

## ПЕРВЫЕ СВЕДЕНИЯ ОБ ИЗОТОПНОМ СОСТАВЕ УГЛЕРОДА И КИСЛОРОДА В КАМЕННОУГОЛЬНЫХ ИЗВЕСТНЯКАХ ВОСТОЧНОГО СКЛОНА ЮЖНОГО УРАЛА

Г.А. Мизенс\*, В.Н. Кулешов\*\*, Т.И. Степанова\*

*\*Институт геологии и геохимии УрО РАН*

*620151, г. Екатеринбург, Почтовый пер., 7*

*E-mail: mizens@igg.uran.ru; stepanova@igg.uran.ru*

*\*\*Геологический институт РАН*

*119017, Москва, Пыжевский пер., 7*

*E-mail: kuleshov@ginras.ru*

*Поступила в редакцию 13 мая 2008 г.*

Получены первые сведения по изотопному составу углерода и кислорода в известняках нижнего и среднего карбона, а также в каличе верхнего карбона на восточном склоне Южного Урала. Показано, что образование известняков происходило в морских бассейнах с изменчивыми характеристиками на фоне общего потепления климата. В каличе состав изотопов существенно более легкий, что свойственно пресноводным карбонатам. Для обоснования условий осадконакопления, наряду с изотопными характеристиками использованы данные по литологии, органическим остаткам, геохимии редких и редкоземельных элементов.

Ключевые слова: *изотопы углерода и кислорода, карбон, обстановки осадконакопления, известняки, каличе, Южный Урал, редкие и редкоземельные элементы.*

## THE FIRST DATA ON CARBON AND OXYGEN ISOTOPE COMPOSITION IN CARBONIFEROUS LIMESTONES OF THE SOUTHERN URALS EASTERN SLOPE

G.A. Mizens\*, V.N. Kuleshov\*\*, T.I. Stepanova\*

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

*\*\*Geological Institute of RAS*

The first data on carbon and oxygen isotope composition in Lower and Middle Carboniferous limestones and also Upper Carboniferous caliche on the Southern Urals eastern slope was obtained. It was found limestone sedimentation took place on the sea basins with changeable characteristics a background of general climate warming. Isotopic composition in caliche is substantially lighter that is peculiar to freshwater carbonates. Both isotope characteristics and lithology, organic fossils, geochemistry trace and rare earth elements data were used for basing of depositional environments.

Key words: *oxygen and carbon isotopes, Carboniferous, depositional environments, limestones, caliche, Southern Urals, trace and rare earth elements.*

Изучение изотопного состава углерода и кислорода в осадочных породах получает все большее развитие по всему миру. За последнее десятилетие появились данные по изотопному составу каменноугольных известняков Восточно-Европейской платформы и западного склона Урала [Bruckschen et al., 1999; Mii et al., 2001; Grossman et al., 2002]. В то же время, на восточном склоне Урала образования этого возрастного интервала пока еще не изучены. Таким образом, полученные нами сведения позволяют частично восполнить этот пробел.

Нами был изучен изотопный состав углерода и кислорода в известняках нижнего и среднего карбона по правому берегу руч. Ташла, левому притоку р. Урал, а также в карбонатных стяжениях (каличе) в верхнекаменноугольных красноцветах на левом берегу р. Арчаглы-Аят (бассейн р. Тобол) (рис. 1).

Нижнекаменноугольные отложения в рассматриваемом разрезе представлены средне- и толсто-слоистыми известняками, в разной степени битуминозными, с большим количеством разнообразных органических остатков. По ха-

рактору и особенностям органических остатков, текстурам, степени битуминозности, разрез отчетливо делится на 2 части. В пачках 1, 1а и, особенно 2 (рис. 2), породы внешне более битуминозные (более темные), чем выше по разрезу. Органические остатки здесь представлены обломками зеленых, реже красных, водорослей и тонкостенных раковин брахиопод. Сечения целых скелетов присутствуют не часто. Фораминиферы многочисленны, но систематически однообразны. Местами встречаются скопления раковин аммоноидей и брахиопод, но в основном в виде обломков. Эти отложения, вероятно, аккумулировались в шельфовой впадине со слабо застойными условиями, т.е. глубина бассейна была относительно большой. Раздробленный скелетный материал, очевидно, заносился сюда штормовым волнением из более мелководных участков.

Выше по разрезу (пачки 3-8) среди скелетных остатков преобладают обломки криноидей, в меньшей степени – зеленых водорослей, встречаются фрагменты толстостенных раковин брахиопод (редко целые раковины) и кораллов, иногда гастроподы. Фораминиферы многочисленны и более разнообразны. Эти породы формировалась уже в более мелководных

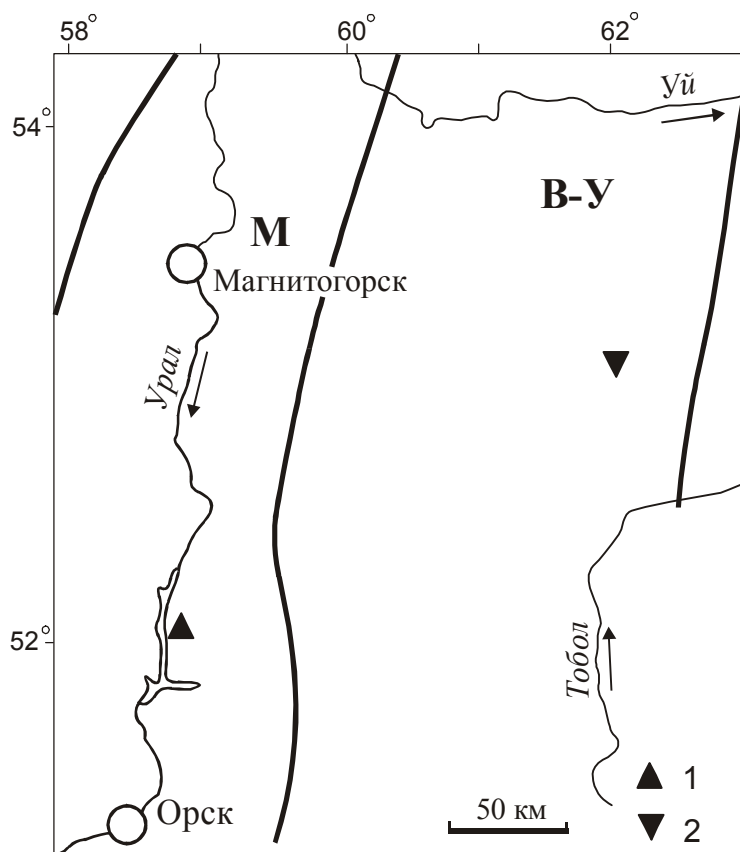
условиях, в богатой кислородом среде. Характер осадконакопления был устойчивым, о чем свидетельствуют расплывчатые, нечеткие границы пластов известняков, отсутствие прослоев пород другого состава.

*Среднекаменноугольный разрез* контактирует с вышеописанным по разлому. Здесь органично-детритовые известняки, иногда с примесью силикатных зерен, чередуются с пачками песчано-глинистых пород. Известняки мелко- и средне-слоистые (5-10-30 см), причем границы пластов довольно часто подчеркиваются микрослоистой, несколько более глинистой породой, или прерывистыми глинистыми пленками. Текстура известняков массивная или неотчетливо волнисто-слоистая, местами намечается мелкая косая слоистость, подчеркнутая различным гранулометрическим составом детрита. Косо- или горизонтально-слоистые песчаники, присутствующие в разрезе, представлены петрокластическими полевошпат-кварцевыми граувакками с существенной примесью известняковых зерен.

Среднекаменноугольные известняки содержат разнообразные органические остатки, характерные для морских бассейнов с нормальной соленостью, а именно: большое количество

Рис.1. Схематическая карта расположения изученных разрезов.

Мегазоны: М – Магнитогорская, В-У – Восточно-Уральская. Разрезы: 1 – руч. Ташла (обнажения 2953 и 2954), 2 – р. Арчаглы-Аят (обнажение 2960).



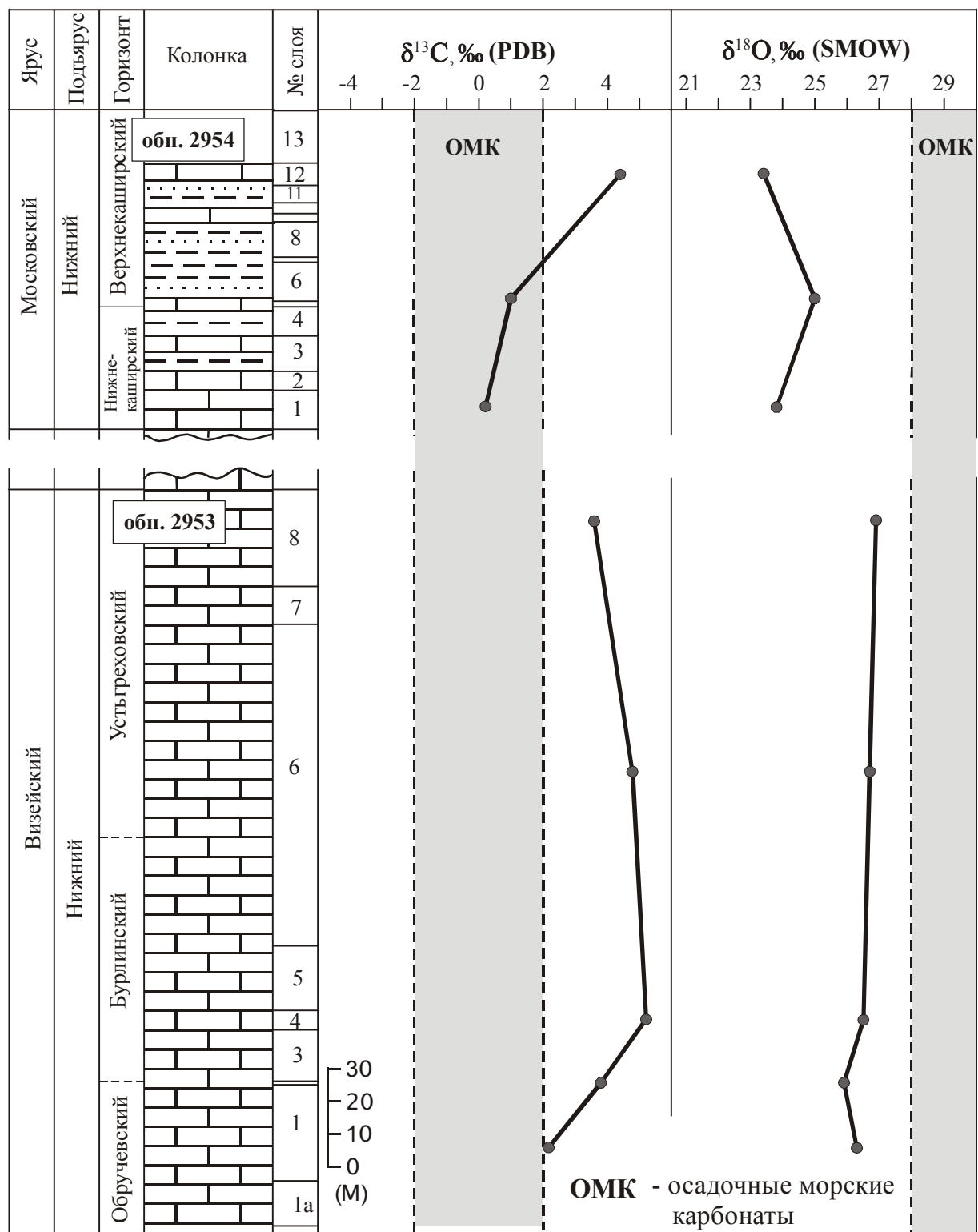


Рис. 2. Распределение величин  $\delta^{13}\text{C}$  и  $\delta^{18}\text{O}$  в карбонатных породах нижнего и среднего карбона в разрезе по руч. Ташла.

мелких фораминифер и фузулиид, крупные толстостворчатые брахиоподы, членики криноидей; кроме того, встречаются аммоноидеи, мелкие гастроподы, растительный детрит.

Иногда макромерных раковин так много, что они образуют линзы ракушняков. Местами известняки интенсивно биотурбированы. Глубина бассейна здесь, очевидно, была несколько

Таблица 1

Изотопный состав углерода и кислорода

| № анализа | № пробы   | Характеристика породы и место отбора                                                             | $\delta^{13}\text{C}$ , ‰ (PDB) | $\delta^{18}\text{O}$ , ‰ (SMOW) |
|-----------|-----------|--------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------|----------------------------------|
| 5604      | 2953-1-3  | р. Ташла, обн. 2953.<br>Органогенно-детритовый микрозернистый известняк темно-серый битуминозный | 2,2                             | 26,3                             |
| 5605      | 2953-2-4  | Там же. Органогенно-детритовый микро-зернистый известняк черный битуминозный                     | 3,8                             | 25,9                             |
| 5606      | 2953-4-2  | Там же. Органогенно-детритовый микро-зернистый известняк темный битуминозный                     | 5,2                             | 26,5                             |
| 5607      | 2953-6-5  | Там же. Органогенно-детритовый микро-зернистый известняк темный, битуминозный                    | 4,8                             | 26,7                             |
| 5608      | 2953-8-2  | Там же. Органогенно-детритовый микро-зернистый известняк серый битуминозный                      | 3,6                             | 26,9                             |
| 5609      | 2954-1-2  | Там же, обн. 2954. Органогенно-детритовый микрозернистый известняк серый                         | 0,2                             | 23,8                             |
| 5610      | 2954-6-2  | Там же. Органогенно-детритовый микрозернистый известняк серый                                    | 1,0                             | 25,0                             |
| 5611      | 2954-12-3 | Там же. Органогенно-детритовый микрозернистый известняк серый                                    | 4,4                             | 23,4                             |
| 5612      | 2960-2-1  | р. Арчаглы-Аят, обн. 2960. Микрозернистый известняк серый. Каличе                                | -4,1                            | 19,5                             |
| 5613      | 2960-2-2  | Там же. Микрозернистый известняк серый. Каличе                                                   | -4,2                            | 19,6                             |

меньше чем в раннем карбоне. В формировании отложений активно участвовало волнение. Соленость оставалась на уровне нормально-морской.

*Верхнекаменноугольные(?)* отложения на р. Арчаглы-Аят представлены красноцветной обломочной толщей – конгломератами, песчаниками, алевролитами, аргиллитами. Текстуры особенности, прежде всего разномасштабная косая слоистость, многочисленные промывы на границах пластов, позволяют предполагать пролювиальные условия формирования. Местами наблюдаются многочисленные карбонатные стяжения сложной формы – каличе. Органические остатки (за исключением разложившихся фрагментов растений) отсутствуют.

В рассматриваемых отложениях методом ICP-MS<sup>1</sup> изучены редкие и редкоземельные элементы, в том числе в породах, соседствующих с известняками, позволяющие уточнить условия осадконакопления. Обращает на себя внимание поведение европия. Чаще всего встречаются отрицательные ( $\text{Eu}/\text{Eu}^* = 0,57-0,65$ ) аномалии. Известно [Батурин и др., 2001; Дубинин, 2004], что этот элемент подвижен в восстановительной обстановке. В условиях де-

фицита кислорода часть его могла восстановиться до двухвалентного состояния и, при отсутствии минералов-концентраторов, перейти в раствор. В породах, формировавшихся в присутствии кислорода (средний и верхний карбон изученных разрезов), появляются положительные аномалии. В породах нижнего и среднего карбона наблюдается и отрицательная цериевая аномалия, но очень слабая ( $\text{Ce}/\text{Ce}^* = 0,88-0,93$ ), за исключением пробы 2953-8-3, где она заметно сильнее (0,63). В красноцветах верхнего карбона цериевая аномалия отсутствует, отношение  $\text{Ce}/\text{Ce}^*$  равно единице, что подтверждает наземные условия их формирования. Считается, что относительная концентрация Ce в осадочных породах тоже отражает окислительно-восстановительную обстановку на дне бассейна и в верхних слоях осадка [Murray et al., 1991; Kato et al., 2002; Летникова, 2003]. Восстановительная обстановка, как и в случае с европием, приводит к растворению некоторой части трехвалентного церия и образованию отрицательных аномалий.

В осадках, бедных кислородом, обычно наблюдается высокое содержание урана [Nath et al., 1997], им свойственны высокие отноше-

<sup>1</sup>Анализы выполнены в Институте геологии и геохимии УрО РАН (Ю.Л. Ронкин, О.П. Лепихина)

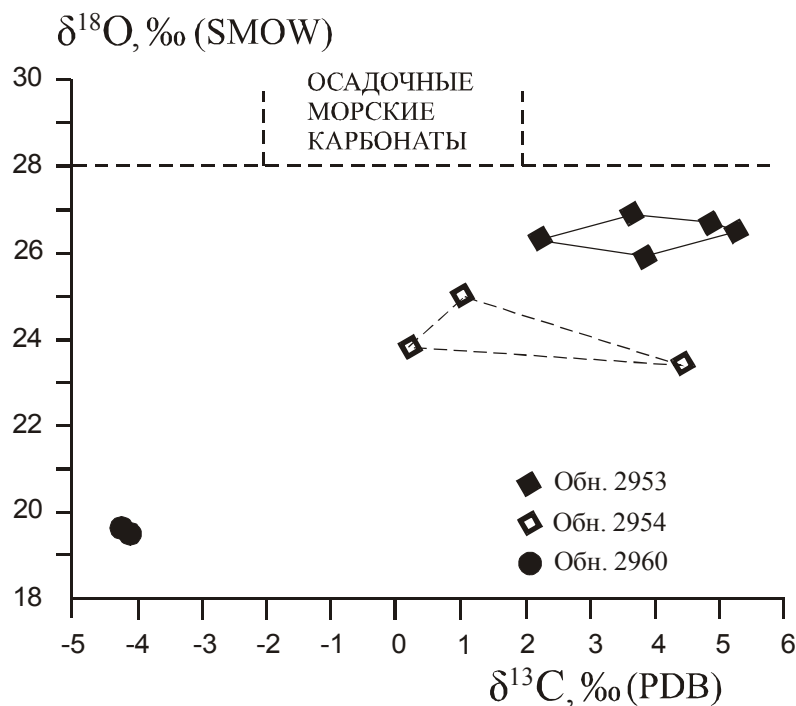


Рис. 3. Распределение величин  $\delta^{13}\text{C}$  и  $\delta^{18}\text{O}$  в известняках нижнего (обн. 2953) и среднего (обн. 2954) карбона и в верхнекаменноугольных каличе (обн. 2960).

ния U/Zr. Это относится и к известнякам нижнего карбона в изученном разрезе, где упомянутое отношение составляет 0,43 и 0,86. Во всех других случаях, за исключением верхнекаменноугольных каличе (где оно 0,11), отношение U/Zr не превышает 0,017. Для того, чтобы различить окислительные и восстановительные обстановки полезно и отношение U/Th. В качестве границы между типами обстановок используется значение этого показателя в 1,25 [Jones, Manning, 1994]. Применение его к пробам каменноугольных пород приводит к тем же результатам, что и U/Zr.

Обращает на себя внимание противоречие, возникающее при подобном толковании геохимических данных. Породы, которые, согласно упомянутым характеристикам, формировались в восстановительной обстановке, в некоторых случаях пронизаны ходами илюедов, свидетельствующими о наличии кислорода в придонной воде. Возможно, восстановительная среда возникала только на стадии диагенеза ниже поверхности дна в процессе разложения органического вещества.

Для изотопных исследований были отобраны пробы известняков, слабо перекристаллизованных. Как правило, это микрокомковатые, реже сгустковые породы с разным количеством органических остатков. Зоны контактов между комками в разной степени раскристаллизованы, чаще всего до мелкокристаллическо-

го, реже среднекристаллического кальцита. Полости в раковинах и мелкие (микроскопические) пустоты в породе также выполнены кристаллическим кальцитом. Нередко наблюдается микритизация фораминифер. Верхнекаменноугольные каличе сложены комковатым и сгустковым микро- и тонкозернистым кальцитом, неравномерно алевритистым и песчанистым. В микрозернистой массе этих образований рассеяны своеобразные клиновидные выделения кристаллического кальцита (извилистые и разветвленные), напоминающие следы корней (ризоидов).

Результаты изотопного анализа приведены в табл.1 и показаны на графиках (рис. 2, 3). Из них следует, что изотопный состав углерода в изученных карбонатах характеризуется более высокими величинами  $\delta^{13}\text{C}$  (до 5,2 ‰) по сравнению с обычными морскими карбонатами (–2...2 ‰), а состав кислорода, напротив, имеет более низкие величины  $\delta^{18}\text{O}$  (соответственно 23,4–26,9 и 28–30 ‰). Таким образом, ни одна из изученных проб не попала в область значений изотопного состава, свойственного карбонатам нормально-осадочного происхождения, что свидетельствует о специфических условиях образования известняков. В разрезе визейского яруса (рис. 2) наблюдается постепенное утяжеление изотопного состава углерода от основания (2,2 ‰) к середине разреза (5,2 ‰), а в верхах он снова становится легче (до 3,6 ‰). Такая закономерность наиболее вероятно (хо-

рошо согласуется с данными литологических исследований) определяется обмелением бассейна и увеличением общего количества биомассы. В этом случае легкий изотоп  $^{12}\text{C}$  растворенного бикарбоната расходуется на образование органического вещества, а остающийся в растворе  $\text{HCO}_3^-$  постепенно обогащается тяжелым изотопом  $^{13}\text{C}$ , который фиксируется в карбонатах органогенного происхождения [Botz et al., 1988]. Образование изотопно-тяжелых карбонатов могло быть также следствием достижения изотопного равновесия атмосферной  $\text{CO}_2$  с растворенным бикарбонатом мелководного палеоводоема в условиях потепления климата. Такую схему подтверждают низкие величины изотопного состава кислорода ( $\delta^{18}\text{O} = 25,9\text{--}26,9 \text{ ‰}$ ).

Породы с высоким содержанием легких изотопов кислорода могут образоваться и в условиях опресненного водоема. Однако состав органических остатков и литологические особенности пород этот вариант не допускают.

Среднекаменноугольные породы в пределах изученного интервала также характеризуются существенными вариациями изотопного состава углерода и кислорода. В нижней части разреза характеристики углерода ( $0,2\text{--}1,0 \text{ ‰}$ ) аналогичны таковым для нормально-осадочных морских карбонатов ( $-2\text{--}2 \text{ ‰}$ ), но в верхней части разреза присутствуют известняки с высокими величинами  $\delta^{13}\text{C}$  ( $4,4 \text{ ‰}$ ). Изотопные и литологические особенности, а также состав органических остатков свидетельствуют о том, что карбонатные отложения нижней части этого разреза были образованы в морском бассейне с нормальной соленостью. В то же время, высокие величины  $\delta^{13}\text{C}$ , характерные для слоя 12, свидетельствуют о смене условий седиментации, по-видимому, об обмелении палеоводоема (аналогично рассмотренному выше визейскому разрезу). Следует отметить также, что известняки среднего карбона характеризуются более легким изотопным составом кислорода ( $\delta^{18}\text{O} = 23,4\text{--}25,0 \text{ ‰}$ ) по сравнению с нижнекаменноугольными, что обусловлено, по всей видимости, общим потеплением (аридизацией) климата. Такой вывод подтверждается и появлением красноцветов среди отложений московского яруса в соседних районах. Допускать опреснение палеоводоема здесь, также как и в раннем карбоне, нет оснований. Высокие значения  $\delta^{13}\text{C}$  в целом характерны для мелководных карбонатов, образовавшихся в бассейнах с аридными и семиаридными усло-

виями седиментации [Perryt, Magaritz, 1990; Chafetz, Rush, 1995].

Наиболее легким изотопным составом углерода ( $-4,2\text{--}-4,1 \text{ ‰}$ ) и кислорода ( $19,5\text{--}19,6 \text{ ‰}$ ) характеризуются каличе с р. Арчаглы-Аят. Такой изотопный состав присущ аутигенным карбонатам, образованным в зоне диагенеза пресноводных бассейнов [Кулешов, 2001], что хорошо согласуется с пролювиальным происхождением вмещающих пород. Довольно высокое отношение  $\text{U/Zr}$  ( $0,11$ ), может свидетельствовать, что формирование известняковых стяжений происходило на ранних стадиях диагенеза, когда органическое вещество еще не было полностью окислено.

Принципиальные различия изученных карбонатов отчетливо видны на графике (рис. 3), построенном в координатах  $\delta^{13}\text{C}\text{--}\delta^{18}\text{O}$ . Из него следует, что нижнекаменноугольные (визейские) известняки характеризуются наиболее тяжелым изотопным составом, а аутигенные стяжения из отложений верхнего карбона, наоборот, обогащены легкими изотопами углерода ( $^{12}\text{C}$ ) и кислорода ( $^{16}\text{O}$ ). Промежуточное положение занимают известняки московского яруса среднего карбона. Теоретически некоторое облегчение изотопного состава в среднем карбоне (кроме условий седиментации), может быть обусловлено присутствием в составе проб изотопно легкого кальцита аутигенного происхождения, аналогичного конкреционному с р. Арчаглы-Аят. Однако детальное изучение шлифов не подтверждает наличие существенной примеси вторичных карбонатов. О слабом влиянии катагенетических процессов на изотопный состав рассматриваемых отложений в какой-то степени могут свидетельствовать отношения  $\text{Mn/Sr}$  [Banner, Hanson, 1990; Семихатов и др., 2004, и др.]. В наших пробах эти отношения остаются очень низкими (в известняках  $0,1\text{--}0,2$ ).

Таким образом, первые результаты изучения стабильных изотопов углерода и кислорода в карбонатных породах восточного склона Южного Урала (а также литологических особенностей этих пород), позволяют заключить, что осадкообразование происходило в морских бассейнах нормальной солености, как в относительно глубоководных, так и мелководных. Биопродуктивность бассейнов и среда в придонной части моря изменялись, по-видимому, на фоне общего потепления климата.

Карбонатные стяжения (каliche) представляющие собой вторичные образования в

континентальных (пролювиальных) отложениях, характеризуются наиболее легким изотопным составом углерода и кислорода, что свойственно пресноводным (речным, озерным) и почвенным карбонатам.

Полученные данные по изотопному составу каменноугольных известняков Восточного склона Урала вполне согласуются с результатами изучения изотопов в Московском бассейне [Bruckschen et al., 1999], но хуже коррелируются с западным склоном Урала, где изотопный состав определен в створках брахиопод [Grossman et al., 2002]. Возможно, некоторое расхождение связано также с различными условиями в бассейнах осадконакопления.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 06-05-64041).*

### Список литературы

- Батурин Г.Н., Люка Ж., Прево-Люка Л. Европийевая аномалия в океанских фосфоритах // Докл. РАН. 2001. Т. 379. № 5. С. 647-650.
- Дубинин А.В. Геохимия редкоземельных элементов в океане // Литология и полезные ископаемые. 2004. № 4. С. 339-358.
- Кулешов В.Н. Эволюция изотопных углекислотно-водных систем в литогенезе. Сообщение 1. Седиментогенез и диагенез // Литология и полезные ископаемые. 2001. № 5. С. 491-508.
- Летникова Е.Ф. Распределение редкоземельных элементов в карбонатных отложениях различных геодинамических типов (на примере южного складчатого обрамления Сибирской платформы) // Докл. РАН. 2003. Т. 393. № 2. С. 235-240.
- Семихатов М.А., Кузнецов А.Б., Подковыров В.Н. и др. Юдомский комплекс стратотипической местности: С-изотопные хемотратиграфические корреляции и соотношения с вендом // Стратиграфия. Геол. корреляция. 2004. Т. 12. № 5. С. 3-28.
- Banner J., Hanson G. Calculation of simultaneous isotopic and trace element variations during water-rock interaction with applications to carbonate diagenesis // Geochim. Cosmochim. Acta. 1990. V. 54. P. 3123-3137.
- Botz R., Stoffers P., Faber E., Tietze K. Isotope geochemistry of carbonate sediments from lake Kivu (eastcentral Africa) // Chem. Geol. 1988. V. 69. № 3-4. P. 299-308.
- Bruckschen P., Oesmann S., Veizer J. Isotope stratigraphy of the European Carboniferous. Proxy signals for ocean chemistry, climate and tectonics // Chem. Geol. 1999. V. 161. P. 127-163.
- Chafetz Y.S., Rush P.F. Two-phase diagenesis of quaternary carbonates, Arabian gulf: insight from  $\delta^{13}\text{C}$  and  $\delta^{18}\text{O}$  data // J. Sediment. Res. 1995. V. A65. № 2. P. 294-305.
- Grossman E.L., Bruckschen P., Mii H-S. et al. Carboniferous paleoclimate and global change: isotopic evidence from the Russian platform // Стратиграфия и палеогеография карбона Евразии. Екатеринбург: ИГТ УрО РАН, 2002. С. 61-71.
- Jones B., Manning B.A.C. Comparison of geochemical indices used for the interpretation of paleoredox conditions in ancient mudstones // Chem. Geol. 1994. V. 111. P. 111-129.
- Kato Y., Nakao K., Isozaki Y. Geochemistry of Late Permian to Early Triassic pelagic cherts from southwest Japan: implications for an oceanic redox change // Chem. Geol. 2002. V. 182. P. 15-34.
- Mii H-S., Grossman E.L., Yancey T.E. et al. Isotope records of brachiopod shells from the Russian platform – evidence for the onset of mid-Carboniferous glaciations // Chem. Geol. 2001. V. 175. P. 133-147.
- Murray R.W., Buchholtz ten Brink M.R., Gerlach D.C. et al. Rare earth, major and trace elements in chert from the Franciscan Complex and Monterey Group, California: Assessing REE sources to fine grained marine sediments // Geochim. Cosmochim. Acta. 1991. № 55. P. 1875-1895.
- Nath B.N., Bau M., Rao B.R., Rao Ch.M. Trace and rare earth elemental variation in Arabian Sea sediments through a transect across the oxygen minimum zone // Geochim. Cosmochim. Acta. 1997. V. 61. № 12. P. 2375-2388.
- Perry T.M., Magaritz M. Genesis of evaporate-associated platform dolomites: case study of the Main Dolomite (Zechstein, Upper Permian), Leba elevation, northern Poland // Sedimentology. 1990. V. 37. № 4. P. 745-761.

*Рецензент член-корр. РАН В.Н. Пучков*