

И.И. Чайковский, Т.В. Федоров
Горный институт УрО РАН, ПГНИУ, г. Пермь

ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ УГЛЕРОДА И КИСЛОРОДА СЕДИМЕНТАЦИОННЫХ И ЭПИГЕНЕТИЧЕСКИХ КАРБОНАТОВ НИЖНЕЙ ПЕРЕХОДНОЙ ПАЧКИ ВЕРХНЕКАМСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ СОЛЕЙ

В отличие от карбонатно-сульфатных эвапоритов Сюкеевского месторождения и солей Старобинского месторождения в образовании соляной толщи Верхнекамского месторождения предполагается участие талых вод образовавшихся между ледниковыми событиями Р2 и Р3. Сопоставление вмещающих пород и новообразованной минерализации позволило показать, что процесс диагенеза в карбонатно-глинистых пластах чередующихся с каменной солью происходил сложно. Вначале происходило разложение рассеянного растительного детрита, что подтверждается облегчением изотопного состава углерода. После взаимодействия сульфатсодержащего осадка с опресненными водами произошло замещение ангидрита кальцитом обогащенным ^{16}O . Полная литификация и расслоение глинистых пластов обусловило формирование полостей отслоения, в которых сформировались галит-кальцитовые жилы шестоватого строения связанные с поступлением рассолов из соседних солевых пластов обогащенных ^{18}O .

Ключевые слова: Верхнекамское месторождение, карбонаты, диагенез, изотопия.

DOI: 10.17072/chirvinsky.2021.296

Принято считать, что в процессе эвапоритизации изотопный состав кислорода (и, меньшей мере, углерода) рассола утяжеляется и формирующиеся из него карбонаты отличаются повышенными содержаниями тяжелых изотопов (^{18}O и ^{13}C), относительно морской воды. Однако, если поля составов морских карбонатов в приводимых различными авторами публикациях вполне сопоставимы, для эвапоритовых пород это наблюдается редко.

Так на Сюкеевском месторождении гипса в республике Татарстан от доломитов к вышележащим гипсам происходят незначительные и ненаправленные колебания $\delta^{18}\text{O}$, а значение $\delta^{13}\text{C}$ уменьшается [3]. Более того, по изотопному составу кислорода эти карбонаты неотличимы от морских. Возможной причиной облегчения углерода указывается участие уголекислоты, образующейся при окислении органического вещества в результате сульфатредукции.

Исследования Старобинского месторождения калийных солей в республике Беларусь [2] показали, что в карбонатном материале калиеносной субформации четвертого калийного горизонта снизу-вверх по разрезу происходит постепенное утяжеление изотопного состава O, и облегчение такового C. Это объясняется однонаправленным изменением условий седиментации в бассейне осадконакопления, обусловленным постепенным усилением континентального питания, в результате обмеления водоема и привноса поверхностными водами изотопно легкой почвенной углекислоты. Обогащенность тяжелым кислородом указывает на формирование карбонатного вещества в среде рассолов, испытавших существенное испарительное концентрирование. На других калиеносных горизонтах месторождения такая закономерность не просматривается, что объясняется действием большого количества факторов.

Еще более контрастным оказалось распределение эвапоритов галитовой субформации Припятского прогиба [2]. Их существенные различия объяснялись образованием из рассолов галитовой и гипсовой стадий, приуроченностью к омываемым морской водой поднятиям или глубоким солеродным ваннам, а также активным протеканием сульфатредукции.

Вероятно, отклонение от общепринятых представлений о поведении изотопов кислорода и углерода в процессе испарения связано с тем, что на зрелых стадиях, когда количество образующегося карбоната становится меньше чем сульфатов и галоидов, его состав начинает чутко реагировать на палеогеографические условия, гидродинамику бассейна, диагенетические и другие процессы.

В качестве объекта изотопных исследований нами выбрана нижняя переходная пачка Верхнекамского месторождения, вскрытая в разрезе скв. 1119, характеризующая смену сульфатно-глинистой седиментации глинисто-галитовой. Переходная пачка залегает на глинисто-ангидритовой толще (ГАТ) и состоит из трех солевых и трех глинистых пластов (ГЛ-1, 2, 3). Выше ПП залегает подстилающая каменная соль. Литолого-минералогическая характеристика этого интервала приводилась ранее [4]. В целом для него характерно наличие алевритовых частиц углефицированного детрита и рассеянная вкрапленность пирита.

Глина переходной пачки характеризуется устойчивой рассеянной примесью карбонатного (5-15 %, реже более) материала и разнообразными проявлениями, которые связываются с диагенетическими процессами (рис. 1). Это прожилки в крупном обломке углефицированной древесины, каймы замещения на крупных кристаллах галита и псевдоморфозы по желвакам и прослоям ангидрита. Все они сложены

кальцитом с незначительным количеством доломита. Кроме того, зафиксирована крупная согласная кальцитовая жила симметричного строения. В краевой части она сложена черным шестоватым кальцитом, а в прицентральной – бежевым шестовато-дрозовидным. Центральная часть жилы выполнена розоватым галитом.

Изотопный анализ вмещающих пород и монофракций карбонатов проводился в ЦКП «Геонаука» ИГ Коми НЦ УрО РАН, аналитик И.В. Смолева (таблица). Для анализа карбонаты разлагались в ортофосфорной кислоте. Измерение изотопного состава углерода и кислорода проводилось методом проточной масс-спектрометрии в режиме постоянного потока гелия (CF-IRMS) на аналитическом комплексе фирмы

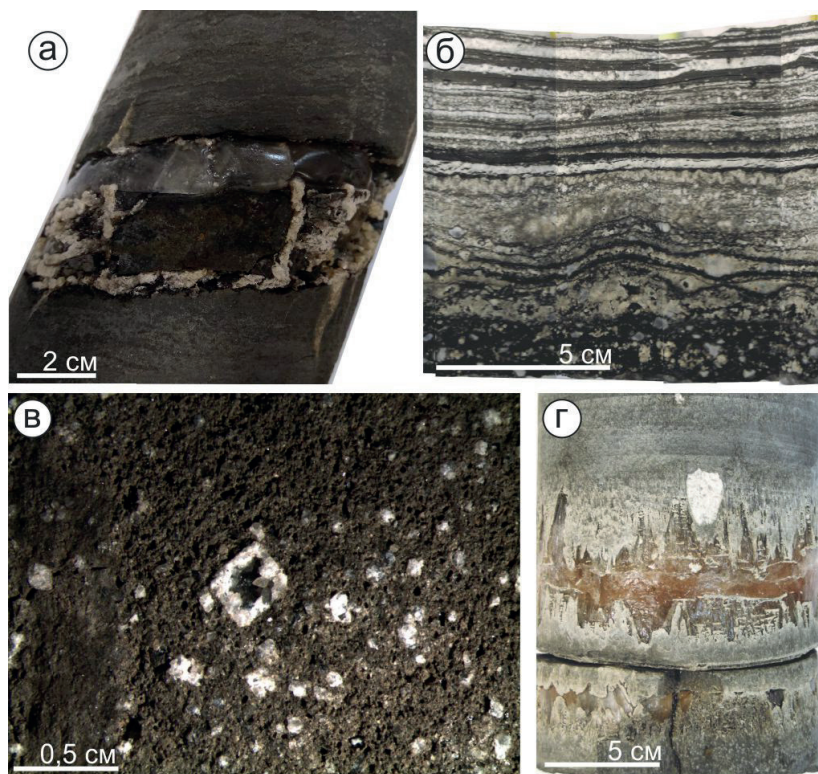


Рис. 1. Общий вид образцов из пластов ГЛ-1(а) и ГЛ-2 (б-г) с диагенетическими карбонатами: а – прожилки кальцита в обломке угля; б – желваки и прослои ангидрита в различной степени замещенные кальцитом; в – кристаллы галита замещенные кальцитом; г – зональная (практическая черная по краям и бежевая в прицентральной части) жила кальцита с розовым галитом в центре

ThermoFisher Scientific (Бремен, Германия), включающем в себя систему подготовки и ввода проб GasBench II, соединенную с масс-спектрометром DELTA V Advantage. При калибровке использованы международные стандарты NBS 18 и NBS 19. Ошибка определения $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ составляет $\pm 0.15\%$ (1σ).

Таблица

Изотопный состав вмещающих пород и диагенетической минерализации нижней переходной пачки Верхнекамского месторождения

Глубина, м	Пласт	Наименование материала	$\delta^{13}\text{C}$ (PDB), ‰	$\delta^{18}\text{O}$ (SMOW), ‰
445,8-446	ГЛ-2	Глина доломитисто-известковая	-2,47	24,85
		Псевдоморфозы кальцита по галиту	-3,88	25,05
447,2-447,4	ГЛ-2	Глина доломитисто-известковая	-2,54	24,33
		Псевдоморфозы кальцита по галиту	-3,81	23,96
449	ГЛ-2	Край кальцитовой жилы, черного цвета	-2,21	22,37
		Середина кальцитовой жилы бежевого цвета	-2,6	23,60
456	ГЛ-2	Глина доломитисто-известковая	-2,06	26,12
		Псевдоморфозы кальцита по ангидриту	-2,52	23,95
476,9-471,1	ГЛ-1	Глина доломитисто-известковая	-3,86	26,23
477,6		Прожилки кальцита в угле	-10,27	25,39

Графическое изображение результатов анализа приведено на рис. 2, 3. Сопоставление полученных данных с ранее опубликованными, а также вмещающих и диагенетических образований, позволяет отметить следующее.

1. В целом состав вмещающих карбонатов ГАТ и ПП Верхнекамского месторождения сопоставим с карбонатсодержащими породами Старобинского калийного месторождения. За пределы поля его составов «вышла» только четвертая часть проб. Как и на Старобинском месторождении для Верхнекамских пород характерен облегченный изотопный состав углерода и кислорода, по сравнению с морскими карбонатами.

2. Вверх по разрезу от ГАТ к ГЛ-1, а затем ГЛ-2 состав кислорода сначала облегчается, а затем к ГЛ-3 вновь утяжеляется, что отражает более сложные процессы, чем на Старобинском месторождении.

3. Изотопный состав диагенетических карбонатов отличается от вмещающих на 1 и более ‰. По характеру изменения составов можно выделить три тренда. Первый, проявленный в облегчении состава углерода характерен для псевдоморфоз кальцита по галиту и, особенно, для

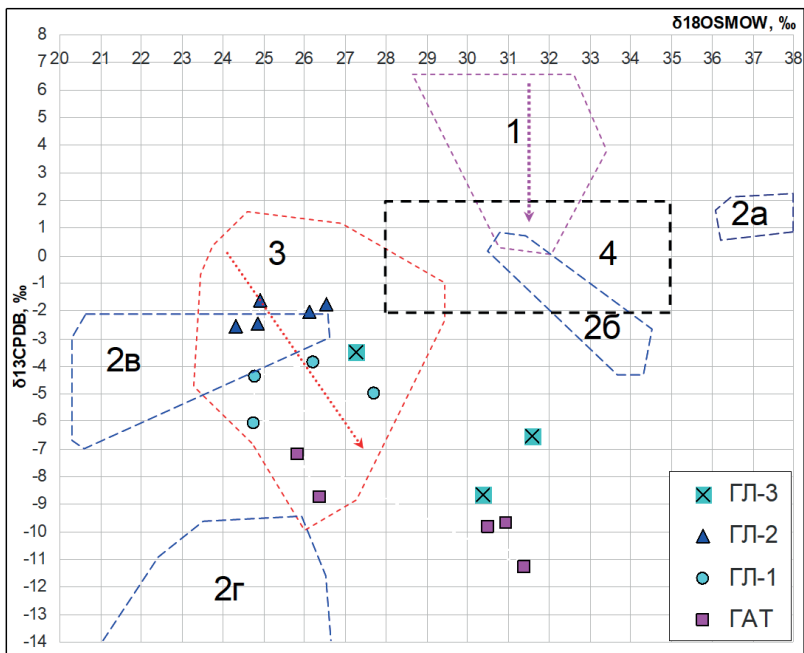


Рис. 2. Соотношение изотопных составов кислорода и углерода в карбонатсодержащих породах верхней части глинисто-ангидритовой толщи (ГАТ) и переходной пачки (ГЛ-1, 2, 3) Верхнекамского месторождения. Пунктирными линиями показаны поля составов эвапоритов Восточно-Европейской платформы: 1 – казанские сульфатно-карбонатные эвапориты Сюкеевского месторождения [3]; 2 – верхнефаменские эвапориты галитовой субформации Припятского прогиба [1] (2а - из рассолов гипсовой стадии; 2б - на поднятиях омываемых морской водой; 2в - из высококонцентрированных рассолов в глубоких солеродных ваннах; 2г - из высококонцентрированных рассолов с активным протеканием сульфатредукции); 3 – верхнефаменские эвапориты калиеносной субформации Старобинского месторождения [2]; 4 – осадочные морские карбонаты. В поле составов Старобинского месторождения стрелкой показано изменение составов пород вверх по разрезу подстилающих IV калийный горизонт, а Сюкеевского месторождения – от доломитов к вышележащим гипсам

кальцитовых прожилков в обломке угля. Второй, характеризующийся утяжелением состава кислорода характерен для зональной кальцитовой жилы. Третий, имеющий обратную тенденцию, проявлен в кальците, замещающем прослой и желваки ангидрита.

Поиск возможных причин необычного для эвапоритов поведения изотопов кислорода позволил предположить, что рост содержания

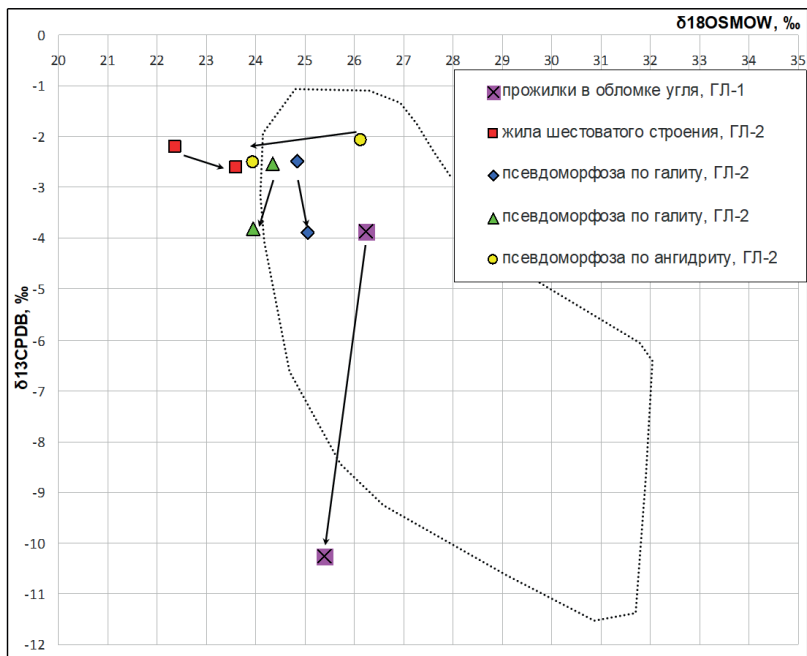


Рис. 3. Сопоставление изотопных составов вмещающей породы и диагенетического кальцита (показано стрелкой), а также раннего и позднего карбоната из жилы. Пунктиром показано поле составов пород верхней части глинисто-ангидритовой толщи и переходной пачки

^{16}O может быть связан не с процессами, происходящими в бассейне седиментации, а глобальными событиями, а именно позднепалеозойским (гондванским) оледенением. Согласно современным представлениям [5], оно состояло из четырех импульсов (299–291, 287–280, 273–268 и 267–260 млн. лет) с кратковременными потеплениями между ними. Таким образом, кунгурские отложения формировались в целом во время ледниковой эпохи, в период кратковременной регрессии ледяного щита планеты между вторым и третьим импульсом похолодания. Связанное с оледенением понижение уровня моря хорошо объясняет изоляцию континентальных бассейнов благоприятную для формирования эвапоритов. Подобный механизм предлагается при формировании миоценовой соляной толщи Южной Польши, когда Баденскому кризису солёности предшествовало ледниковое событие Mi-3b [6].

А вот для эпигенетических процессов предполагаются сугубо локальные процессы. Так формирование кальцитовых кайм замещения на

кристаллах галита и прожилков в обломке угля связывается с разложением рассеянного растительного детрита, что подтверждается облегчением изотопного состава углерода.

Образование по прослоям и желвакам ангидрита псевдоморфного кальцита обогащенного ^{16}O , может говорить о взаимодействии сульфатного осадка с поступающими в бассейн относительно пресными водами.

Утяжеление состава кислорода характерное для зональной галит-кальцитовой жилы может отражать расслоение глинистого пласта после уплотнения осадка и поступление по послойным трещинам рассолов, которые должны быть обогащены ^{18}O .

Таким образом, в карбонатно-глинистых пластах нижней переходной пачки в процессе их литификации происходят разнообразные процессы, приводящие к фракционированию изотопов кислорода и углерода. Предполагается, что вначале происходило бактериальное разложение органики с образованием углекислого газа обогащенного ^{12}C , из которого сформировались карбонаты, замещающие кристаллы галита и выполняющие прожилки в обломках угля. После формирования желваков и прослоев ангидрита, на стадии позднего диагенеза(?), произошло взаимодействие сульфатсодержащего осадка с поступившими в бассейн опресненными водами и образование кальцитовых псевдоморфоз. Вероятно, после окончательной литификации глинистых пластов и их расслоения вдоль открывающихся трещин начали формироваться жилы шестоватого кальцита из растворов, минерализация которых росла за счет притока рассолов из окружающих галитовых пластов.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 18-05-00046.

Библиографический список

1. Махнач А.А., Шиманович В.М., Колосов И.Л. Стабильные изотопы в карбонатах несолевых прослоев верхнефаменской эвапоритовой формации Припятского прогиба // Литосфера, 1994. № 1. с. 138-145
2. Махнач А. А., Кулешов В.Н., Виноградов В.И., Покровский Б.Г., Петрова Н.С., Буякайте М.И., Антипенко С.В., Мурашко О.В. Изотопный состав углерода, кислорода и серы в карбонатных и сульфатных обоязованиях калиеносной субформации Припятского прогиба // Литология и полезные ископаемые, 2013. №4, с. 366-382
3. Сунгатуллин Р.Х., Кулешов В.Н., Кадыров Р.И. Изотопный состав ($\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$) доломитов из пермских эвапоритовых толщ востока Русской литы (на примере Сюкеевского месторождения гипса) // Литология и полезные ископаемые. 2014, № 5, с. 432–442 432
4. Федоров Т.В., Чайковский И.И. Литологические и минералогические особенности соляной и глинисто-ангидритовой толщ восточной части Соликамской впадины // Проблемы минералогии, петрографии и металлогении. Научные чтения памяти П.Н. Чирвинского: сб. науч. ст. / Перм. гос. нац. исслед. ун-т. –

Пермь, 2020. – Вып. 23. с. 146-154

5. Fielding, C. R., Frank T. D., Birgenheier L. P., Rygel M. C., Jones A. T., Roberts J. Stratigraphic imprint of the Late Palaeozoic ice age in eastern Australia: a record of alternating glacial and nonglacial climate regime // Journal of the Geological Society. 2008. 165, p. 129–140.

6. Leeuw A., Bukowski K., Krijgsman W., Kuiper K.F. Age of the Badenian salinity crisis; impact of Miocene climate variability on the circum-Mediterranean region // Geological Society of America, 2010 38(8) p. 715-718

ISOTOPIC COMPOSITION OF CARBON AND OXYGEN
IN SEDIMENTATION AND EPIGENETIC CARBONATES
OF THE LOWER TRANSITIONAL MEMBER OF THE
VERKHNEKAMSKOE SALT DEPOSIT

I.I. Chaikovskiy, T.V Fedorov

ilya@mi-perm.ru

In contrast to the carbonate-sulfate evaporites of the Syukeevskoe deposit and the salts of the Starobinskoe deposit, the formation of the salt stratum of the Verkhnekamskoe deposit is assumed to involve melt water formed between the P2 and P3 glacial events. Comparison of host rocks and newly formed mineralization made it possible to show that the process of diagenesis in carbonate-argillaceous strata alternating with rock salt was difficult. Initially, there was a decomposition of dispersed plant detritus, which is confirmed by the lightening of the isotopic composition of carbon. After the interaction of sulfate-containing sediment with desalinated waters, the anhydrite was replaced by ^{16}O -enriched calcite. The complete lithification and stratification of clay strata led to the formation of exfoliation cavities, in which halite-calcite veins of columnar structure were formed associated with the influx of brines from neighboring salt strata enriched in ^{18}O .

Keywords: Verkhnekamskoe salts deposit, carbonates, diagenesis, isotopy