

**ВАРИАЦИИ ИЗОТОПНОГО СОСТАВА КИСЛОРОДА
В КОНКРЕЦИОННЫХ КАРБОНАТАХ
ИЗ ВЕРХНЕПАЛЕОЗОЙСКОГО ФЛИША УРАЛА**

© 2009 г. А. Т. Расулов

*Институт геологии и геохимии УрО РАН
620075, г. Екатеринбург, Почтовый пер. 7
E-mail: rasulov@igg.uran.ru*

Поступила в редакцию 01.11.2007 г.

Обсуждаются возможные причины неоднородности изотопного состава кислорода в конкреционных карбонатах из верхнепалеозойских флишевых отложений, распространенных на западном и восточном склонах Среднего и Южного Урала. Показано, что вариации значений $\delta^{18}\text{O}$ в конкрециях могли быть следствием участия в их образовании поровых вод, нестабильных по величинам отношений $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$. Материнскими для таких вод являются не морские, а континентальные бассейны, где, судя по изотопному составу кислорода конкреционных карбонатов, происходило формирование верхнепалеозойского флиша восточного склона Среднего Урала, а также частично Сылвинской и Юрюзано-Айской впадин Предуральяского прогиба. Только в Бельской впадине, и то не повсеместно, флиш имел нормально-морские условия накопления.

Ключевые слова: карбонаты, конкреции, изотопы, кислород, углерод.

Формирование терригенных толщ определяют ландшафтно-климатические, химические и биохимические факторы [15]. В то же время, при выяснении генезиса древних осадочных пород обычно ограничиваются использованием признаков, связанных с действием только одного – ландшафтно-климатического фактора. Это касается, в частности, и терригенной толщи верхнего палеозоя Урала, описываемой рядом исследователей [1, 8, 9, 13, 16, 17 и др.] как флишевая формация. Геохимические и биогеохимические процессы, имеющие отношение к ее седиментации, остались нераскрытыми. На восполнение этого пробела направлена предлагаемая статья. Цель работы заключалась в уточнении условий накопления флиша по данным конкреционных карбонатов.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Исследовались конкреции из верхнепалеозойской флишевой формации, распространенной на западном склоне Урала, в пределах Сылвинской, Юрюзано-Айской и Бельской впадин Предуральяского прогиба, а на восточном – на территории Покровской, Алапаевской и Егоршинско-Каменской синклиналей (рис. 1). Сведения, касающиеся размеров и морфологии конкреций, а также местонахождения и стратиграфического положения вмещающих их отложений, приведены в табл. 1.

Конкреционные карбонаты в разрезах флиша встречаются преимущественно в аргиллитах, лишь изредка – в алевролитах, слагающих верхние

(трансгрессивные) части ритмов третьего и четвертого порядков.

Визуально определялись макроскопические признаки – морфология и размеры конкреций, литология, структуры и текстуры вмещающих их пород. Состав стяжений изучался оптическими, химическими, термическими, рентгенометрическими и ИК-спектроскопическими методами. Анализировались образцы, отобранные из внутренних частей конкреций, распиленных по короткой оси.

Оптические свойства конкреций исследовались на поляризационном микроскопе Amplival. Химические анализы стяжений были выполнены по общепринятой методике. Термическое изучение осуществлялось на дериватографе G-425 при следующих условиях: навеска 1200 мг, скорость нагрева 10 град/мин., интервал от 20 до 1000°C, инертное вещество – прокаленный до 1000°C оксид алюминия, атмосфера печи – воздушная. Рентгенофазовые анализы выполнялись на дифрактометре ДРОН-05 в медном фильтрованном излучении. Пробы для ИК спектроскопии были приготовлены следующим образом: 1.5 мг вещества измельченной конкреции и 600 мг бромистого калия, помещенные в вибромельницу, истирались до размера частиц 5 мкм. Затем смесь была спрессована под давлением 10000–12000 кг/см². Полученные таблетки были подвергнуты инфракрасному облучению на приборах UR-20 и Specord.

Для изотопного анализа углерода и кислорода образцы конкреций были разложены до CO₂ в ортофосфорной кислоте [31]. Измерения значений $\delta^{13}\text{C}$

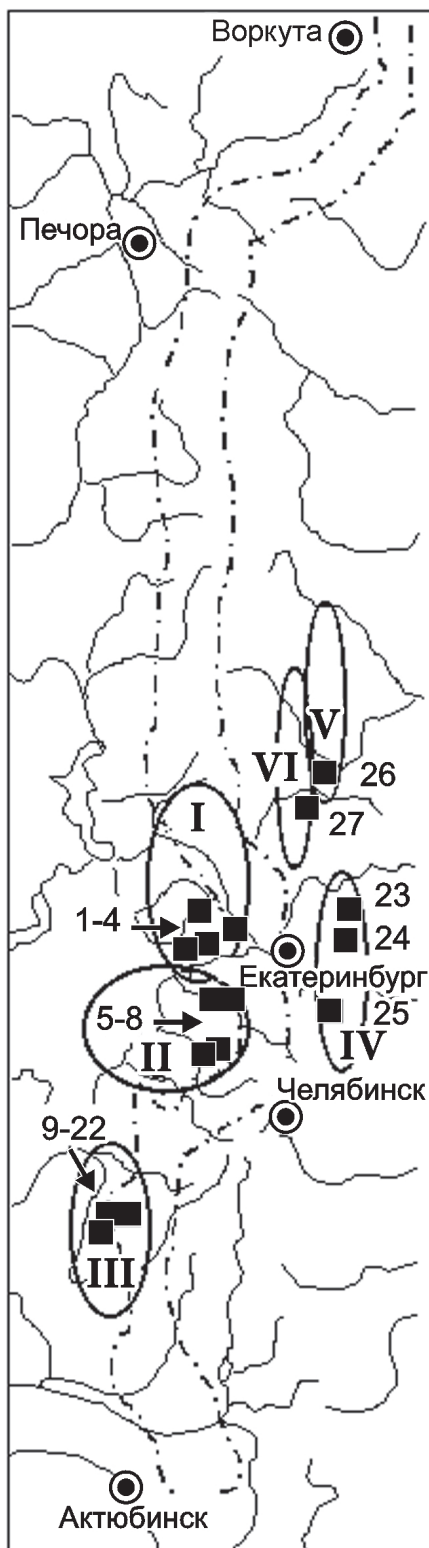


Рис. 1. Схема расположения пунктов отбора проб изученных конкреционных карбонатов.

I–III – впадины: I – Сылвинская, II – Юрюзано-Айская, III – Бельская; IV–VI – синклинали: IV – Егоршинско-Каменская, V – Алапаевская, VI – Покровская. Здесь и далее цифрами на рисунках обозначены номера образцов.

и $\delta^{18}\text{O}$ углекислоты, экстрагированной из порошков конкреций, проводились на масс-спектрометре MAT-250 в Институте Литосферы РАН (Москва). В качестве рабочего стандарта при масс-спектроскопических анализах была использована CO_2 со значениями $\delta^{13}\text{C} - 7.7 \text{ PDB}$, $\delta^{18}\text{O} - 11.9\text{‰ SMOW}$.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЙ

В химическом составе конкреций из позднепалеозойского флиша Урала преобладают CaO и CO_2 (табл. 2). Все изученные образцы обнаруживают эндотермический эффект при температуре $890\text{--}920^\circ\text{C}$, характерной для диссоциации CaCO_3 . По рефлексам $3.83, 3.02, 2.49, 2.27, 2.06, 1.87, 1.80 \text{ \AA}$ на дифрактограммах и по полосам поглощения в области $718, 878$ и $1430\text{--}40 \text{ см}^{-1}$ в инфракрасных спектрах было установлено присутствие в конкрециях кальцита, помимо которого они содержат также кварц, глинистое вещество, а иногда и примесь органики.

Конкреции из флиша Урала имеют широкий диапазон вариации изотопного состава кислорода (табл. 3, рис. 2). Крайне изменчивы величины $\delta^{18}\text{O}$ в стяжениях из отложений Предуральского прогиба. Обогащенные ^{18}O карбонатные тела тяготеют к терригенным породам Бельской впадины. Существенное обеднение тяжелыми изотопами кислорода и минимальный разброс $\delta^{18}\text{O}$ демонстрируют конкреции, распространенные в толще флиша восточного склона Урала. Значения $\delta^{13}\text{C}$ в изученных образцах также не стабильны ($+4.9 \leq \delta^{13}\text{C} \leq -13.1\text{‰ PDB}$), но не симбатны с колебанием отношений $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$.

Неоднородность в изотопном составе кислорода конкреционных карбонатов, распространенных во флишевой формации Урала, могла возникнуть как во время их образования, так и в ходе эпигенетического изменения. В первом случае ее проявление может быть следствием колебания либо изотопного состава кислорода, либо температуры иловых вод, из которых они выпадают. Флиш по геологическим данным формировался в морских бассейнах [1, 8, 16, 17 и др.], воды которых в настоящее время демонстрируют постоянство отношений $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ($1993.4 \pm 0.5 \cdot 10^{-6}$) на глубинах отсутствия процессов испарения и разбавления метеорными осадками. Это постоянство распространяется на водную массу морей и океанов геологического прошлого [14, 41, 44]. Следовательно, морское происхождение флишевой формации предполагает, что ее конкреционные карбонаты возникли в среде со стабильным изотопным составом кислорода иловых вод, так как последние наследуют значения $\delta^{18}\text{O}$ придонных вод [35]. Отсюда, колебание в изотопном составе конкреций должно быть отнесено к нестабильности температуры углекислотных растворов, пропитывавших флиш.

Таблица 1. Местонахождение и краткая характеристика изученных конкреционных карбонатов

№№ образцов	Место отбора (свита, толща, серия), индекс возраста	Морфология, размеры, см	Структура и текстура
1	р. Чусовая, левый берег, в 6 км вниз по течению от пос. Староуткинский (уткинская), С ₃	Линзовидная, 5 × 15	Пелитоморфная, мелкозернистая
1а	— // —	Линзовидная, 3 × 9	Пелитоморфная, мелкозернистая
2	Бисертский пруд, северный берег, в 1.5–2.0 км выше плотины (бисертская), Р _{1s}	Округлая, 12 × 15	Сферолитовая, криптокристаллическая
2а	— // —	Округлая, 4 × 5	Пелитоморфная, мелкозернистая
3	Железнодорожная выемка между станциями Сабик и Берлога (копысовская), Р _{1а}	Овальноуплощенная, 10 × 15	Сферолитовая, микрозернистая
4	Щебеночный карьер в холме на югозападной окраине г. Бисерти (урминская), Р _{1аг}	Округлая, 8 × 10	Пелитоморфная, пятнистая
4а	— // —	Округлая, 5 × 6	Пелитоморфная
5	р. Серга, левый берег, холм вблизи пос. Нов. Уфимка (копысовская (?)), Р _{1а}	Лепешковидная, 5 × 15	Псевдоолитовая, радиально-волокнистая
6	Выемка дороги Михайловск-Арти, в 1.5–2 км к западу от пос. Нов. Уфимка (копысовская), Р _{1s}	Эллипсоидальная, 8 × 10	Пелитоморфная, сетчатая
7	р. Бол. Ик, правый берег, в 1.5–2.0 км ниже с. Ураково (чигишанская), Р _{1а}	Округлая, 10 × 12	Концентрически-зональная, криптокристаллическая
8	Выемка дороги Белокатай-Ункурда, в 3–4 км к востоку от с. Шакарла (чигишанская), Р _{1а}	Линзовидно-уплощенная, 10 × 15	Пелитоморфная, сгустковая
9	Бассейн р. Усолка, в 1.2 км к востоку от Пчеловодческого совхоза (юрмашская) Р _{1к}	То же, 8 × 12	— // —
10	— // —	Линзовидная, 8 × 15	Пелитоморфная, петельчатая
11	р. Усолка, правый берег, восточная окраина Пчеловодческого совхоза (юрмашская), Р _{1к}	Эллипсоидальная, 10 × 15	Сферолитовая, микрозернистая
12	— // —	Округлая, 5 × 7	Сферолитовая, концентрически-зональная
13	р. Усолка, правый берег, центральная часть Пчеловодческого совхоза (сирятская), Р _{1аг}	Линзовидная, 5 × 12	Пелитоморфная, пятнистая
14	р. Усолка, правый берег, в черте курортного пос. Красноусольский (курортная), Р _{1а}	Округлая, 3 × 4	— // —
15	— // —	Линзовидная, 3 × 8	Радиально-волокнистая, микрозернистая
16	— // —	Шаровидная, 4 × 5	Сферолитовая, криптокристаллическая

Таблица 1. Окончание

№№ образцов	Место отбора (свита, толща, серия), индекс возраста	Морфология, размеры, см	Структура и текстура
17	р. Усолка, правый берег, вблизи западной окраины курортного пос. Красноустьинский (красноустьинская(?)), P ₁ ar	Линзовидная, 4 × 8	Пелитоморфная, концентрически-зональная
18	р. Дальний Тюлькас, правый берег, в 2.5 км выше устья (красноустьинская), P ₁ ar	Эллипсоидальная, 8 × 10	Псевдооолитовая, микрозернистая
19	— // —	Округлая, 11 × 12	Пелитоморфная, радиально-лучистая
20	— // —	Линзовидная, 6 × 12	Стустковая, криптокристаллическая
21	р. Дальний Тюлькас, правый берег, в 1.5 км выше устья (красноустьинская), P ₁ ar	Округлая, 4 × 6	Сферолитовая, микрозернистая
22	— // —	Линзовидная, 6 × 10	Пелитоморфная, пятнистая
23	Правый берег р. Кунары, вблизи д. Поповка (филипоидная), C ₂	Округлая, 3 × 4	Пелитоморфная
24	Там же, возле с. Кашино (филипоидная), C ₂	То же, 3 × 4	Стустковая, микрозернистая
25	Левый берег р. Бол. Каменка, восточная окраина пос. Новозаводская (филипоидная), C ₂	Линзовидная, 3 × 8	Пелитоморфная, концентрически-зональная
26	Правый берег р. Нейвы, в 1.5 км выше с. Ниж. Алапах (филипоидная), C ₂	Линзовидная, 6 × 4	Пелитоморфная, криптокристаллическая
27	Левый берег р. Реж, Щебеночный карьер в черте с. Жуково (филипоидная), C ₂	Округлая, 5 × 4	— // —

Примечание. Здесь и в последующих таблицах места отбора образцов см. рис. 1.

Таблица 2. Химический состав конкреций

№№ образцов	Компоненты, мас. %								Sr, г/т
	Нерастворимый остаток	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	CaO	MgO	CO ₂	П.п.п	
2	20.9	1.8	1.9	0.3	38.3	1.8	28.6	35.1	270
3	31.4	3.2	0.6	0.4	32.3	2.7	24.2	29.7	243
4	32.3	2.3	1.5	0.3	33.6	1.6	28.1	31.5	310
5	28.7	2.4	1.3	0.3	34.1	1.9	26.9	30.6	460
6	33.2	3.2	0.9	0.2	31.2	2.3	18.7	28.6	598
8	18.1	2.1	1.1	2.2	35.4	4.0	26.1	35.3	290
9	25.9	1.3	0.9	1.2	33.4	3.6	27.3	32.9	320
11	24.1	1.5	1.4	0.6	36.9	2.8	29.9	32.2	240
13	32.0	2.1	1.6	0.4	35.9	2.2	26.5	35.6	190
15	16.8	1.9	0.8	0.7	39.9	3.1	28.5	36.5	260
17	45.5	3.7	2.2	0.1	21.4	2.5	18.9	24.1	190
19	25.9	1.5	0.6	1.1	34.1	2.9	26.5	33.4	280
21	33.3	1.6	2.1	0.4	30.2	2.3	22.5	29.6	350
24	17.4	2.4	1.2	0.2	23.4	3.0	17.1	22.3	300
25	44.5	3.7	2.2	0.1	24.4	2.5	19.4	22.1	460

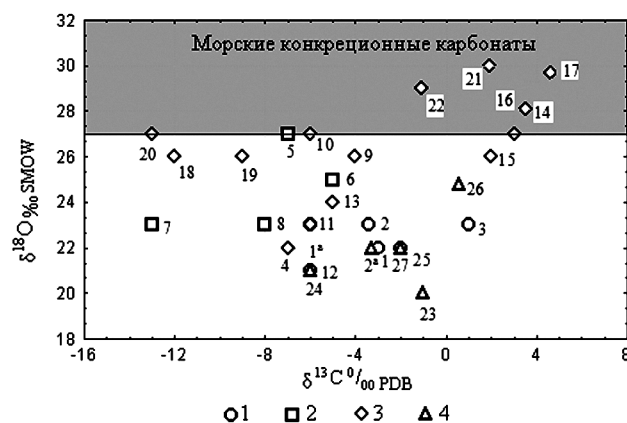
Таблица 3. Изотопный состав углерода и кислорода конкреций

№№ образцов	Изотопный состав, ‰		№№ образцов	Изотопный состав, ‰	
	$\delta^{13}\text{C}$ (PDB)	$\delta^{18}\text{O}$ (SMOW)		$\delta^{13}\text{C}$ (PDB)	$\delta^{18}\text{O}$ (SMOW)
1	-2.5	22.5	13	-5.3	24.7
1a	-6.5	21.9	14	+3.0	27.5
2	-3.9	22.9	15	+2.3	26.1
2a	-2.1	22.6	16	+3.8	28.1
3	+1.7	23.5	17	+4.9	29.4
4	-6.7	23.1	18	-12.1	26.3
4a	-2.6	23.3	19	-9.1	26.3
5	-7.2	27.1	20	-13.0	27.6
6	-5.1	25.0	21	+2.7	30.4
7	-13.1	23.0	22	-1.6	29.5
8	-8.0	23.2	23	-1.3	20.4
9	-4.0	26.3	24	-6.0	21.6
10	-6.2	27.3	25	-2.0	22.6
11	-7.5	22.9	26	0.6	24.8
12	-6.9	23.5	27	-3.3	22.0

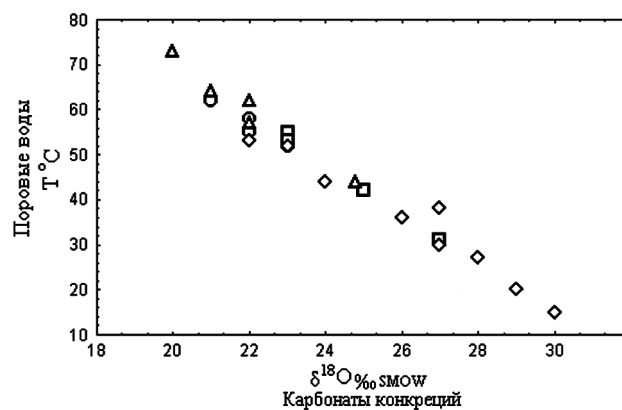
С помощью уравнения, предложенного в работе [22], были определены параметры температуры среды, требуемые для образования измеренных значений $\delta^{18}\text{O}$ в конкрециях из флиша Урала (рис. 3). В результате, для вод среды формирования конкреций, обедненных ^{18}O , был получен интервал температуры от 30 до 75°C. Теоретически такие воды могут быть встречены в илах бассейнов с подводными горячими источниками (например, в Красном море), что не представляется вероятным для Урала, ибо слои флиша, включающие конкреции, лишены признаков гидротермального изменения.

Конкрециеобразование с участием высокотемпературных растворов могут испытывать осадки, которые в ходе постседиментационного погружения достигли глубины, измеряемой сотнями метров от поверхности дна бассейнов. Конкреции, возникшие в таких условиях, должны иметь уплощенную форму, а также низкое содержание карбонатов [2, 12, 37]. Мы не находим морфологического различия между обедненными и обогащенными ^{18}O конкрециями (табл. 1 и 3). Сочетание низкого содержания карбонатов с обедненным изотопным составом кислорода наблюдается только в одном (№ 25) из всех изученных образцов, а остальные демонстрируют обратную тенденцию, независимую от возраста и районов распространения вмещающих их пород (рис. 4, табл. 2, 3).

Для суждения о глубине формирования конкреционных карбонатов в качестве косвенного признака может быть использована также величина значений $\delta^{13}\text{C}$ изотопно-равновесного с ним углекислого газа. Здесь необходимо некоторое отступление. В середине 60-х годов прошлого столетия предполагалось, что изотопный состав углерода конкреций отражает палеогеографические условия бассейнов накопления вмещающих их пород [45].

**Рис. 2.** Изотопный состав углерода и кислорода в конкреционных карбонатах Предуральского прогиба и восточного склона Среднего Урала.

1–3 – впадины Предуральского прогиба: 1 – Сылвинская, 2 – Юрюзано-Айская, 3 – Бельская; 4 – Егоршинско-Каменская, Алапаевская и Покровская синклинали восточного склона Среднего Урала.

**Рис. 3.** Расчетные значения температур образования конкреционных карбонатов.

Условные обозначения см. рис. 2.

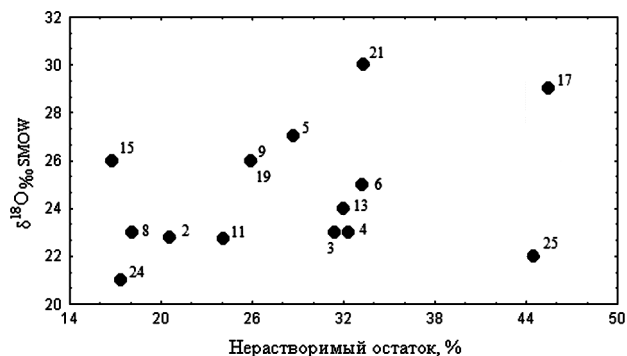


Рис. 4. Соотношения между содержанием нерастворимого остатка и изотопным составом кислорода карбонатов в конкрециях.

Поводом послужило явление тяготения конкреций с положительными и отрицательными значениями $\delta^{13}\text{C}_{\text{карб}}$ к отложениям, соответственно, морским и континентальным. Это объяснялось тем, что конкрециеобразование в пресноводных бассейнах инициируется биогенным, обедненным ^{13}C бикарбонатом, а в морских – изотопно-тяжелым, равновесным с углекислым газом атмосферы. Однако, вскоре В.А. Ходгсон [26] показал, что подавляющее большинство изученных им конкреций из морских толщ демонстрирует “континентальные” значения $\delta^{13}\text{C}_{\text{карб}}$. Позднее П. Фритц с соавторами [23], получив аналогичные результаты, пришли к выводу о том, что в конкрециеобразовании используется углекислый газ, который к условиям осадконакопления никакого отношения не имеет, так как продуцируется при бактериальном разложении ОВ осадков в процессе диагенеза. В настоящее время закрепилось мнение об участии в формировании конкреций биогенной углекислоты [33, 38 и ссылки там], а понимание причин нестабильности в ней изотопов углерода опирается на данные работ, проведенных по проекту “Глубоководного бурения”. Этими работами было установлено, что колебание изотопного состава углерода CO_2 обусловлено выделением ее вследствие распада и преобразования ОВ по ряду реакций, происходящих на различных глубинах от поверхности дна. До глубин приблизительно 10 м, распад ОВ происходит посредством биохимических реакций восстановления Fe^{3+} , Mn^{4+} нитратов и сульфатов, растворенных в иловых водах. При этом в илы выделяется CO_2 со значением $\delta^{13}\text{C} \sim -25.0\text{‰}$ PDB. Ниже по разрезу углекислый газ обнаруживает постепенный рост содержания тяжелого изотопа углерода до величин $\sim +15\text{‰}$ PDB. Полагают, что генерацию такого газа обеспечивают реакции ферментации ацетата или редукции метаболитического углекислого газа. В связи с тем, что обе реакции осуществляются с помощью бактерий

и сопровождаются выделением метана, интервал их проявления в колонках осадков носит название зоны бактериального метаногенеза, протяженность которой колеблется от 100 до 300–400 м. На больших глубинах захоронения осадков оставшееся в них ОВ разлагается уже термическим путем, влекущим за собой выделение снова обедненного ^{13}C ($-10 \leq \delta^{13}\text{C} \leq -25$) углекислого газа, участие которого в конкреционном карбонатообразовании считается маловероятным. Исследования последних лет позволяют дополнить колонки осадков морей и океанов еще одной зоной, занимающей ее самую верхнюю пленку, где метан окисляется до HCO_3^- с экстремально низкой концентрацией ^{13}C [5].

В соответствии с изложенной вертикальной зональностью в распределении CO_2 , свертывание конкреций №№ 4, 5, 7, 8, 10–12, 18–20 из нашей коллекции могло происходить в осадках с постседиментационным погружением на глубину не более 10 м. Остальные изученные образцы (№№ 1–3, 9, 14–17, 21–23, 25–27) по изотопному составу углерода в основном близки к осадочным карбонатам ($\delta^{13}\text{C} = 0 \pm 3\text{–}5\text{‰}$ PDB), изотопно-равновесным с атмосферной углекислотой, в которой значение $\delta^{13}\text{C}$ в геологическом прошлом, за исключением отдельных коротких периодов, составляло $\sim -7\text{‰}$ [40]. CO_2 с таким изотопным составом углерода распространена в зоне вышеупомянутого метаногенеза, вернее в ее кровле и подошве. Одному из этих мест может быть и приписано, следовательно, формирование рассматриваемых образцов, и неважно к какому, так как в любом случае из-за глубины расположения оно будет иметь относительно более высокую температуру иловых растворов по сравнению с таковой вышележащей зоны генерации CO_2 . Напомним, что повышение температуры растворов сопровождается уменьшением содержания ^{18}O в выпадающих из них карбонатах. Если изотопный состав кислорода конкреционных карбонатов из флишевой формации Урала действительно контролировался температу-

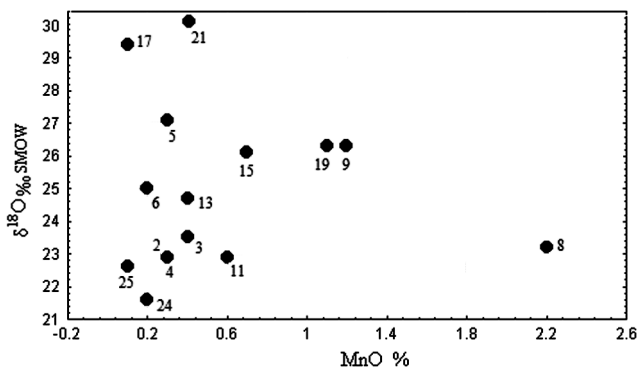


Рис. 5. Соотношения между содержанием марганца и изотопным составом кислорода карбонатов в конкрециях.

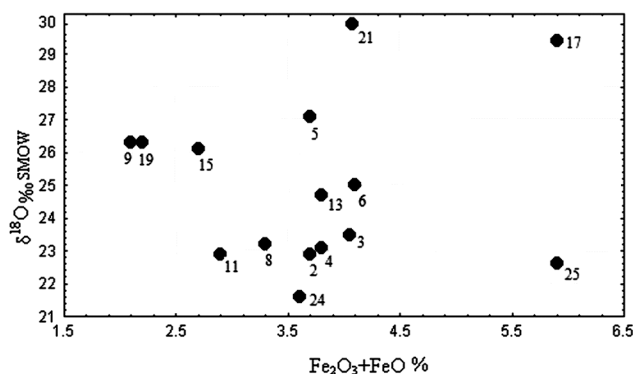


Рис. 6. Соотношения между содержанием железа и изотопным составом кислорода карбонатов в конкрециях.

рой, то в них значения $\delta^{13}\text{C}_{\text{карб}}$ и $\delta^{18}\text{O}$ должны иметь противоположные тренды. То есть, обогащенные ^{13}C стяжения должны быть изотопно-легкими по кислороду, однако, они демонстрируют противоположную картину (рис. 2), которая, правда, должна использоваться осторожно. Дело в том, что утяжеление $\delta^{13}\text{C}_{\text{карб}}$ до морских значений допустимо и для конкреций, образующихся в верхней пленке осадка дна водоемов, вследствие разбавления изотопно-равновесного с ними биогенного углекислого газа бикарбонатом придонной воды [4, 5]. Развитие процесса по такому сценарию снимает многие вопросы, например, каким образом обеспечивалось формирование конкреций из флиша Урала постоянно и неоднократно на одной и той же глубине зоны метаногенеза, как сохранялось на одном уровне соотношение содержания в иловых растворах углекислого газа, производного от различных биохимических реакций и т.д. Уместно отметить, что конкрециеобразование осуществляется за весьма короткое геологическое время [5, 18–20, 36], явно недостаточное для погружения в зону метаногенеза свежес выпавших осадков, даже в бассейнах лавинной седиментации [7].

С течением геологического времени карбонаты могут утрачивать исходный изотопный состав углерода и кислорода [14]. Тенденции понижения отношений $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ в известняках с увеличением их возраста отмечались в литературе неоднократно [10]. Однако постседиментационное перераспределение изотопов углерода и кислорода нельзя считать обязательным даже для карбонатов кальция [27]. Известняки с исходными значениями $\delta^{13}\text{C}_{\text{карб}}$ и $\delta^{18}\text{O}$ отнюдь не редкость, например, в разрезах толщ докембрия. Наблюдаемые вариации величин $\delta^{18}\text{O}$ в конкрециях в любом случае трудно связать с различной продолжительностью воздействия на них вадозных вод, т.к. между обедненными и обогащенными ^{18}O конкрециями возрастные различия не столь уж существенны.

Связь обнаруженных вариаций $\delta^{18}\text{O}$ с эпигенетическими преобразованиями конкреций также не представляется вероятной. Конкреции лишены петрографических признаков проявления метатекстур. В шлифах и аншлифах карбонаты конкреций пелитоморфные, криптоморфные и распределены мозаично. Аргиллиты и алевролиты, вмещающие конкреции, характеризуются низкой степенью изменчивости органического детрита.

При проверке степени сохранности первичных отношений $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ морских карбонатов все чаще используются данные по содержанию в них Mn, Fe и Sr [32 и ссылки там]. Карбонаты, испытавшие вторичные изменения изотопной системы, обогащены Mn и Fe и обеднены Sr. На рис. 5–7 отражены взаимоотношения между этими элементами и изотопным составом кислорода изученных конкреций. Увеличение концентрации Mn обнаруживают образцы 19, 9 и особенно 8 (рис. 5). Но это не сопровождается аналогичным изменением в содержании железа (рис. 6). Вообще, обогащение конкреций Mn а также Fe, судя по некоторым кластерам (рис. 5, 6), происходит на фоне повышения в них концентрации тяжелого изотопа кислорода. Относительно высокие содержания Fe отмечаются в образцах 25 и 17, которые резко различны по величинам значений $\delta^{18}\text{O}$. В этих образцах Fe, возможно, ассоциирует с их терригенными составляющими, так как имеет положительную корреляцию с нерастворимым остатком (рис. 4). Конкреции, близкие по концентрациям Sr, не сопоставимы по изотопному составу кислорода (рис. 7). Из трех образцов (5, 6, 25) с высоким содержанием Sr, только один – изотопно-легкий по кислороду. Приведенные данные указывают на то, что зависимость между значениями $\delta^{18}\text{O}$ и колебанием концентраций Mn, Fe и Sr в конкрециях в целом отсутствует. Это укрепляет уверенность в том, что первоначальные значения отношений $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ в карбонатах конкреций, вероятно, сохранились без существенного изменения.

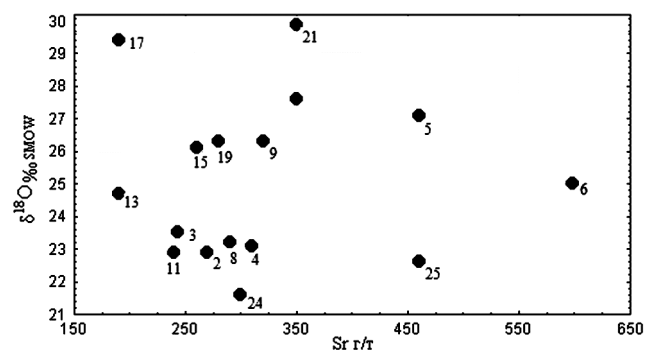


Рис. 7. Соотношения между содержанием стронция и изотопным составом кислорода карбонатов в конкрециях.

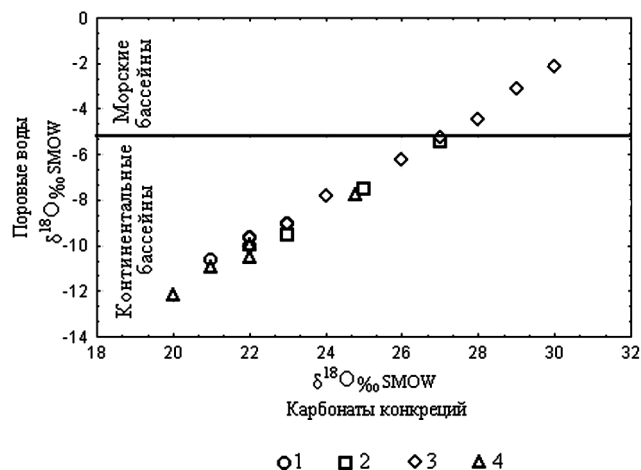


Рис. 8. Расчетные значения $\delta^{18}\text{O}$ поровых вод, равновесных по изотопам кислорода с карбонатами конкреций.

Условные обозначения см. рис. 2.

Поровые воды, хотя и равновесны по изотопам кислорода с придонными водами, но в местах затрудненного водообмена могут иметь с ними изотопно-кислородные различия, не превышающие $\pm 3\text{--}4\text{‰}$. Этому способствует проявление в осадках ряда физико-химических и биологических процессов (образование аутигенных глинистых минералов, разложение карбонатных частиц, органического вещества, газогидратов и т. д.) [6, 29, 39]. Но рассматриваемый интервал вариаций $\delta^{18}\text{O}$ конкреций превышает величину упомянутых расхождений в изотопном составе кислорода поровых и глубинных вод. Следует отметить, что изотопно-неравновесные условия, предполагаемые для конкрециеобразования, в илах современных морей и океанов отсутствуют [25].

Итак, рассмотрены все теоретически возможные процессы, определяющие и преобразующие первичный изотопный состав кислорода морских карбонатов. Ни один из них не позволяет более или менее удовлетворительно объяснить происхождение неоднородности концентраций ^{18}O , демонстрируемой карбонатами конкреций из флишевых отложений Урала. Вариации величины отношений $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ в карбонатах конкреций — явление широко известное [21, 24, 28, 30, 34, 42, 43 и др.]. Оно отмечалось для конкреций из пород различного генезиса и возраста. Его проявление объясняют нестабильностью $\delta^{18}\text{O}$ поровых вод, равновесных с конкрециями. Значения $\delta^{18}\text{O}$ в карбонатах, образующихся в илах современных бассейнов, обнаруживают именно такую зависимость [3].

Вышеизложенные данные в совокупности не оставляют ничего другого, кроме как считать вариации $\delta^{18}\text{O}$ изученных конкреций следствием накопления вмещающих их флишевых формаций в бассейнах с неоднородным изотопным составом кислорода

придонных вод. С использованием ранее изложенного подхода [11], рассчитаны значения $\delta^{18}\text{O}$ вод, принимавших участие в формировании конкреций (рис. 8). Расчеты для вод, равновесных с конкрециями из флиша Покровской, Алапаевской, Егоршинско-Каменской синклиналей восточного склона Урала, а также отчасти Сылвинской и Юрюзано-Айской впадин Предуральского прогиба, дают величины $\delta^{18}\text{O}$, которые даже с поправками положительного знака (на предполагаемые изотопно-кислородные различия между иловыми и придонными водами) остаются на уровне метеорных, т.е. континентальных. Значения $\delta^{18}\text{O}$, характерные для морских условий, были установлены только для вод, заполнявших Бельскую впадину в отдельные периоды.

На восточном склоне Урала флиш перекрывается континентальной молассовой формацией [1], которая в выходах, расположенных вблизи устья рр. Багаряк и Усть Караболка, содержит конкреционные карбонаты. В них значения $\delta^{18}\text{O}$ ($19.6\text{--}23.2\text{‰}$ SMOW) почти такие же, как в конкрециях из флиша. Обнаруженное сходство в изотопном составе кислорода стяжений указывает на возможность накопления упомянутых формаций в бассейнах, близких в отношении гидроизотопии вод. Это в какой-то степени подтверждает представления Б.И. Чувашова и др. [16] о седиментации верхнепалеозойского флиша и моласс на восточном склоне Урала в едином бассейне, воды которого, судя по изотопному составу кислорода, не были морскими.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Объяснить вариации значений $\delta^{18}\text{O}$ конкреционных карбонатов из верхнепалеозойской флишевой формации Урала, оставаясь в рамках геологических данных о накоплении ее повсюду в морских бассейнах, не представляется возможным. Наиболее вероятной причиной неоднородности изотопного состава кислорода конкреций является образование их с участием нестабильных по величинам отношений $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ вод, которые не характерны для морских бассейнов. Для поровых вод, равновесных по изотопам кислорода с обедненными ^{18}O конкрециями, материнскими были, не открыто-морские, а изолированные континентальные бассейны. В таких водоемах в позднем палеозое происходило формирование флишевых отложений восточного склона Урала, а также частично Сылвинской и Юрюзано-Айской впадин Предуральского прогиба. Только в Бельской впадине Предуральского прогиба флиш имел нормально-морские обстановки накопления, и то не повсеместно.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бежаев М.М. Флишевая и орогенная формации восточного склона Урала. Свердловск: Уральский госуниверситет, 1978. 207 с.

2. Корниенко С.П. К вопросу о времени образования конкреций относительно уплотнения вмещающего осадка (по материалам изучения конкреций мезозойских отложений юга СССР) // Мат-лы по минералогии, петрографии и геохимии осадочных пород и руд. Вып. 2. Киев: Наукова думка, 1974. С. 100–110.
3. Кулешов В.Н. Карбонаты марганца в современных осадках: геохимия изотопов ($\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$) и происхождение // Литология и полез. ископаемые. 1999. № 5. С. 483–502.
4. Кулешов В.Н. Эволюция изотопных углекислотно-водных систем в литогенезе. Сообщение 1. Седиментогенез и диагенез // Литология и полез. ископаемые. 2001. № 5. С. 491–508.
5. Леин А.Ю. Аутигенное карбонатообразование в океане // Литология и полез. ископаемые. 2004. № 1. С. 1–35.
6. Леин А.Ю., Гальченко В.Ф., Покровский Б.Г. и др. Морские карбонатные конкреции как результат процессов микробного окисления газогидратного метана в Охотском море // Геохимия. 1989. № 10. С. 1396–1406.
7. Лисицын А.П. Процессы терригенной седиментации в морях и океанах. М.: Наука, 1991. 271 с.
8. Мизенс Г.А. Верхнепалеозойский флиш западного Урала // Екатеринбург: НИСО УрО РАН, 1997. 229 с.
9. Наливкин В.Д. Фации и геологическая история Уфимского плато и Юрезано-Сылвенской депрессии. Л., М.: Гостоптехиздат, 1950. 127 с.
10. Прилуцкий Р.Е. К вопросу реконструкции изотопного состава кислорода фанерозойских морских карбонатных пород // Геохимия. 1991. № 6. С. 781–788.
11. Расулов А.Т. Условия осадконакопления на Среднем Урале в каменноугольный период // Геохимия. 1998. № 10. С. 1071–1075.
12. Сидоренков А.И. Генетический смысл степени карбонатности конкреций терригенных толщ. Конкреционный анализ углеродсодержащих толщ // Тр. ЗапСибНИГНИ. Вып. 201. Тюмень, 1985. С. 54–62.
13. Хворова И.В. Флишевая и нижнемолассовая формации Южного Урала. М.: Изд-во АН СССР, 1961. 352 с.
14. Хефс Й. Геохимия стабильных изотопов. М.: Мир, 1983. 197 с.
15. Холодов В.Н. Роль геохимии осадочного процесса в развитии литологии // Проблемы литологии, геохимии и осадочного рудогенеза. М.: Наука, 2001. С. 54–92.
16. Чувашов Б.И., Иванова Р.М., Колчина А.Н. Верхний палеозой восточного склона Урала. Свердловск: УНЦ АН СССР, 1984. 229 с.
17. Чувашов Б.И., Мизенс Г.А., Дюпина Г.В., Черных В.В. Опорные разрезы верхнего карбона и нижней перми западного Урала и Приуралья. Свердловск: УрО АН СССР, 1990. 370 с.
18. Щербов Б.Л., Страховенко В.Д. Геохимия конкреций из донных отложений искусственного пруда // Докл. АН 2004. Т. 397. № 5. С. 680–684.
19. Adshead J.D. Stable isotopes, ^{14}C dating, and geochemical characteristics of carbonate nodules and sediment from an active vent field, northern Juan de Fuca Ridge, northeast Pacific // Chem. Geol. 1996. V. 129. P. 133–152.
20. Al-Agha M.R., Burley S.D., Curtis C.D., Esson J. Complex cementation textures and authigenic mineral assemblages in Recent concretions from the Lincolnshire Wash (east coast UK) driven by Fe (0) to Fe (II) oxidation // J. Geol. Soc. 1995. V. 152. P. 157–171.
21. Baker J.C., Kassan J., Hamilton P.L. Early diagenetic siderite as an indicator of depositional environment in the Triassic Rewan Group, Southern Bowen Basin, eastern Australia // Sedimentology. 1995. V. 43. P. 77–88.
22. Friedman I., O'Neil J.R. Compilation of Stable isotope fractionation factors of geochemical interest // US. Geol. Surv. Prof. Paper. 1977. 440 p.
23. Fritz P., Binda P.L., Folinsbee F.E., Krouse H.R. Isotopic composition of diagenetic siderites from Cretaceous sediments in Western Canada. J. Sediment. Petrol. 1971. V. 41. № 1. P. 282–288.
24. Hart B.S., Longstaffe F.J., Plint A.G. Evidence for relative sea-level change from isotope and elemental composition of siderite in the Cardium Formation, Rocky Mountain Foothills // Bull. Canadian Petrol. Geol. 1992. V. 40. № 1. P. 52–59.
25. Hesse R. Early diagenetic pore water/sediment interaction // Modern offshore basins. Diagenesis / Eds. L.A. McIlreath and D.W. Morrow. Geoscience Canada Reprint series. 1990. № 4. P. 277–316.
26. Hodgson W.A. Carbon and oxygen isotope ratios in diagenetic carbonates from marine sediments // Geochim. Cosmochim. Acta. 1966. V. 30. P. 1223–1233.
27. Holser W.T. Geochemical events documented in inorganic carbon isotopes // Palaeogeogr., Palaeoclim., Palaeoecol. 1997. V. 132. P. 173–182.
28. Macaulay C.I., Haszeldine R.S., Fallik A.E. Distribution, chemistry, isotopic composition and origin of diagenetic carbonates: Magnus sandstone, North Sea // J. Sediment. Petrol. 1993. V. 6. № 1. P. 33–43.
29. Matsumoto R. Isotopically heavy oxygen-containing siderite derived from the decomposition of methane hydrate // Geology. 1989. V. 17. P. 707–710.
30. McKay J.L., Longstaffe F.L., Plint A.G. Early diagenesis and its relationship to depositional environment and relative sea-level fluctuations (Upper Cretaceous Marshybank Formation, Alberta and British Columbia // Sedimentology. 1995. V. 42. P. 161–190.
31. McCrea J.M. On the isotopic chemistry of carbonates and a palaeotemperature scale // J. Chemical Physics. 1950. V. 18. P. 849–857.
32. Melezhik V.A., Fallick A.E. $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ variations in primary and secondary carbonate phases: several contrasting examples from Palaeoproterozoic ^{13}C -rich dolostones // Chem. Geol. 2003. V. 201. P. 213–228.
33. Middleton H.A., Nelson C.S. Origin and timing of siderite and calcite concretions in Late Paleocene non-to marginal-marine facies of the Te Kuiti Group, New Zealand // J. Sediment. Geol. 1996. V. 103. P. 93–115.
34. Moore S.E., Ferrell R.E., Aharon P. Diagenetic siderite and other ferroan carbonates in a modern subsiding

- marsh sequence // *J. Sediment. Petrol.* 1992. V. 62. № 3. P. 357–366.
35. *Muehlenbachs K.* The oxygen isotopic composition of the oceans, sediments and the seafloor // *Chem. Geol.* 1998. V. 145. P. 263–273.
 36. *Pye K., Dickson J.A.D., Schiavon N. et al.* Formation of siderite-Mg-calcite-iron sulphide concretions in intertidal marsh and sandflat sediments, north Norfolk, England // *Sedimentology.* 1990. V. 37. P. 325–343.
 37. *Raiswell R.* The growth of Cambrian and Liassic concretions // *J. Sedimentology.* 1971. V. 17. P. 147–171.
 38. *Raiswell R., Bottrel S.H., Dean S.P. et al.* Isotopic constraints on growth conditions of multiphase calcite-pyrite-barite concretions in Carboniferous mudstones // *Sedimentology.* 2002. V. 49. P. 237–254.
 39. *Sass E., Bein A., Almogi-Labin A.* Oxygen isotope composition of diagenetic calcite in organic rich rocks: evidence for ^{18}O depletion in marine anaerobic pore water // *Geology.* 1991. V. 19. P. 839–842.
 40. *Schidlowski M.* Early terrestrial life: problems of the oldest record. *Chemical Evolution: Self-Organization of the Macromolecules of Life* // Deepak Publishing, Hampton. 1995. V. A. P. 65–80.
 41. *Shepard S.M.F.* Characterization and isotopic variations in natural waters // *Stable isotopes in high temperature geological processes. Reviews in mineralogy.* 1986. V. 16. P. 165–183.
 42. *Sugitani K., Sugisaki R., Adachi M.* Authigenic carbonate concretions and host shales from the Shimanto belt, Southwestern Japan: implications for carbonate precipitation // *J. Sediment. Res.* 1995. № 3. P. 531–540.
 43. *Thyne G.D., Gwinn C.L.* Evidence for a paleoaquifer from early diagenetic siderite of the Cardium Formation, Alberta, Canada // *J. Sediment. Res.* 1994. V. A64. № 4. P. 726–732.
 44. *Veizer J., Bruckschen P., Pawellek F. et al.* Oxygen isotope evolution of Phanerozoic seawater // *Pala-eogeogr., Palaeoclimat., Palaeoecol.* 1997. V. 132. P. 159–172.
 45. *Weber J.N., Williams E.G., Keith M.L.* Paleoenvironmental significance of carbon isotopic composition of siderite nodules in some shales of Pennsylvanian age // *J. Sediment. Petrol.* 1964. V. 34. № 4. P. 814–818.

Рецензент Я.Э. Юдович

The oxygen isotope variations in carbonate concretions from Urals Upper Paleozoic flysch

A. T. Rasulov

*Institute of Geology and Geochemistry,
Urals Branch of RAS*

The oxygen isotope variations of carbonate concretions from Upper Paleozoic flysch, distributed on eastern and western slopes of the Urals, are discussed. It has been shown that these variations could be related to oxygen isotope instability of pore waters participated in concretion origin. Such kind of waters occurs in continental basin sediments where concretions depleted in ^{18}O are assumed. Marine flysch is related only to Belsky depression of South Urals.

Key words: *carbonates, concretions, isotopes, oxygen, carbon.*