться в неорганической среде, если в ней присутствует водород. Л. Баас-Бекинг и Д. Мур допускают, что такое автотрофное существование может быть более обычным, чем это считалось раньше, хотя прямые наблюдения естественной среды показали, что значительная часть видов оказывается гетеротрофной и зависит от количества распадающегося органического вещества как источника энергии.

Большинство экспериментальных исследований выполнено с участием органической среды, которая создавалась добавлением лактатов или ацетатов. Эти соединения имитировали соответствующее естественное органическое вещество моря или дна озер. Утилизация органического вещества и сульфатного иона может быть представлена в виде следующего уравнения:

$$2\text{CH}_2\text{O} + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{CO}_2 + \text{S}^{2-}.$$

В условиях донных отложений бактерии воспроизводятся довольно быстро и количество их может находиться в пределах от 10^3 — 10^5 на 1 г осадков в восстановительных условиях. Лимиты естественной обстановки, определяющие вариации концентрации водородного иона и окислительно-восстановительного потенциала, представлены на рис. 16. На диаграмме точками показаны условия, при которых наблюдалась сульфатредуцирующая деятельность бактерий.

Так как бактериальные восстановители серы требуют органи-

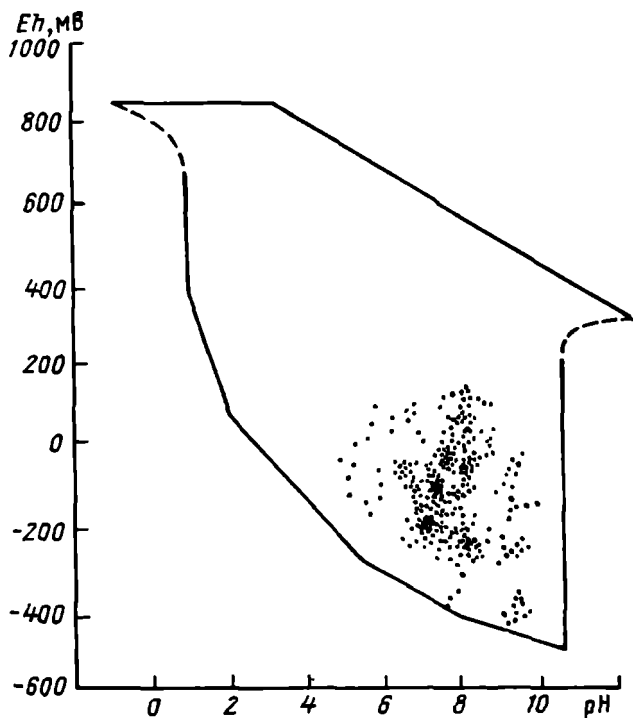


Рис. 16. Пределы естественной обстановки и бактериальная сульфатредукция. По Л. Баас-Бекингу

ческого субстрата, то их максимальное развитие приурочено к участкам седиментации, в которых большое количество органического вещества накапливается и разлагается. Сюда относятся два основных типа среды: 1) донные и существенно замкнутые массы воды, такие как Черное море и многие фиорды, где все органическое вещество, достигающее дна, защищено от кислорода и распада, и 2) мелководные, преимущественно открытые области, обусловленные высокой продукцией фотосинтеза, быстрым погружением больших количеств органического вещества, достигающего морского дна и погружения перед значительным окислением.

Продукты редукции сульфатов в этих условиях оказываются обильными у морского дна. Сероводород насыщает придонные воды свободно и может оставаться неокисленным в пределах большого объема воды, как это сейчас наблюдается в Черном море, в котором область сероводородного заражения охватывает всю область глубже 200 м до самого дна. Сульфиды металлов непосредственно осаждаются на морском дне. Генерация сульфидов представляет собой существенно аутигенный процесс.

Восстановление сульфата в другие сернистые соединения и, в частности, в сульфид железа путем аутигенных процессов в

прибрежных морских илах было изучено у берегов Южной Калифорнии. Содержание сульфатов в покрывающей морской воде достигало 2,64 ‰. Восстановление сульфатов происходит во всех случаях и варьирует от поверхности осадка до горизонтов глубже 2 м. Концентрация сульфатов в межпоровых водах осадков заметно уменьшается с глубиной и указывает на естественное восстановление. Там, где восстановительные условия начинаются с поверхности осадка, наблюдается уменьшение сульфата до почти полного исчезновения на глубине 1,0—1,5 м. Тем не менее сульфат никогда не исчезает полностью, несмотря на интенсивность редукции. Однако такой результат исследования может быть результатом аналитического метода, при котором происходит окисление серы. Продуктом сульфатредукции является свободный сульфид, который превращается в осадках в самородную серу и сульфид железа, который оказывается доминантной формой нахождения серы. Однако могут существовать и метастабильные сульфиды железа.

Биогенный сульфид формируется в застойных природных водах, а также во время диагенеза органических осадков, и при этом любой металлический ион может приводить к образованию тех сульфидов, которые оказываются устойчивыми при данных условиях. В настоящее время имеется обстоятельная информация об устойчивости сульфидов и ассоциированных с ними веществ в низкотемпературных водных условиях (рис. 17).

На этом рисунке представлена упрощенная Eh — pH диаграмма по Л. Баас-Бекингу с границами бактериальной сульфатредукции и соответствующими сульфидами различных металлов. Можно видеть, что все они являются устойчивыми при естественных условиях сульфатредукции.

Сульфиды всех главных халькофильных металлов воспроизводятся в настоящее время при бактериальной сульфатредукции в лабораторных условиях искусственно. В лабораторных условиях сульфиды ряда металлов воспроизводятся указанным путем, хотя состав и механизм формирования различных минералов окончательно не выяснены.

В общем допускается, что первым продуктом взаимодействия окислов, гидроокислов или карбонатов железа с сероводородом будет гидротроилит состава $\text{Fe}(\text{OH})(\text{SH})$. Дальнейшая реакция с H_2S приводит к возникновению дисульфидгидридного железа $\text{Fe}(\text{SH})_2$, которое может превращаться в пирит следующим путем:

$$\text{Fe}(\text{SH})_2 + \text{S} \rightarrow \text{FeS}_2 + \text{H}_2\text{S}; \quad \text{Fe}(\text{SH})_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{FeS}_2 + \text{H}_2\text{O}; \quad \text{Fe}(\text{SH})_2 + 2\text{Fe}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{FeS}_2 + 2\text{Fe}(\text{OH})_2 + 2\text{H}_2\text{O}.$$

Другие метастабильные соединения железа с серой могут быть представлены $\text{Fe}_3\text{S}_2\text{O}_2$ (сульфомагнетит), Fe_2S_3 . Но несомненный пирротин не удалось воспроизвести подобным путем. При низких температурах в кислых условиях формируется марказит, при щелочных — пирит. Так что марказит обычно ассоциируется с нормальными застойными пресноводными условиями. Большин-

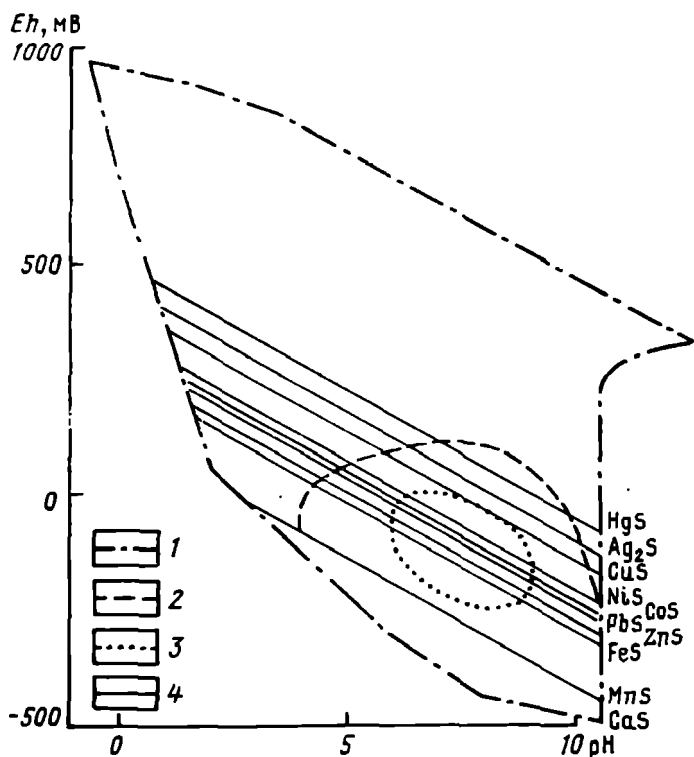


Рис. 17. Eh—pH пределы «естественной водной среды». 1 — внешняя граница бактериальной сульфатредукции (пунктирная линия); 2 — бактериальная сульфатредукция при нормальных условиях; 3 — то же, оптимальные условия; 4 — границы сульфат-сульфидного равновесия. По Л. Баас-Бекингу.

ство же сульфидов железа в осадочных породах представлено пиритом, что соответствует морским условиям седиментации. При низкотемпературных условиях был получен черный сульфид железа состава $13 \text{ FeS} : 87 \text{ FeS}_2$. Таким образом, образованию типичного пирита осадочного происхождения предшествуют недолговечные промежуточные продукты сульфатредукции, что в общем зависит от малых колебаний химии среды осаждения.

Проведенные до настоящего времени экспериментальные исследования по бактериальному осаждению свинца, цинка, меди и других металлических сульфидов немногочисленны, но их результаты имеют большое значение для понимания генезиса стратифицированных рудных месторождений. Осаждение указанных металлов бактериальным путем принципиально возможно и экспериментально доказано. Однако важным вопросом является токсичность некоторых металлов, в частности меди, по отношению к бакте-

риям, производящим сероводород. Естественно, что токсичность меди зависит от степени ее концентрации в растворе.

Следует отметить, что проблема токсичности меди исследовалась количественным путем при возрастании концентрации сульфата меди в среде, где происходило восстановление с помощью бактерий *Desulphovibrio*. Этот род бактерий использует молекулярный водород при редукции сульфата в сульфид согласно реакции $\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}_2 \rightarrow \text{S}^2 + 4\text{H}_2\text{O}$.

Количество водорода измерялось без нарушения системы сульфатредукции. Активность бактерий определялась по уменьшению водорода в отдельных пробах в течение трехнедельного периода при разном количестве $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ [53]. Подобными опытами было установлено, что прекращение сульфатредукции посредством бактерий *Desulphovibrio* происходит при достижении концентрации сульфата меди 0,249 % в растворе. Таким образом, при более низких концентрациях токсичность сульфата меди в отношении сульфатредуцирующих бактерий не является существенной. Поскольку в природных водах сульфат меди в чрезвычайно редких случаях достигает токсичной концентрации, то естественно можно допустить, что сульфатредуцирующая деятельность определенных анаэробных бактерий является важным фактором осаждения халькофильных металлов в гипергенной зоне нашей планеты.

В течение всей геологической истории микроорганизмы, в том числе сульфатредуцирующие бактерии, выполняли огромную геохимическую работу в отношении дифференциации металлов в земной коре и, следовательно, в процессе формирования гипергенных рудных месторождений. Современные геохимические и палеобиологические данные свидетельствуют о глубокой древности биосферы Земли и соответственно большой древности свободного кислорода со всеми вытекающими последствиями для металлогении докембрия вообще. Однако остается неясным вопрос относительно реальных количеств свободного кислорода в древних биосферах нашей планеты. В этом отношении мы можем высказать лишь самые общие предположения. Так, окислительные функции биосферы Земли менялись в течение геологического времени в связи с эволюцией организмов. Общая схема вероятной эволюции ферментов окислительных функций в геологической истории была намечена Е. А. Бойченко (1968 г.) и представлена в табл. 44. В этой таблице границы докембрийского времени выделены схематически, но для самых ранних этапов отмечается, что H_2 , HS^- , H_2S окислялись с помощью организмов [2].

Возникновение жизни относится к самым ранним эпохам существования Земли. Согласно биологическим и биохимическим представлениям, способ питания органическими веществами, возникшими абиогенным путем, у первых живых организмов был наиболее простым. Иначе говоря, первые живые организмы нашей планеты были гетеротрофными. Они были первыми в мировом океане и использовали растворенные в воде органические вещества, возникшие абиогенным путем, возможно еще в космическую

Эволюция окислительных функций

Возраст	Окислительно-восстановительные процессы, вызываемые организмами	Eh	Участие металлоферментов
AR	Окисление органических веществ бактериями при брожении H_2 , HS^- , H_2S при хемосинтезах H_2 , HS^- , H_2S при фотосинтезе бактерий и синезеленых водорослей	От $-0,42$ до $+0,05$	Малоспецифичное активирование ферментов ионами металлов Ферменты с негеминным Точка Пастера
PR	Окисление S , NH_4^+ , а также Fe и, вероятно, других металлов при хемосинтезах бактерий и водорослей H_2O при фотосинтезе водорослей	До $+0,42$	Ферменты с геминным Fe
		До $+0,82$	Биметаллические ферменты с Fe и Mn
PZ	Распространение фотосинтеза у архегонидальных растений суши и увеличение в связи с этим количеств O_2 в атмосфере	До $+0,82$	Сложные циклы ферментативных реакций, связанные со структурами клеток и участием многих металлов
MZ	Приспособление голосеменных, а в конце эры и покрытосеменных растений к использованию более яркого света в фотосинтезе, усовершенствование окислений разными организмами		Локализация окислительно-восстановительных процессов в отдельных органах
	Ускорение темпов окислений в биосфере под влиянием деятельности человека	—	Возрастание специфичности и масштабов окислений

стадию развития земной материи в первичной туманности. Способность к самостоятельному — автотрофному питанию могла развиться только позднее в результате превращений и изменений внутренней физико-химической структуры организмов. Первичные гетеротрофные организмы мирового океана существовали, по-видимому, долго, наряду с появлением и развитием автотрофных фотосинтезирующих организмов, создававших свободный кислород. В течение истории Земли в океане шла борьба между первичными организмами, поглощающими кислород, и фотосинтезирующими, его освобождающими. В раннедокембрийское время в океане, обогащенном H_2S , было мало свободного кислорода — он уходил на хемосинтез первичных поглощающих O_2 организмов и окисление

вулканических газов. В океане было много веществ и организмов, что приводило к относительно малому содержанию O_2 в эвфотической части морской среды. Вероятно, глубины океана были насыщены H_2S и напоминали современный бассейн Черного моря. Шла химическая борьба за существование между фотосинтезирующими организмами планктона в освещенной части моря и другими организмами, поглощающими кислород при хемосинтезе и после своей гибели, что было основной причиной, определяющей количество свободного кислорода в биосфере. Эта борьба за существование завершилась победой фотосинтезирующих организмов, которые отгоняли анаэробную микрофлору в зону формирования глубоководных илов.

Однако процесс развития окислительной биосферы был, вероятно, весьма сложным и прошел ряд этапов. Многие стороны этого процесса нам неизвестны. Некоторая расшифровка этих этапов биогеохимических процессов возможна на основе интерпретации колебаний изотопного состава серы самых древних осадочных пород. Теоретический анализ геохимии изотопов серы в самых древних сохранившихся горных породах был выполнен М. Шидловским. Изотопные свидетельства в пользу бактериальной сульфатредукции были получены для пород с возрастом 2800—3100 млн. лет [43]. Однако оказалось, что диапазон колебаний изотопных отношений серы ($\delta^{34}S$) из древних осадков Исуа в Западной Гренландии с возрастом 3800 млн. лет очень узок и полностью соответствует интервалу, характерному для источников серы мантийного происхождения и троилитовой фазы метеоритов. В целом данные по изотопному составу серы в докембрийских формациях позволяют заключить, что сульфатное «дыхание» явилось относительно поздним событием в эволюции биоэнергетического процесса. Фотосинтез предшествовал сульфатному «дыханию», что подтверждается геохимическими и палеонтологическими данными. Причем зарождение фотосинтеза, вероятно, фиксируется эпохой формирования комплекса Исуа в Западной Гренландии. Это согласуется также с теми современными биологическими представлениями, что фотосинтезирующие (сероокисляющие) серобактерии должны рассматриваться как наиболее вероятные предки сульфатредуцирующих. Эти первичные фотосинтезирующие бактерии использовали водород сульфида — вероятно H_2S вулканического происхождения вместо воды, в качестве донора электрона согласно уравнению $1/2H_2S + CO_2 + H_2O \rightarrow CH_2O + H^+ + 1/2SO_4^{2-}$. Вышеуказанным способом появились первые сульфаты мирового оксана. В целом изотопная геохимия сульфид-сульфатных пар раннего докембрия дает серьезные указания в пользу предположения о том, что фотосинтезирующие серобактерии изобиловали в древних морях, в то время как очень мало данных присутствия сульфатредуцирующих организмов. Эти данные начинают появляться с эпохи с 3100—2800 млн. лет тому назад.

Таким образом, данные современной геохимии свидетельствуют о большой древности фотосинтеза в биосфере, который первонач-

чально был связан с микроорганизмами моря и лишь впоследствии стал неотъемлемым свойством многоклеточных растений суши. Роль живого вещества в концентрации металлов в отдельных участках литосферы, несомненно, носила комплексный характер. Прямые концентрационные функции организмов существенно менялись в ходе естественного отбора, при котором организмы отбирали наиболее полезные для себя относительно немногие металлы. В ходе эволюции живое вещество как бы очищалось от избытка ряда металлов, обладающих токсическими свойствами. Но в то же время при разных условиях захоронения древней органики создавались благоприятные области для накопления металлов. По существу, в течение всей геологической истории организмы в процессе жизнедеятельности и гибели создавали геохимические барьеры как сорбционного, так и химического типов, которые играли решающую роль в формировании многих осадочных рудных месторождений.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Весь изложенный выше материал вскрывает многогранные связи между металлами, растворенными в природных водах, и формированием органических веществ в земной коре.

Еще живые организмы, обладая различными концентрационными функциями, извлекают из окружающей среды многие металлы, которые включаются в различные биохимические функции в качестве катализаторов или пассивно накапливаются в живых тканях.

В течение всей геологической истории суммарная масса — органического вещества — рассеянного и концентрированного, захороненного в осадочных толщах, достигает $7,2 \cdot 10^{15}$ т $C_{орг}$. По некоторым оценкам, вероятно заниженным, вся масса вещества, созданная жизнью за всю историю существования земной коры, составила $\sim 9 \times 10^{17}$ т $C_{орг}$. За все время существования земной коры через живые организмы прошло примерно $0,9 \cdot 10^{17}$ т минеральных веществ, что составляет 6,4 % всей массы осадочных пород континентального сектора стратисферы.

В огромном большинстве случаев среднее содержание металлов в живых организмах ниже кларков литосферы и средних содержаний в почвах. Однако концентрация металлов в живых организмах значительно превышает их концентрацию в природных водах, откуда в основном извлекаются металлы. Сопоставление концентрации организм — водная среда позволяет судить о масштабах собственно биологического накопления металлов; естественно, что масштабы эти оказываются огромными и косвенно имеют отношение к осадочному рудообразованию.

Встречаемые аномально высокие концентрации металлов в живых организмах возникают вследствие физиологических особенностей некоторых видов организмов или обогащенности металлами среды их обитания. Физиологическая роль и масштабы накопления металлов менялись в процессе эволюционного развития жизни.

Ионы металлов, находящиеся в природных растворах, определенным образом взаимодействуют с продуктами разложения растительного и животного вещества — с косным органическим веществом. Взаимодействие выражается в установлении ионных, координационных и адсорбционных связей. В целом характер взаимодействия определяется физико-механическими свойствами металлов и органических лигандов.

Для истолкования избирательной связи и некоторых металлов с определенными лигандами может быть привлечена концепция жестких и мягких кислот и оснований (ЖМКО). Полученные геохимические данные говорят о том, что содержание металлов в ископаемых углях, как правило, ниже кларков для осадочных

горных пород. Лишь немногие металлы представляют исключение из этого правила. Установлено, что в большинстве случаев содержание металлов в торфе более высокое, чем в растенных-торфообразователях. При разложении растения теряют металлы, которые перераспределяются в массе торфа или выносятся за пределы торфяного массива. Уровень накопления металлов органическим веществом на торфяной стадии углеобразования определяется составом органических лигандов и ландшафтно-геохимической обстановкой торфонакопления. В ландшафтно-геохимическую обстановку входят: положение зоны размыва и состав слагающих ее горных пород, геоморфологическая структура торфяника и физико-химические условия среды.

В горючих сланцах в среднем, в отличие от каменных углей, наблюдается повышенное содержание ряда металлов (не менее 12) по сравнению с кларковыми содержаниями их в земной коре. Эти же металлы также характерны и для нефтей. В горючих сланцах комплекс элементов металлов насчитывает 30 представителей, из которых в промышленных концентрациях присутствуют Ga, Mo, Pb, Zn, Re, W. Наблюдаются коррелятивные связи между металлами горючих сланцев и гуминовой составляющей органического вещества.

В нефти присутствуют некоторые металлы в ощутимых количествах. Первоначальное их накопление в исходном материнском материале происходит при активном участии органического вещества. В процессе миграции микронепть поглощает металлы из вмещающих осадочных пород путем процессов адсорбции и хемосорбции. Подземные воды нефтяных месторождений взаимодействуют с нефтью и отчасти служат источником металлов, находящих преимущественно в виде комплексных соединений. Дифференциальное накопление металлов в нефтях связано с химическими их свойствами, а также конкретной геохимической и палеогеографической обстановкой в нефтеносном бассейне. После формирования залежи возможен обратный процесс — часть элементов выносятся в подстилающие воды и осадочные породы.

Роль живых организмов в накоплении металлов менялась в течение истории Земли. Одна из основных тенденций заключалась в том, что живое вещество очищалось от тех металлов, которые обладали токсическими свойствами. После отмирания растительные организмы в различных водоемах создавали геохимические барьеры, благоприятные для формирования осадочных рудных месторождений в разных физико-географических зонах.

Решающую роль в создании органического вещества на нашей планете играл фотосинтез зеленых растений. По современным данным, этот геохимический процесс глобального масштаба возник очень давно, предшествуя дате 3,8 млрд. лет тому назад.

С вековой деятельностью фотосинтезирующих автотрофных организмов связаны различные формы геологического накопления органического вещества. В процессе захоронения этих организмов происходят процессы, существенно изменяющие их первоначаль-

ный биохимический состав. Большая часть первичного органического вещества минерализуется до CO_2 , H_2O и растворимых соединений, некоторая часть потребляется гетеротрофными организмами.

Однако в прошлом существовали условия при которых сохранялось косное ОВ, как источник микро-, а затем и концентрированной нефти. В других случаях создавались благоприятные условия для сохранения гомогенных скоплений ОВ в виде угля и сланцев. Но во всех этих случаях исходное органическое вещество испытывает сложные превращения, изучение которых на молекулярном уровне позволит оценить истинную роль ОВ в миграции и концентрации металлов. Изучение основных биохимических групп позволяет проследить путь их превращений, при которых образуются функциональные группы, способные вступать в реакции с минеральной частью осадка.

Так, например, белки, являющиеся высокомолекулярными полимерами аминокислот и составляющие более 50 % сухой массы живых организмов, после их отмирания распадаются на простые аминокислоты. Некоторая часть неминерализованных аминокислот через $-\text{OH}$, $-\text{COOH}$ группы способны образовывать комплексы с металлами. При прогрессивном литогенезе аминокислоты способны превращаться в гетероциклические соединения, которые также образуют металл-органические соединения.

Углеводы, составляющие в отдельных случаях до 70—80 % сухой массы живого вещества, являются полимерами моносахаридов. Они состоят из полиоксиальдегидов и кетонов и образуют устойчивые структуры живой материи: глюкозу, крахмал, целлюлозу, хитин, лигнин, танин. После гибели организмов эти соединения также распадаются на составляющие. Часть из этих соединений, особенно этиловый спирт, масляная, молочная, лимонная кислоты и др. образуют комплексы с минеральными компонентами или, подвергаясь воздействию микробов, превращаются в геополимеры, устойчивые в условиях земной коры.

Липиды являются биологическими образованиями, нерастворимыми в воде и растворимые в жировых растворителях. Наиболее хорошо изучены животные жиры и растительные масла, являющиеся глицеридами (сложными эфирами). В седиментогенезе и последующей истории осадка липиды распадаются на жирные кислоты и высокомолекулярные спирты, а также циклические кислоты, способные вступать в соединения с металлами и образовывать основную массу углеводородов нефти.

Природные смолы отличаются высокой устойчивостью к химическому и биологическому воздействию и представляют смесь кислот, сложных эфиров, спиртов и углеводов. В условиях диагенеза и прогрессивного катагенеза в результате реакций разлагаются они на терпены, углеводороды и смоляные кислоты, которые через $-\text{COOH}$ — группу способны вступать в реакции с металлами. Одним из производных смол является резинит — минерал угля, играющий роль концентратора некоторых металлов.

Рассмотрение генетических рядов природных органических соединений показывает, что после гибели организмов происходит существенное изменение исходного состава вплоть до полной минерализации. В одних случаях происходит дезинтеграция («упрошение»), в других — конденсация и полимеризация. Образуются соединения содержащие активные (функциональные) группы, посредством которых формируются металлоорганические комплексы. С изменением условий среды комплексы могут распадаться с высвобождением ионов металлов. В дальнейшем эти металлы могут накапливаться в какой-либо форме, отличающейся от исходной в пространственно-временном разрезе литосферы. И в любом случае роль органического, некогда живого вещества в геохимической истории ряда металлов остается несомненной.

Известно, например, что в смектите (разновидность слюды) происходят обменные реакции катионов слюды на органические соединения. Экспериментально получено около 9 000 органических производных смектита, в том числе с сахарами, аминокислотами, жирными кислотами и спиртами. Комплексы металлов образуются в диагенезе и в катагенезе. При этом возможен процесс их разложения с образованием широкого спектра углеводородов типа нефтяных (алифатических, нафтеновых и ароматических).

Дж. Хантом получен ряд органо-глинистых комплексов путем замещения ионов натрия в натриевом смектите аминами и аминокислотами, которые широко распространены и в современных осадках. Термическое воздействие (эквивалентное градиентам катагенеза) приводило к декарбокилированию и дезаминированию этих комплексов и образованию углеводородов нормального ряда от метана до и — гептана, включая изомеры. Таким образом подтверждается роль органического вещества в геохимической судьбе некоторых металлов¹.

Итак, анализ биохимического состава живого вещества и характер образующихся при его отмирании и захоронении соединений показывает возможность образования ими металлокомплексов.

Но накопление металлов частично происходит еще в процессе жизнедеятельности живых существ. Из всех элементов периодической системы Менделеева в живых организмах известно более 60. В первую очередь мы можем отметить Na, K, Mg, Ca, Mn, Fe, Cu, F и вероятность накопления V, Co, Mo, B, Zn.

Изучение элементарного состава растений позволило расширить наши представления о роли металлов в филогенезе. В процессе эволюции живого вещества переход от гетеротрофного развития в первичных водоемах к фотосинтезу сопровождался усилением концентрирования Al, Ca, Ti, Cr, Mn, Fe, Cu, Zn и проявлением избирательности накопления элементов. Увеличение ассоциаций металлов и избирательности их накопления была обусловлена не только изменением геологических условий, проявлением специфических процессов (например, металлогенических эпох и вызванных ими

¹ Хант Дж. Геохимия и геология нефти и газа. М., Мир, 1982, 704 с.

«полей» концентрации определенных элементов), но и изменением биохимического состава растений.

Поскольку основными источниками металлов в растениях являются не столько горные породы и почвы, на которых они произрастают, сколько их подвижные фракции, поэтому в настоящей работе был предложен новый подход в оценке масштабов биогенного накопления элементов. Способность растений накапливать металлы следует оценивать не по отношению к кларкам литосферы и даже не по средним содержаниям в почвах, а по отношению к их концентрациям в доступных для усвоения формах.

В результате расчетов коэффициентов биологического накопления с учетом растительной массы, установлено, что лишь шесть элементов: К, Са, Нg, В, Zn, Se, из 26 концентрируются растениями. Следует подчеркнуть, что сравнение концентрационной особенности растений должно проводиться по отношению к подвижной фракции почв.

Способность некоторых бактерий накапливать металлы с последующим формированием ископаемого ОВ довольно общезвестна. Особенно велико значение микроорганизмов в биогеохимической миграции элементов ввиду громадной скорости их размножения и самой высокой среди всех живых существ геохимической энергией. Поглощая из окружающей среды большое количество химических элементов, организмы возвращают их после отмирания в общий круговорот, определяющий некоторые важные геологические явления. Теперь однозначно решен вопрос о природе сульфатредукции. Сульфатредукция происходит под действием определенных анаэробных бактерий.

Не менее важна геохимическая функция бактерий как «модификатора» элементов. Так и в процессе своей жизни бактерии поглощают из окружающей среды химические элементы, находящиеся в определенной форме, а после отмирания возвращают в биосферу те же элементы в другой форме, в составе иных химических соединений, часто более доступных для усвоения другими организмами (например — многоклеточными) и обладающими большей миграционной способностью.

Концентрация металлов организмами моря (зоо- и фитопланктон) изучена достаточно полно и при этом установлено, что биологическая значимость химических элементов имеет тенденцию идти параллельно с содержанием их в океане. Нуждается в дальнейшем подтверждении идея биологически активных комплексов в живых организмах, считающихся ответственными за избирательность накопления элементов. Экспериментально доказано накопление ионов металлов на внутренних стенках клеточных мембран. Причины же групповой концентрации следует искать в аналогии свойств атомов или ионов металлов: плотности электронной оболочки, ионных радиусах и пр., исходя из периодической системы элементов.

Геохимическое значение металлосодержащих молекул в живом веществе определяется способностью сохраняться целиком или

фрагментарно после гибели организма, переходить в осадок, включаясь в процессы диагенеза. Химическое взаимодействие растворенных соединений металлов с продуктами разложения растительного и животного ОВ может привести к их существенному накоплению.

Возможные масштабы накопления металлов косным ОВ во многом определяются способностью к комплексообразованию типами связи. Однако до сих пор нет общей теории, которая бы объясняла связь между свойствами металлов и закономерностями их концентрации в ОВ. Важным шагом на этом пути является установление валентности металлов в природных органических соединениях, идентификация и структурные формы лигандов, их свойств.

В данной работе была предпринята попытка использовать одну из современных биоорганических концепций — концепцию жестких кислот и мягких оснований (ЖМКО) — для объяснения механизма образования и устойчивости хелатов. Указанная концепция исходит из того, что при образовании связи металлов с лигандами одни играют роль кислот, другие — оснований. При этом считается, что кислота — акцептор электронной пары, а основание — донор. Связь между кислотами и основаниями является координационной. Жесткие кислоты обладают низкой поляризуемостью, а химическую связь в комплексах — ионную. Мягкие кислоты обладают большой поляризуемостью, связь в комплексах преимущественно ковалентная.

Жесткие основания отличаются высокой электроотрицательностью, низкой поляризуемостью, трудной окисляемостью. Мягкие основания имеют низкую электроотрицательность и относительно легко окисляются.

По концепции ЖМКО прочные связи образуются при взаимодействии жесткой кислоты с жестким основанием или мягкой кислоты с мягким основанием. В комбинациях жестких и мягких соединений связи оказываются слабыми.

С позиций ЖМКО была дана оценка основных органических лигандов. В аминокислотах к взаимодействию способны амино- и карбоксильные группы, а также группы боковых цепей: ОН, Н — S — S. В углеводах — первичные и вторичные спиртовые группы, кетогруппы и карбоксил карбиновых кислот, образующихся в результате распада углеводов.

В липидах — это гидрофильная группа — COOH, группы СН пирольных колец. Присоединение металлов к продуктам распада лецитина к гуминовым кислотам происходит через карбоксильные и фенольные гидроксильные группы. Основные реакции идут с участием кислотной COOH и фенольной ОН группами одновременно. В реакции с металлами вступают также гидроксильные группы (C=O) хинонов и лиганды с S и N гетероорганических соединений. Общим критерием устойчивости комплексов в зависимости от лиганда является основность последнего по отношению к протону. В комплексах с ароматическими лигандами связь с металлом большая при наличии в ядре заместителей первого рода (типа

—NH₃ — OH — CH₃ и др.) и менее прочная в присутствии заместителей второго рода (—NH₂ — COOH, CH=O и др.).

В концентрированном ОВ гумусового ряда (гумусовые угли) преобладают относительно жесткие лиганды с группами COOH и OH ароматических соединений. В ОВ сапропелевого ряда (сапропелевые угли, нефть, горючие сланцы) наиболее активны гетероорганические соединения. Алифатические и алициклические углеводороды относятся к разряду «пассивных» геохимических групп.

Рассеянное органическое вещество имеет как правило смешанную, гумусо-сапропелевую природу и поэтому способность его к образованию комплексов с металлами будет определяться соотношением активных и пассивных кислот и оснований, их типами, а также составом вмещающих пород.

Итоговый уровень концентрации металлов в ископаемом ОВ зависит не только от их химических особенностей и характера лигандов, но и от физико-химических параметров среды, содержания самих металлов в растворенной фазе. Комбинации этих параметров, приоритет того или иного фактора определяют состав и последовательность накопления металлов (концентрационные ряды) в зависимости от геологии региона, характера гипергенных процессов, способа переноса элементов.

Наиболее полно процессы взаимодействия металлов с ОВ изучены в углях, в которых металлы составляют часть компонентов. Состав и количество металлов контролируется многими факторами. Прежде всего содержанием металлов в растениях — торфообразователях, возникновением органо-минеральных соединений в результате взаимодействия ОВ торфа с водными растворами торфяной залежи в период ее формирования и раннего диагенеза. Процессы рассеяния — концентрирования происходят при аутигенном минералообразовании и в эпигенезе, сопровождаемом гидротермальными новообразованиями. Изучение характера распределения элементов — металлов в углях показало, что большая их часть образует более низкие, чем кларковые значения для осадочных пород. Элементы, относительно обогащающих угли немного: Ge, Mo — в углях всех марок и Pb, As, Sr, B и Se в различных сочетаниях в зависимости от типа (марки) угля.

Таким образом угли могут рассматриваться как источник некоторых металлических полезных ископаемых. Но не только это определяет интерес изучения распространенности металлов в углях. Ассоциации выделяемых элементов служат индикаторами палеофациальной обстановки накопления и последующего преобразования ОВ, вторичных процессов в залежах и тем самым позволяют решать ряд важных задач исторической геологии.

Кроме того, многие элементы являются вредными примесями, вызывая коррозию материалов, загрязняя среду и поэтому изучение форм вхождения таких элементов в ОВ углей позволяет выработать соответствующие меры борьбы с такой опасностью.

Изучение состава металлов, обнаруженных в золе горючих

сланцев и нефтей, показало, что между этими группами ископаемого ОВ много общего. Хотя нефть пока не может служить источником каких-либо металлов, концентрация некоторых металлов в золе нефтей выше кларков литосферы. Установлено, что источники металлов в нефтях многообразны, но при этом прижизненное накопление их в родоначальном живом веществе не играет существенной роли. Ныне, с позиций ЖМКО наиболее вероятными процессами обогащения являются обменные реакции между РОВ горных пород и циркулирующими в этих породах растворами. Одни из реакций, зависящие от рН раствора и окислительно-восстановительного потенциала, температуры и, отчасти, геологического времени оказываются особенно благоприятными. Это определяет наличие парагенетических ассоциаций металлов, их концентрационную последовательность. Выделение и изучение этих концентрационных рядов позволяет обычно решать целый ряд геологических и технологических задач, связанных с использованием нефти.

В горючих сланцах накопление отдельных металлов достигает значений, характерных для промышленных минеральных месторождений соответствующих металлов. Одни из этих элементов, например, уран, являются унаследованными от исходного органического вещества, накапливающегося в клетках простейших организмов одноклеточных — водорослей, другие могли накапливаться в результате обменных реакций и образования хелатов. Третьи — сорбцией на поверхности органической массы. Помимо тяжелых металлов, в сланцах, или углеродистых планктоногенных породах обнаруживаются специфические ассоциации редких земель.

Концентрации этих элементов иногда настолько значительны, что выводят горючие сланцы в разряд металлических полезных ископаемых на редкие земли. Предвидение, проведение поисков, и последующее извлечение редкоземельных элементов возможно наиболее эффективно лишь при знании закономерностей их связи с веществом сланцев, механизма поступления и концентрации.

Все перечисленные вопросы далеки еще от полного разрешения и должны явиться объектом дальнейшего изучения.

Как уже отмечалось, всю биосферу Земли можно рассматривать в качестве активной зоны живого вещества, в которой почти все процессы миграции и осаждения металлов взаимосвязаны с жизнедеятельностью организмов. И при этом в течение всей, доступной для изучения, геологической истории микроорганизмы выполняли огромную геохимическую работу в отношении миграции и дифференциации металлов в биосфере и, следовательно, в процессе формирования многих гипергенных рудных месторождений.

В процессе жизнедеятельности организмы биосферы Земли по разному накапливают металлы, необходимые для их жизнедеятельности. Причем особое место в биогенном накоплении элементов занимает уран. Как отмечал В. И. Вернадский, концентрация урана органическим веществом — факт исключительный в его геохимической истории.

Проблема взаимодействия урана с живым веществом планеты представляется исключительно сложной. В недавней вышедшей монографии С. Г. Неручев показал, что в пределах гипергенной зоны происходит существенно биогенное накопление урана в осадках в условиях значительно повышенной его концентрации в водах палеобассейнов.¹ Однако при этом происходит ответная реакция живого вещества на повышение радиоактивности, которая заключается в усилении мутационного процесса. В то же время работа С. Г. Неручева позволяет по новому определить место горючих сланцев в классификационном ряду осадочных образований. При значительном фациальном разнообразии осадки подобного рода, которые обогащены планктонным органическим веществом и ныне находящиеся на различных стадиях катагенеза и метаморфизма, характеризуются одинаковым глобальным фактором образования — экстремальной биопродуктивностью простейших водорослей, особенно синезеленых.

Установленная повышенная концентрация Cu, V, Mo, Pb, Zn в доманькитах, Cd, Cr, Cu, Mo, Ni, Pb, V, Zn в черных сланцах США и Западного Урала, в сланцах Западной Сибири и Поволжья, в неогеновых сланцах Средней Азии парагенетически связана с накоплением урана и органического вещества.

В процессе захоронения и преобразования органического вещества могут происходить сорбционные явления накопления металлов, кроме первоначального биогенного накопления.

В последнее время экспериментально доказано нарастание коэффициента биологического накопления металлов в ряду организмов: растения — суши — рыбы — моллюски — кораллы — водоросли (особенно синезеленые). В последних коэффициент биологического накопления варьирует от 400 до 1600 и более.

Накопление урана и ассоциированных с ним элементов находится в тесной связи с их концентрацией в бассейне осадконакопления. При этом по мере минерализации ОВ, ростом диагенетических потерь при его захоронении и последующим литогенезом возрастает относительная концентрация урана. Иными словами, окислительные процессы определяющие уменьшение органического вещества, приводят к относительной концентрации урана в конечном продукте диагенетических превращений. Однако, чем выше обогащенность осадка планктонным органическим веществом сапропелевого типа, тем больше накапливаются абсолютные количества урана и парагенетических ему элементов.

Накопление урана в клетках простейших эукариот происходит на мембранных органеллах («аппарат Гольджи»). Ионы металлов, находящиеся в растворе, фиксируются на внутренних поверхностях мембран, где они связываются специфическими протейнами и полисахаридами, которые впоследствии удаляются из клетки. А у таких организмов как кокколиты уран связывается уроновыми кислотами и сульфатами полисахаридов.

¹ Неручев С. Г. Уран и жизнь в истории Земли. Л., Недра, 1982. 208 с.

Итак, современными геохимическими данными устанавливается прижизненное накопление урана и ряда элементов в клетках организмов, характеризующихся высокими значениями коэффициента биологического накопления и экстремальной биопродуктивностью. Это все является важным фактором накопления урана в осадочных породах. Однако существенной предпосылкой для подобного накопления является поступление урана в водоемы из глубинных — вулканогенных источников, связанных с процессами глубинной тектоники, в частности с рифтогенезом и сопровождающей гидротермальной деятельностью.

Эта деятельность сопровождается появлением «облака» повышенных концентраций Fe, Mn, Cu, Ni, Zn, U, As, Si, P, N, CO₂. Появление подобного ряда элементов, выделившихся с эффузивными породами, термальными водами и газами стимулировало биопродуктивность планктона (P, N, CO₂). С другой стороны, такие элементы как U, As, Cu, Si и др. могли подавлять эволюционное развитие ряда групп организмов. Создавались экстремальные условия, в которых сохранялись и бурно развивались лишь простейшие типа синезеленых водорослей, кокколитов, хлореллы, которые отличались высоким коэффициентом биологического накопления урана и других элементов.

Подобное заключение подтверждается примерами условий существующих в настоящее время на оз. Киву в Африке, в ряде ограниченных мест Атлантического и Тихого океанов.

Накопление урана некоторыми организмами и последующее его отложение в осадках сапропелевого типа можно считать достаточно обоснованным фактом. Однако в планктоногенных породах, обогащенных ОВ, в обычных нефтематеринских породах, нефти и углях установлен довольно обширный набор элементов, многие из которых характеризуются весьма средними и даже низкими коэффициентами биологического накопления. Кроме того еще не полностью изучены индивидуальные соединения урана как в живом веществе, так и в косном ОВ (некроме). Но в исследованиях намечен генеральный путь по которому следует идти.

В концентрации и осаждении элементов в природе мы должны учитывать такие факторы как хемосорбция и адсорбция, влияние рН и E среды диагенеза, температуры водоема и геологического времени. Для оценки характера распределения (и накопления) того или иного элемента в органогенных осадках необходимо выявление и изучение природных металлоорганических соединений. Ключ к решению этих вопросов возможно находится в теории жестких и мягких кислот и оснований (ЖМКО), выявлении неизвестных еще геохимических свойств элементов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Адмакин Л. Е. Металлоносность генетических типов углей некоторых месторождений Забайкалья. Докл. АН СССР, 1974, т. 217, № 4, 919—922 с.
2. Базилевич Н. И., Родин Л. Е., Розов Н. Н. Географические аспекты изучения биологической продуктивности. Материалы V съезда Географ. общества СССР, Л., 1970, с. 27.
3. Бойченко Е. А., Саенко Г. Н., Удельнова Т. Н. Эволюция концентрирующей функции растений в биосфере. — Геохимия, 1968, № 10, с. 1260—1264.
4. Вассоевич Н. Б. Основные закономерности, характеризующие органическое вещество современных и ископаемых осадков. — В кн.: Природа органического вещества современных и ископаемых осадков, М., Наука, 1973, с. 11—59.
5. Виноградов А. П. Микроэлементы в жизни растений и животных. М., Изд-во АН СССР, 1952. 45 с.
6. Виноградов А. П. Геохимия редких и рассеянных элементов в почвах. М., Изд-во АН СССР, 1957. 250 с.
7. Варшал Г. М., Кошчева И. Я., Сироткина И. С., Велюханова Т. К. Изучение органических веществ поверхностных вод и их взаимодействие с ионами металлов. — Геохимия, 1979, № 4, с. 598—608.
8. Вознесенская Н. Г. Таллий в углях. — Геохимия, 1968, № 2, с. 207—217.
9. Войткевич Г. В., Закруткин В. В. Основы геохимии. Ростов-на-Дону, Изд-во РГУ, 1970. 240 с.
10. Гуляева Л. А., Пунапова С. А. Современное состояние проблемы и задачи изучения микроэлементов в составе нефтей и горных пород. — В кн.: Проблемы гидрогеологии и инженерной геологии. Минск, Наука и техника, 1978, с. 42—47.
11. Дегенс Э. Геохимия осадочных образований. М., Мир, 1967. 299 с.
12. Дегенс Э. Диагенез (и катагенез) органического вещества. — В кн.: Диагенез и катагенез осадочных образований. М., Мир, 1971, с. 307—352.
13. Зульфугарлы Д. И. Микроэлементы нефтей Азербайджана. Баку, Изд-во АН АзССР, 1963. 325 с.
14. Имшенецкий А. А. Микробиология целлюлозы. М., Изд-во АН СССР, 1953. 320 с.
15. Катченков С. М. К вопросу о накоплении в нефтях элементов семейства железа. — Докл. АН СССР, 1962, т. 143, № 2, с. 63—72.
16. Кизильштейн Л. Я. Формы миграции элементов и редкометалльная минерализация угольного вещества. — Литология и полезные ископаемые, 1967, № 4, с. 127—129.
17. Кизильштейн Л. Я. Генезис серы в углях. Ростов-на-Дону, Изд-во РГУ, 1975. 198 с.
18. Кизильштейн Л. Я., Пугачев В. И., Челмокаева С. С. Распределение некоторых химических элементов в угольном веществе по результатам рентгеноспектрального микроанализа. — Труды VIII Междуна. конгр. по стратиграф. и геол. карбона. М., Наука, т. 5, 1979, с. 126—129.
19. Ковалев В. А., Бенсман В. Р. Зависимость концентрации некоторых металлических элементов в торфе от его основных характеристик. — Докл. АН БССР, т. XI, № 9, 1967, с. 832—836.
20. Ковальский В. В. Геохимическая экология. М., Наука, 1974. 280 с.
21. Ковда В. А. Минеральный состав растений и почвообразование. — Почвоведение, 1956, № 1, с. 6—38.
22. Кочепов В. А., Зинovieв В. В., Ковалева С. А. Некоторые особенности накопления урана в торфяниках. — Геохимия, 1965, № 1, с. 97—103.
23. Краускопф К. Осадочные месторождения. — В кн.: Проблемы руд-

ных месторождений. М., Изд-во Иностран. лит. 1958, с 58—120.

24. Летунова С. В., Ковальский В. В. Геохимическая экология микроорганизмов. М., Наука, 1978.

25. Манская С. М., Дроздова Т. В. Геохимия органического вещества. М., Наука, 1964. 305 с.

26. Манская С. М., Кодица Л. А. Геохимия лигнина. М., Наука, 1975. 230 с.

27. Малозольные и сверххлористые угольные концентраты. М., Недра, 1968. 220 с.

28. Неорганическая биохимия (Ред. Г. Эйхгорн). Т. 1. М., Мир, 1978. 350 с.

29. Перельман А. И. Геохимия эпигенетических процессов. М., Недра, 1968. 279 с.

30. Перельман А. И., Головин Е. А., Батулин С. Г. Гипергенные эпигенетические изменения в осадочных породах и их роль в рудообразовании. — В кн.: Геохимия осадочных пород и руд. М., Наука, 1968, с. 410—421.

31. Пирсон Р. Дж. Жесткие и мягкие кислоты и основания. — Успехи химии, 1971. Т. XI, вып. 7, с. 1256—1282.

32. Поплавко Е. М., Иванов В. В., Орехов В. С. Особенности металлоносности горючих сланцев и некоторые предположения о их генезисе. — Геохимия, 1978, № 9, с. 1411—1418.

33. Пуланова С. А. Микроэлементы нефтей, их использование при геохимических исследованиях и изучении процессов миграции. М., Недра, 1974. 215 с.

34. Радченко О. А., Шешина Л. С. К вопросу о геохимии порфириновых нефтей. Геол. сб. № 1, М., Гостоптехиздат, 1955, с. 57—92.

35. Раковский В. Е., Пигулевская Л. В. Химия и генезис торфа. М., Недра, 1978. 231 с.

36. Ратынский В. М. Значение водных растворов в накоплении редких элементов ископаемыми углями. — В кн. Очерки современной геохимии и аналитической химии. М., Наука, 1972, с. 474—481.

37. Родни Л. Е., Базилевич Н. И. Динамика органического вещества и биологических круговорот в основных типах растительности. М.-Л., Наука, 1965. 210 с.

38. Сапрыкин Ф. Я., Свентиховская А. Н. Закономерности редкометаллового оруденения современных торфяников. — Материалы к IX совещанию работников лабораторий геологических организаций. Вып. 7. Л., 1965, с. 95—102.

39. Свентиховская А. Н., Тюриннов С. Н. Микроэлементы в торфах и растениях торфообразователях. — В кн.: Химия и химическая технология. Вып. III (XVI). М., Недра, 1967, с. 71—76.

40. Тимофеев П. П., Боголюбова Л. И., Миессерова Л. В. Особенности распределения бора в юрских углях Ангаро-Чулымского прогиба в зависимости от палеогеографической обстановки осадко- и торфонакопления. — Химия твердого топлива, 1967, № 5, с. 96—102.

41. Уильямс Д. Металлы жизни. М., Мир, 1975. 290 с.

42. Успенский В. А. Баланс углерода в биосфере в связи с вопросами о распределении углерода в земной коре. Л., Гостоптехиздат, 1956. 160 с.

43. Шидловский М. Изотопный состав серы в докембрии. Свидетельства возникновения сульфатного дыхания. — Геохимия, 1980, № 2, с. 194—204.

44. Шпирт М. Я., Сендульская Т. И. Распределение германия и типы его соединений в твердом топливе.

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

46. Юдович Я. Э. Геохимия ископаемых углей. Л., Наука, 1978. 362 с.

47. Юдович Я. Э., Корычева А. А., Обручников А. С. Среднее содержание элементов-примесей в ископаемых углях. — Геохимия, 1972, № 8, с. 1023—1031.

48. Юровский А. З. Минеральные компоненты твердых горючих ископаемых. М., Недра, 1968. 215 с.

49. Bass Becking L. G., Moore D. Biogenic sulfides. — Econ. Geol., 1961, v. 56, p. 259—272.

50. Bowen H. J. Trace Elements in Biogeochemistry. London, N. Y. Acad. Press, 1966.
51. Saxby J. D. Metal-organic Chemistry of the Geochemical Cycle. Rev. of Pure and Appl. Chem., 1969, v. 19, p. 131—150.
52. Schnitzer M. Metall-organic matter interaction in soils and waters. Organic Compounds in Aquatic Environments. New-York, 1971, p. 297—315.
53. Temple K. L., Le Roux N. W. Syngensis of sulfide ores: sulfate reducing bacteria and copper toxicity. — Econ. Geol., 1964, 59, 271—278 p.
54. Tumell T. E. Studies on some Ancient Plants. Svensk Papers Tidning, 1964, No 9, p. 356—363.
55. Zubovic P. Physicochemical properties of certain minor elements as controlling factors in their distribution in coal. Coal Sci., Washington D. C., Amer. Chem. Soc., 1966, 221—230.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

А

Автографы 7, 133
Алабандин 123
Аланин 11
Аллювий 9
Алюминий 40, 96
Альдегиды 13
Аминокислоты 11, 16, 17, 44
Ангидрит 123
Антрацит 5, 18, 61
Арабиноза 13
Асфальтены 101
Асцидия 32
Атмосфера 9
Аттриг 54

Б

Баженовит 5, 6
Бактерии 15, 22, 28, 30, 31, 126, 127, 132
Белок 11, 15, 16, 19, 20
Биосфера 102, 115, 116
Богульник болотный 50
Богхед 78
Болотная растительность 7
Болотные воды 9
Брожение 133
Бурые водоросли 13
Бурый уголь 18, 47

В

Ванадий 91, 92, 93, 94, 106, 107
Витамины 22
Витрен 54
Водоросли 15, 18, 19, 22
Воск 14, 15, 16
Высшие растения 18

Г

Галактоза 13
Галактуроновая кислота 13
Галит 123

Гематит 120, 123
Гемин 103
Гемоглобин 100
Геохимический барьер 10, 125, 134
Германий 3, 9, 41, 42, 57, 58
Гетеротрофы 7, 29, 129, 133
Гидрослюды 76
Гипс 123
Глауконит 119, 123
Глюкоза 12
Голосеменные растения 22
Графит 114
Графитовый сланец 120
Грибы 14
Гриналин 120
Гуматы 35
Гуминовые кислоты 14, 16, 17, 41, 56, 57, 76, 81, 104, 107
Гумус 9

Д

Доломит 76, 123
Доманикит 5, 6
Двудольные растения 22
Древесина 15
Древесная растительность 7

Ж

Железо 39, 60, 68, 69, 103, 116, 117
Железобактерия 30
Живое вещество 33
Жирные кислоты 19, 20, 113
Жиры 14, 15, 19

З

Зола 23, 24, 26, 116
Зольность 10, 17, 24, 59

И

Ионный потенциал 40

К

Кальций 120
Кальцит 76, 123
Каменный уголь 18, 47, 61
Каолинит 76
Карбоангиореза 22
Кварц 76, 120
Кероген 76, 80, 81
Кислород 117
Кобальт 19
Коллоиды 117
Коэффициент биологического накопления 24
Кукурсит 78

Л

Лиганды 42, 113
Лигнин 13, 14, 15, 20, 45, 112
Лимонит 119, 123
Липиды 14, 15, 20, 22, 44
Лиственные растения 15
Лишайники 22

М

Магнетит 121
Магний 120
Марганец 94, 120
Медь 95, 101
Металлы в водных организмах 21—34
— в золе 27
— в морской воде 33
— в микроорганизмах 21—34
— в нефтях 87—99
— в почвах 26
— в растениях 21—34
— в углях 46—48
— щелочные 96—99, 102
Металлоорганические соединения 34
Метиловый спирт 13
Микроорганизмы 8, 29
Миннесотанит 120

Молибден 95
Монтмориллонит 76
Мхи 15, 22

Н

Натрий 113
Никель 91, 92, 93, 94
Нитратредуктаза 22
Нуклеопротенны 22

О

Органическое вещество в горных породах 4, 10
Органофильность 85

П

Папоротники 15, 22, 26, 51, 53
Пектинаты 22
Пептоны 20
Пирит 76, 120, 123, 126
Планктон 126
Пластоцианин 22
Плауны 13, 22, 51, 53
Подвижная фракция почв 25
Покрытосеменные растения 22
Полевой шпат 76
Полисахариды 20
Порфирины 100, 103, 106, 113
Почвенные воды 9
Почвы 25
Продукция ОВ 6, 7

Р

Радий 108
Растения суши 9, 25, 50
Родохрозит 123
Ртуть 111

С

Сапропелевый уголь 18, 19, 45
Сапропель 9, 18
Свинец 74, 110, 111

Связь адсорбционная 36
Связь ионная 35
Связь координационная 36
Семивитреп 54
Семпфюзен 54
Сера 126—127, 134
Сероводород 31
Сидерит 119, 123
Слапцы горючие 5,
Смолы 15, 20, 101
Стильпномелан 120
Сульфаты 31, 126, 129
Сульфатредукция 129, 130
Сульфиды 126, 127

Т

Титан 95
Торф 9, 18, 35, 50, 53, 64, 65, 71
Травы 7

У

Углеводороды 106
Углеводы 12, 13, 15, 20, 44
Уксусная кислота 13
Уран 112

Ф

Фация глауконитовая 124
Фация окислительная 124

Фация сидеритовая 124
Фация сероводородная 124
Фенольная группа 41
Фенол 113
Ферменты 133
Фитобентос 7,
Фитопланктон 7, 9
Фоссилизация коэффициент 5
Фосфорит 123
Фотосинтез 8, 116
Фульваты 113
Фульвокислоты 41, 74, 75, 104, 107

Х

Хвойные 15, 51
Хвоши 15, 22, 51
Хелаты 36, 40, 41
Хемосинтез 133
Хлорелла 32
Хлорофилл 14, 22, 42, 44, 100, 103
Хром 94, 95

Ц

Целлюлоза 12, 13, 112
Цианидин 22
Цинк 95, 96

Ш

Шамозит 119, 123

ИМЕННОЙ УКАЗАТЕЛЬ

А

Адмакин Л. Е. 55
Аристовская Т. В. 30
Аронов С. Г. 15

Б

Баас-Бекинг Л. 128, 129, 130, 132
Базилевич Н. И. 6, 8, 9, 51
Бахман Д. 57
Башаркевич И. Л. 47
Белл С. К. 112
Бенсман В. Р. 53
Блом Л. 18
Бовен Х. 26, 28, 33
Бойченко Е. А. 22
Бондаренко Г. П. 39, 74
Боровик-Романова 28
Борхерт Г. 119
Бострам К. 32
Брукс Р. 27
Бугельский Ю. Ю. 41
Бурков Ю. К. 80, 86, 87

В

Вайн Дж. 112
Вайтер Е. 27
Вал-Кревелен Д. В. 18
Валединский Н. А. 31
Васильева Э. Г. 75
Вассоевич Н. Б. 3, 5, 10, 106
Вашингтон Г. 4
Ведеполь К. Т. 114
Вернадский В. И. 3, 6, 13, 37, 108
Виноградов А. П. 4, 23, 26, 27, 32,
33, 37, 88, 89, 106, 117
Винокуров С. Ф. 75
Войткевич Г. В. 3
Волков И. И. 114
Вологдин А. Г. 30

Г

Габбе Д. Р. 30
Гаррелс Р. 123
Генералова В. А. 69

Гинзбург А. И. 80, 81
Гольдшмидт В. М. 37
Гуляева Л. А. 42, 88, 97, 98, 100, 111
Гонцов А. А. 80
Гусева А. Н. 10

Д

Дегенс Э. 6
Джеймс Г. 120
Добрянский А. Ф. 88
Дроздова Т. В. 101

Е

Ескенази Г. 41, 71

Ж

Жаров Ю. Н. 39
Жемчужников Ю. А. 46

З

Зильберминц В. А. 111
Зубовик П. 38, 61, 69, 70, 71, 112
Зульфугарлы Д. И. 88, 95, 96, 100

И

Иванов М. В. 32
Игнатович М. 18
Ильин В. Б. 25
Имшенецкий А. А. 13
Исаченко Б. Л. 31
Иткина Е. С. 49, 111

К

Каменева А. И. 15, 18
Каплан И. Р. 32
Катченков С. М. 88, 93, 100, 107, 114
Кашпар Я. 26
Кизильштейн Л. Я. 3, 39, 54, 72, 110
Кларк Ф. 4
Клоуд П. Е. 121

Ковалев В. А. 53
Ковальский В. В. 3, 28, 29, 34
Ковда В. А. 6, 7, 10, 22, 23, 51
Кодина Л. А. 13, 112
Конивец В. И. 80, 86, 87
Коченов А. В. 68
Крамбейн В. 123
Краускопф К. 95

Л

Ларгин И. Ф. 53, 63
Левашкевич Г. А. 40
Лейтван Ф. 112
Летунова С. В. 28, 29
Лейфман И. Е. 11
Ликари Г. Р. 121
Лосицкая И. Ф. 97
Ляликова-Медведева Н. Н. 30

М

Манская С. М. 13, 42, 56, 57, 112
Мур Д. 128
Мур К. 32
Муратов В. Н. 18

Н

Нестеренко Л. Л. 15
Никонов М. М. 56

П

Пейве А. В. 22, 41
Перельман А. И. 10, 23, 63, 125
Перфильев Б. В. 30
Петрунина Н. С. 28
Пирсон Р. Дж. 115
Полянский А. 126
Полынов Б. Б. 23, 63
Поплавко Е. М. 85
Приемская С. Е. 63
Пуанова С. А. 89, 91, 92, 93, 96, 97, 98, 102, 103
Пустовалов Л. В. 124

Р

Радченко О. Л. 94, 102, 106
Ратынский В. М. 37, 39, 57: 71
Родин Л. И. 6, 8, 51
Розов Н. Н. 6
Ропов А. Б. 14
Рослер Х. 112
Рухин Л. Б. 119
Рязанов И. В. 70

С

Саенко Г. Н. 33, 34
Салаи А. А. 41, 56
Салми М. 50
Сапрыкин Ф. Я. 50, 68
Свайн Д. 26, 74
Свенти А. М. 50
Свешников И. А. 31
Свентиховская А. Н. 49
Сендульская Т. Н. 42, 58
Скирнер С. 74, 75
Соколов Е. И. 41
Сорокин Ю. И. 31, 32
Стадников Г. Л. 19
Стадниченко Т. 70
Страхов Н. М. 3, 5, 62, 63
Суббота М. И. 108

Т

Тараканова Е. И. 71
Тейлор С. 4
Тимофеев П. П. 69, 74
Трейбс А. 100, 102
Травин А. Б. 69
Тюремнов С. Н. 49

У

Уильямс Д. 44
Успенский В. А. 5, 6, 7

Ф

Ферсман А. Е. 4

Х

Холодков Ю. И. 3
Хрисанфов А. И. 61
Хрусталева Г. К. 80

Ч

Чикенов В. А. 101
Чуффолотти Л. 100, 101

Ш

Шеффи Н. 70
Шешина Л. С. 106
Шидловский М. 134
Шнитцер М. 74, 75
Шпирт М. Я. 42, 58
Шоу В. 33
Шроль Е. 114
Штернберг Л. Е. 30

Щ

Щербина В. В. 37, 39, 95

Э

Эдельгаузен Л. 18

Ю

Юдович Я. Э. 39, 46, 47, 70, 112
Юровский А. З. 47, 48

Я

Явтух Г. В. 81
Якушевская И. В. 8
Янда И. 114
Ярошевский А. А. 4

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	3
Глава I. Происхождение и состав органического вещества в осадочных горных породах	4
Живое и ископаемое органическое вещество литосферы	4
Биохимический состав живого вещества и состав продуктов его распада	10
Глава II. Металлы в растениях суши, микроорганизмах и водных организмах	21
Металлы в растениях	21
Металлы в микроорганизмах	28
Металлы в водных организмах	32
Глава III. Взаимодействие металлов с косным органическим веществом	34
Типы связи металлов с органическим веществом	35
Характер связи металлов с природным органическим веществом	37
Свойства органических лигандов	40
Глава IV. Металлы в органическом веществе ископаемых углей	46
Металлы в растениях торфообразователей	49
Металлы в составе органоминеральных соединений	52
Концентрация металлов и ландшафтно-геохимическая обстановка торфонакопления	62
Глава V. Концентрация металлов в горючих сланцах	76
Распределение металлов в горючих сланцах	76
Металлы в горючих сланцах как показатели обстановки их образования	85
Глава VI. Концентрация металлов в нефтях	87
Характер распределения микроэлементов в нефтях	87
Формы соединений металлов в нефтях	99
Источники и пути накопления металлов в нефтях	102
Глава VII. Концепция жестких, мягких кислот и оснований и концентрация металлов в ископаемом органическом веществе	109
	155

Глава VIII. Роль органического вещества в создании условий для накопления металлов	115
Заключение	136
Список литературы	146
Предметный указатель	149

**Георгий Витольдович Войткевич,
Леонид Яковлевич Кизильштейн,
Юрий Иванович Холодков**

**РОЛЬ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА
В КОНЦЕНТРАЦИИ МЕТАЛЛОВ
В ЗЕМНОЙ КОРЕ**

Редактор издательства М. Д. Мигрзоева
Обложка художника Н. В. Гусева
Художественный редактор Е. Л. Юрковская
Технический редактор М. Е. Карева
Корректор И. Ю. Каменская

ИБ 3985

Сдано в набор 09.06.82. Подписано в печать 29.11.82. Т-20880
Формат 60×90^{1/16} Бумага типографская № 1 Гарнитура литературная
Печать высокая Усл. печ. л. 10,0 Усл. кр.-отт. 10,37 Уч.-изд. л. 11,22
Тираж 640 экз. Заказ 11629/8328-1. Подписное. Цена 1 р. 90 к.

Ордена «Знак Почета» издательство «Недра», 103633, Москва, К-12,
Третьяковский проезд, 1/19

Московская типография № 6 Союзполиграфпрома при Государственном
комитете СССР по делам издательства, полиграфии и книжной торговли.
109088, Москва, Ж-88, Южнопортовая ул., 24.

Глава VIII. Роль органического вещества в создании условий для накопления металлов	115
Заключение	136
Список литературы	146
Предметный указатель	149

**Георгий Витольдович Войткевич,
Леонид Яковлевич Кизильштейн,
Юрий Иванович Холодков**

**РОЛЬ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА
В КОНЦЕНТРАЦИИ МЕТАЛЛОВ
В ЗЕМНОЙ КОРЕ**

Редактор издательства М. Д. Мигрзоева
Обложка художника Н. В. Гусева
Художественный редактор Е. Л. Юрковская
Технический редактор М. Е. Карева
Корректор И. Ю. Каменская

ИБ 3985

Сдано в набор 09.06.82. Подписано в печать 29.11.82. Т-20880
Формат 60×90^{1/16} Бумага типографская № 1 Гарнитура литературная
Печать высокая Усл. печ. л. 10,0 Усл. кр.-отт. 10,37 Уч.-изд. л. 11,22
Тираж 640 экз. Заказ № 629/8328-1. Подписное. Цена 1 р. 90 к.

Ордена «Знак Почета» издательство «Недра», 103633, Москва, К-12,
Третьяковский проезд, 1/19

Московская типография № 6 Союзполиграфпрома при Государственном
комитете СССР по делам издательства, полиграфии и книжной торговли.
109088, Москва, Ж-88. Южнопортовая ул., 24.

ОФФМАН П. Е., Буш Э. А. Фундаментальный и сопутствующие процессы формирования земной коры. 20 л., 3 р. 50 к.

На основании кондиционных графических описаний рассматривается методология изучения структур земной коры, проблемы тектонических движений и сопутствующие геологические процессы. Доказывается, что способ образования тектонических структур достоверно определяет их морфологию, распределение состава и мощностей пород, слагающих данную структуру.

Для геологов, особенно для тектонистов и специалистов по поискам нефтяных и газовых месторождений.



РУДИЧ Е. М. Движущиеся материи и эволюция океанического ложа. 20 л., 3 р. 40 к.

На основании анализа данных глубоководного бурения в Атлантическом, Индийском и Тихом океанах, их окраинных и средиземных морях выявлены общие закономерности пространственного размещения мелководных и глубоководных осадков различного возраста. Установлена тенденция к постепенному уменьшению относительной роли мелководных отложений в течение последних 160 млн. лет. Намечена возможная последовательность формирования океанических впадин и связь этого процесса с крупноамплитудными опусканиями земной коры. Отмечено значительное сходство и некоторые различия в развитии впадины Тихого океана и впадин Атлантического и Индийского океанов.

Для геологов, океанологов, геофизиков и географов.

Интересующие Вас книги Вы можете приобрести в местных книжных магазинах, распространяющих научно-техническую литературу, или заказать через отдел «Книга — почтой» магазинов:

№ 17—199178, Ленинград, В. О., Средний проспект, 61;

№ 59—127412, Москва, Коровинское шоссе, 20

ИЗДАТЕЛЬСТВО «НЕДРА»

1 p. 90 L

$\frac{103}{2}$

3907

НЕДРА