

С. И. ЖМУР, Н. А. СТЕПАНОВА

**ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ УГЛЕРОДА И КИСЛОРОДА
КАРБОНАТОВ СЛАНЦЕНОСНОЙ ТОЛЩИ
ЭСТОНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ**

Существует две точки зрения на фациальную природу кукерситов ордовика Прибалтики. Первая принадлежит М. Д. Залесскому [1], который считал их образованиями прибрежной части моря или прибрежных озер, периодически затапливаемых морем. Однако впоследствии, под влиянием работ А. Эпика [2, 3], Н. М. Страхова [4, 5], Д. В. Наливкина [6] и целого ряда других исследователей, у большинства геологов сложилось мнение, что накопление сланцев-кукерситов происходило в условиях открытого моря и на значительном расстоянии от берега. При разработке своих представлений исследователи, как правило, исходили из сведений о петрографических особенностях органического вещества кукерситов и результатов анализа содержащихся в них фаунистических остатков, данные же геохимических исследований, в том числе и изотопии, были использованы в меньшей степени [7].

В данной работе предпринята попытка получить дополнительную информацию об условиях образования кукерситов и включающих их отложений. Для этого были изучены изотопные отношения углерода и кислорода, содержащихся в их карбонатах. Материалом для изотопных исследований послужили образцы пород из отложений промпачки Эстонского месторождения (шахта «Кохтла» и карьер «Октябрьский»: 6 образцов кукерсита, 9 — известняка прослоев и 6 — известняка линз и стяжений в слоях кукерсита — см. таблицу; всего 27 проб). Анализы выполнены в Институте литосферы АН СССР на масс-спектрометре МАТ-250 («Варианмат»), точность измерений $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O} \pm 0,05\text{‰}$. Изотопные данные получены с использованием экспресс-методов стопроцентного выделения CO_2 при взаимодействии исследованного образца с хлоридом свинца или титанил-сульфата в присутствии воды [8, 9]. Определения изотопного состава углерода нормализованы по стандарту PDB, кислорода — по стандарту SMOW (соответственно белемнит формации ПИ-ДИ и средняя океаническая морская вода), в промилле.

Карбонатный материал в кукерситах представлен практически одним кальцитом, содержание доломита обычно не превышает 3%. Кальцит имеет ярко выраженную биогенную природу — это в основном раковины морских животных. Лишь незначительная его часть сложена пелитоморфным кальцитом неизвестной природы [10]. Известняки, разделяющие кукерситовые слои или образующие в них линзы и включения, в той или иной степени органогенны. Цементиру-

ющая скелетные остатки масса состоит из микро- и мелкозернистого кальцита. Содержание органического вещества в кукерситах варьирует от 10 до 60 %. Из микрокомпонентов преобладает талломальгинит, в подчиненном количестве содержится коллоальгинит [11]. Органическое вещество переработано слабо и находится на стадии катагенеза ПК₃ [12].

**Изотопный состав карбонатов пород
промачки Эстонского месторождения, ‰**

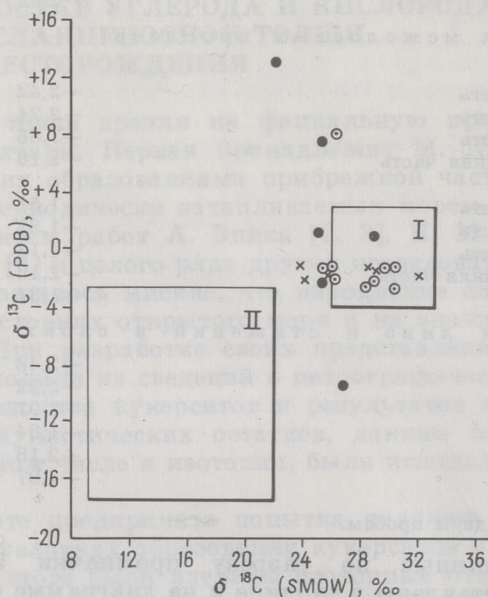
Образец	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{18}\text{O}$
Кукерсит		
Слой Е	+7,34	26,11
Слой F ₂	+0,85	29,66*
”	-9,74	27,68
Слой F ₁	+12,98	22,66
”	+1,20	25,85
”	-2,32	26,41
Известняк межслоевых прослоев		
Слой АВ:		
Верхняя часть	-2,42	31,19*
Средняя часть	-2,24	28,80*
Нижняя часть	+7,86	27,57
Слой ВС, средняя часть	-2,16	27,66*
Слой CD:		
Верхняя часть	-1,51	26,33
Средняя часть	-1,83	30,54*
Нижняя часть	-1,18	26,75
Слой ДЕ, нижняя часть	-2,13	30,10*
Кровля	-1,34	31,44
Известняк линз и стяжений в слоях кукерситов		
Слой В	-2,48	26,47
Слой Е	-2,22	24,83
”	-1,97	32,96
Слой F ₁	-1,34	24,59
”	-2,18	29,89
”	-1,97	29,44

* Среднее по двум пробам.

Изотопные данные по разрезу промачки Эстонского месторождения представлены в таблице и на диаграмме (рисунок), на которой К. Мюрата, И. Фридман и Б. Мадсен в координатах $\delta^{13}\text{C}$ — $\delta^{18}\text{O}$ выделили поля морских и пресноводных карбонатов на основании обобщения большого количества данных по изотопии разновозрастных и разнофациальных карбонатов [13]. Видно, что изотопные составы карбонатов кукерситов и залегающих в них линз и прослоев известняков существенно различаются: карбонаты кукерситов характеризуются широким интервалом по $\delta^{13}\text{C}$ (+12,98...-9,74 ‰) и довольно узким — по $\delta^{18}\text{O}$ (22,66...26,11 ‰), тогда как для известняков наблюдается обратная картина (соответственно -1,43...-2,45 и 26,33...32,96 ‰).

Одна половина образцов кукерсита, как и следовало ожидать, по $\delta^{13}\text{C}$ попала в диапазон морских осадков, образцы второй имеют или «аномально» легкий, или «аномально» тяжелый состав углерода, что, несомненно, исключает их первичный характер. Облегчение или утяжеление изотопного состава этих образцов совершенно очевидно связано с диагенетическими процессами и может быть удовлетворительно объяснено взаимодействием изотопов углерода органического вещества и карбонатов, которое осуществляется в замкнутом цикле лабильной системы CH_4 — CO_2 в диагенезе при утилизации органической массы, содержащейся в породе в большом количестве.

Механизм этого процесса рассмотрен в [14]. Суть его сводится к тому, что на стадии диагенеза органическое вещество подвергается микробиальному разложению при активном участии метанообразующих бактерий, в результате чего возникают значительные количества изотопно-легкого метана и изотопно-тяжелой углекислоты, которая вовлекается в диагенетическую перекристаллизацию карбонатов, вызывая тем самым их «утяжеление». Помимо этого, биохимически сопряженно с процессом метанового брожения происходит и микробиальное окисление биохимического метана с образованием изотопно-легкой углекислоты, участие которой в диагенетической перекристаллизации приводит к возникновению уже аномально изотопно-легких карбонатов. Подобные аномалии изотопного состава карбонатов обнаружены в миоценовых морских сланцах Калифорнии и Орегона [13], карбонатных прослоях угленосных толщ Австралии [15], а также в юрских битуминозных толщах Воскресенско-Бельской впадины [14] и т. д.



Соотношение между изотопными составами углерода и кислорода, содержащихся в карбонатах пород сланценосной толщи Эстонского месторождения: I — морские карбонаты, II — пресноводные карбонаты; темные кружки — карбонаты кукерситов, светлые кружки — карбонаты известняка межслоевых прослоев, крестики — карбонаты известняка линз и стяжений в слоях кукерситов

Разделения изотопов углерода после литификации осадка, следует полагать, не произошло, и установившийся в диагенезе изотопный состав углерода карбонатов сохранился во всей последующей истории кукерситов. Изотопный состав кислорода карбонатов кукерсита достаточно легкий и в среднем близок к установленному по сложносмешанным пробам [16] для карбонатов ордовика (+26,5 ‰). На приведенной нами диаграмме практически все образцы кукерсита по этому параметру попали в диапазон морских известняков, но расположились в той его части, которая наиболее близка к диапазону $\delta^{18}\text{O}$ пресноводных карбонатов, что указывает на широкое участие континентальных вод в формировании среды, в которой произошло их накопление. Это подтверждают и геологические данные. Мы имеем в виду имеющиеся в кукерситах частые следы перерыва в осадконакоплении.

Более того, в последнее время даже высказываются предположения, что органическое вещество кукерситов было не автохтонного, но аллохтонного типа [17, 18].

На основании того, что карбонаты кукерситов имеют органогенное происхождение, была предпринята попытка определить изотопные палеотемпературы водной среды накопления кукерситов. Рассчитанные по уравнению Р. В. Тейс и Д. П. Найдина [19], они составили 26—35 °С. Эти значения представляются нам несколько завышенными, так как они получены без учета изменения изотопного состава О в процессах диагенеза и, что особенно важно, без учета тренда облегчения $\delta^{18}\text{O}$ с удревлением возраста пород. Поэтому следует полагать, что вполне реальной была температура поверхностных вод порядка 20—28 °С, характерная для тропических и субтропических морей.

Выдержанность значений $\delta^{13}\text{C}$ карбонатов известняков, залегающих в слоях кукерсита в виде линз и прослоев, несомненно, свидетельствует о том, что эти породы отлагались при действительном изотопном равновесии с бикарбонатом морской воды и что первоначальный их состав в основном сохранился, а также указывает на постоянное микробальное равновесие при осаждении карбонатов.

Согласно работе [20], в которой установлены последовательное облегчение изотопного состава $\delta^{13}\text{C}$ органогенных карбонатов в направлении от открытого моря к береговой полосе и зависимость между их изотопным составом и соленостью вод, приведенный интервал значений для известняков характерен для лагун и краевых заливов (−1,0...−3,2 ‰) с соленостью вод от 18 до 34 ‰. Весьма показательна следующая деталь: рассматриваемые известняки по $\delta^{13}\text{C}$ близки к таковым континентальных отложений аридных областей: −2,2 ‰ [15]. Это служит еще одним доказательством того, что континентальные воды участвовали в формировании среды накопления известняков.

Среди достаточно большого количества проанализированных проб известняков выявлен образец с аномально-тяжелым изотопным составом углерода: +7,86 ‰ (нижняя часть слоя АВ, см. таблицу). Можно полагать, что данное утяжеление углерода имеет ту же диагенетическую природу, что и утяжеление углерода кукерситов, когда в пределах каждого прослоя или даже отдельных его частей образуется своя биогеохимическая обстановка, включающая как микробальные процессы преобразования органического вещества, так и процессы диагенетической перекристаллизации карбонатов [13].

Как уже отмечалось выше, диапазон изотопного состава кислорода карбонатов известняков намного шире, чем для кукерситов, и отличается утяжелением. Последнее, по всей видимости, могло быть связано с периодическими понижениями температуры вод бассейна, а возможно, и с диагенезом. Но вероятнее всего, что увеличение значений $\delta^{18}\text{O}$ было связано с периодическими потеплениями климата, которые приводили к интенсивному испарению вод и сопряженному с ним осолонению.

Подводя итоги, следует признать, что данные о распределении изотопов углерода и кислорода в карбонатах сланценосной толщи среднего ордовика Прибалтики подтверждают точку зрения М. Д. Залеского о формировании этих отложений в прибрежно-морских условиях. Вероятнее всего, это была прибрежная часть отшнурованного или полуотшнурованного залива. Накопление кукерситов происходило в жарком тропическом или субтропическом климате и при заметном влиянии континентального стока, который способствовал стратификации вод. Возникновение ее создавало благоприятные условия для формирования биологического неравновесия в бассейне седи-

ментации, что приводило к бурным вспышкам размножения фитопланктона — основного источника накопления органического вещества кукерситов.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Залесский М. Д.* О морском сапропелите силурийского возраста, образованном синезеленой водорослью. — Изв. Имп. АН, № 4, сер. 1, 1917.
2. *Õrik A.* Beiträge zur Kenntnis der Kukruse. — (C₂) Stufe in Eesti; II. — Tartu, 1927.
3. *Õrik A.* Beiträge zur Kenntnis der Kukruse. — (C₂) Stufe in Eesti; III. — Tartu, 1928.
4. *Страхов Н. М.* Типы осадочного процесса и формаций осадочных пород. 1; 2. — Изв. АН СССР. Сер. геол., 1956, № 5, с. 3—21; № 8, с. 29—60.
5. *Страхов Н. М.* Основы теории литогенеза; Т. 2. — М., 1960.
6. *Наливкин В. Д.* Учение о фациях; Ч. 1. — М., 1956.
7. *Муэллер С., Клесмент И., Пунит Я.* Изотопный состав углерода некоторых сапропелитов как показатель их формирования. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1981, 30, № 2, с. 84—90.
8. *Борщевский Ю. А., Борисова С. Л., Попова Н. К.* Новый метод выделения кислорода и углерода из карбонатов и карбонатно-силикатных пород для изотопного анализа. — V Всесоюз. симп. по геохим. стабильных изотопов: Тез. докл. М., 1974.
9. *Борщевский Ю. А., Степанова Н. А. и др.* Новый метод выделения CO₂ из битуминозных карбонатов для изотопного анализа. — VIII Всесоюз. симп. по стабильным изотопам в геохимии: Тез. докл. М., 1980, с. 212—213.
10. *Вингисаар П., Каттай В., Угсал К.* Состав кукерсита Прибалтийского сланцевого бассейна. — Изв. АН ЭССР. Геол., 1984, 33, № 2, с. 55—62.
11. *Гинзбург А. И.* Органическое вещество петрографических типов горючих сланцев (на примере некоторых месторождений СССР). — Литол. и полен. ископаемые, 1969, № 4, с. 93—98.
12. *Баргашевич О. В., Жмур С. И., Емец Т. П.* Нефтематеринский потенциал горючих сланцев платформенного палеозоя СССР. — Сов. геология, 1982, № 8, с. 9—14.
13. *Murata K. J., Fridman I., Madsen B. M.* Isotopic composition of diagenetic carbonates in marine miocene formation of California and Oregon. — In: Geological Survey Professional Paper, 614—B. Washington, 1969, p. 3—21.
14. *Борщевский Ю. А., Степанова Н. А.* Микробально-диагенетические процессы как причина возникновения изотопно-углеродных аномалий осадочных карбонатов. — ДАН СССР, 1978, 242, № 5, с. 1177—1180.
15. *Could K. W., Smith J. W.* The genesis and isotopic composition of carbonates associated with some permian Australian coals. — Chem. Geol., 1979, 24, p. 137—150.
16. *Донцова Е. И., Мигдисов А. А., Ронов А. Б.* К вопросу о причинах изменения изотопного состава кислорода в карбонатных толщах осадочной оболочки. — Геохимия, 1972, № 11.
17. *Бауков С. С.* Кукерситы Эстонской ССР и Ленинградской области. — В кн.: Формации горючих сланцев. Таллин, 1973, с. 17—39.
18. *Мяньиль Р. М.* История развития Балтийского бассейна в ордовике. — Тарту, 1966.
19. *Тейс Р. В., Найдин Д. П.* Палеотермометрия и изотопный состав кислорода органогенных карбонатов. — М., 1972.
20. *Keith M. L., Parker R. H.* Local variation of ¹³C and ¹⁸O content of mollusk and the relatively marine environments. — Marine geol., 1965, 3, N 1—2, p. 115—129.

Представил Д. Л. Кальо

Поступила в редакцию
2.04.1986

Институт литосферы
Академии наук СССР
г. Москва

CARBON AND OXYGEN ISOTOPE COMPOSITION OF CARBONATES PRESENT IN ESTONIAN OIL SHALES

Carbonates present in Estonian kukersites and interlying limestones considerably differ in isotope composition. The former are characterized by a wide range of $\delta^{13}\text{C}$ (+12.98...-9.74 ‰) and a relatively narrow range of $\delta^{18}\text{O}$ (22.66...26.11 ‰), while the case with the latter is vice versa (-1.43...-2.45 and 26.33...32.96 ‰, respectively).

The stability of $\delta^{13}\text{C}$ values for carbonates of limestones indicates that they were deposited at isotope equilibrium with carbonates of sea water, while their initial composition remained, for the most part, unchanged. An anomalously 'heavy' or 'light' carbon isotope composition of several kukersite samples, in comparison with that of marine sediments, is explained by isotope-carbon interaction of organic matter and carbonates, proceeding at diagenesis in the closed cycle $\text{CH}_4\text{—CO}_2$.

It is suggested that the heavier oxygen isotope composition of limestones, as compared with that of kukersites, may be due to periodic rises of temperature during deposition, leading to extensive water evaporation and accompanying (salting). Isotope data analysis showed that oil shale formation in the Estonian deposit took place under coastal-marine hot tropical and subtropical conditions and was considerably influenced by a continental flow.

*Institute of the Lithosphere
Moscow*