

С. И. ЖМУР, А. А. МИГДИСОВ, Н. А. СТЕПАНОВ

## ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ УГЛЕРОДА И КИСЛОРОДА КАРБОНАТОВ ИЗ ПОРОД СЛАНЦЕНОСНЫХ ГОРИЗОНТОВ ВОЛЖСКОГО ЯРУСА

В настоящее время у исследователей нет единой точки зрения по вопросу об условиях накопления горючих сланцев волжского яруса, широко развитых на Восточно-Европейской платформе. Разногласия имеют место как в определении типа бассейна, в котором эти сланцы накапливались (открытое море или прибрежно-морская зона), так и относительно среды их формирования (отсутствие или наличие сероводородного заражения, степень солености вод и т. д.) [1—4].

В публикуемой статье сделана попытка привлечь для решения этих вопросов результаты исследования изотопного состава карбонатов и ассоциирующих с ними пород.

Анализы выполнены в Институте литосферы АН СССР с использованием экспресс-методов стопроцентного выделения  $\text{CO}_2$  при взаимодействии исследуемого образца с хлоридом свинца или титанил-сульфатом в присутствии воды [5, 6]. Изотопный состав углерода и кислорода определяли на масс-спектрометре МАТ-250 («Вариан-МАТ»); точность измерений  $\pm 0,05$  ‰  $\delta^{13}\text{C}$  и  $\delta^{18}\text{O}$ . Результаты анализов представлены относительно стандартов PDB и SMOW, в промилле.

Образцы для изотопных исследований были отобраны из скважин, пробуренных на Чаганской поисковой площади (скважины 34, 53 и 103, всего 39 образцов), расположенной в районе Общесыртовской группы месторождений Волжского сланцевого бассейна.

На территории этого бассейна в составе нижневолжских отложений мощностью 35—50 м выделяются три сланценосных горизонта, разделенных прослоями серых карбонатных глин [7]. Первый сланценосный горизонт сложен темно-серыми углеродистыми «битуминозными» глинами (содержание органического вещества (ОВ) 5—7%), среди которых развиты такие же по цвету и не выдержанные по площади и простираению горючие сланцы. Их особенностью является алевритовая размерность слагающего терригенного материала, который преобладает в минеральной матрице, а также присутствие в основной коллоальгинитовой массе ОВ аллохтонного гумусового материала. Содержание ОВ в сланцах первого горизонта обычно не превышает 10—15%.

Второй и третий сланценосные горизонты, залегающие ниже, состоят из пластов горючих сланцев, перемежающихся с серыми глинами, а в отдельных случаях — с темными «битуминозными» глинами (рис. 1). Горючие сланцы этих горизонтов достаточно однотипны и различаются в основном по соотношению минеральной и органической составляющих, что позволило выделить в них две разновидности: глинисто-известковисто-коллоальгинитовые и известковисто-глинисто-коллоаль-

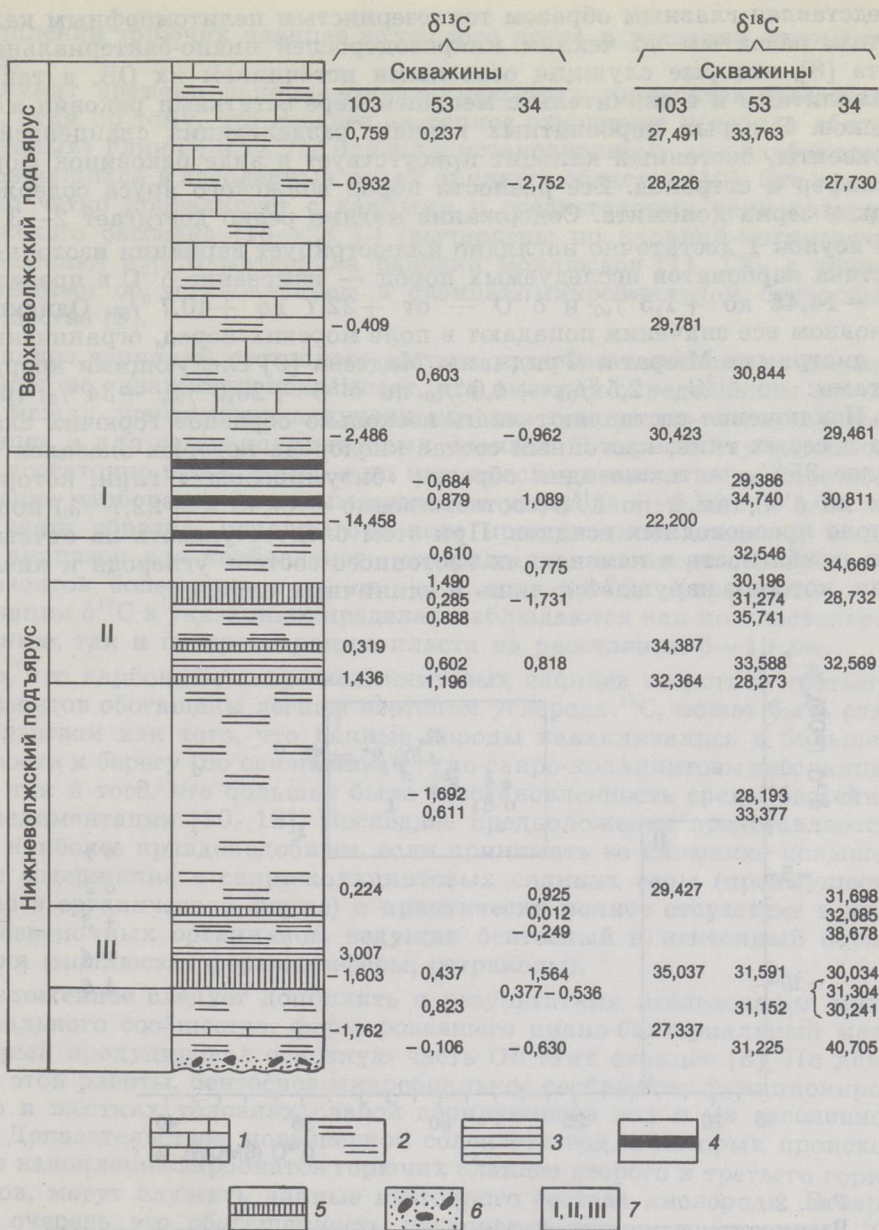


Рис. 1

Изотопный состав углерода и кислорода карбонатов пород волжского яруса Волжского сланцевого бассейна: 1 — известняк, 2 — глина серая, 3 — глина темно-серая углеродистая «битуминозная», 4 — горючий сланец гумо-сапро-коллинитовый, 5 — горючий сланец сапро-коллинитовый, 6 — грубозернисто-фосфоритовый прослой, 7 — сланцевые горизонты

гинитовые. Первые имеют максимальное содержание ОВ до 45 %, вторые содержат от 15 до 30 % ОВ.

Керогенобразующая алгинитовая основа как по характеру распределения в породе, так и по степени разложенности однотипна для сланцев всех трех горизонтов — стадия катагенеза не выше ПК<sub>2</sub>. Карбонатный материал в горючих сланцах и «битуминозных» глинах

представлен главным образом тонкозернистым пелитоморфным кальцитом, развитым по чехлам микроводорослей циано-бактериального мата [8], которые служили основными источником их ОВ, а также кокколитами и в значительно меньшей мере остатками раковин моллюсков. В серых карбонатных глинах, разделяющих сланценозные горизонты, биогенный кальцит присутствует в виде раковинок фораминифер и остракод. Все разности пород волжского яруса содержат редкие зерна доломита. Содержание магния редко достигает 2—3 %.

Рисунок 1 достаточно наглядно иллюстрирует вариации изотопного состава карбонатов исследуемых пород — изменение  $\delta^{13}\text{C}$  в пределах от  $-14,48$  до  $+1,5$  ‰ и  $\delta^{18}\text{O}$  — от  $+22,7$  до  $+40,7$  ‰. Однако в основном все значения попадают в поле морских пород, ограниченное на диаграмме Мюрата, Фридмана, Мадсена [9] следующими координатами: по  $\delta^{13}\text{C}$   $-2,5$  ‰,  $+4,0$  ‰ по  $\delta^{18}\text{O}$   $+26,0$  ‰,  $+34$  ‰ (рис. 2). Исключение составляют лишь несколько образцов горючих сланцев и серых глин, изотопный состав кислорода которых оказался тяжелее  $35$  ‰, а также один образец «битуминозных» глин, который как по  $\delta^{13}\text{C}$ , так и по  $\delta^{18}\text{O}$  (соответственно  $-14,48$  и  $+22,7$  ‰) попал в поле пресноводных осадков. При этом следует указать на отчетливую симбатность в изменениях изотопного состава углерода и кислорода, которая нарушается лишь в единичных случаях.

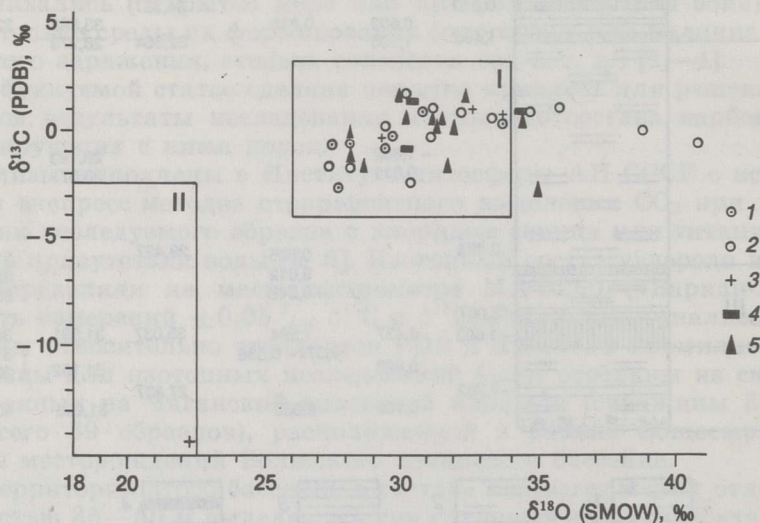


Рис. 2

Взаимоотношения между изотопным составом углерода и кислорода карбонатов из пород волжского яруса: I — поле морских карбонатов, II — поле пресноводных карбонатов; 1 — карбонаты глин верхневолжского подъяруса, 2 — глины серые, 3 — глины «битуминозные», 4 — горючие сланцы гумо-сапро-коллинитовые, 5 — горючие сланцы сапро-коллинитовые

При анализе показателей изотопного состава карбонатов горючих сланцев было установлено, что среднее значение их  $\delta^{13}\text{C}$ , вычисленное по данным 11 проб ( $-0,25$  ‰), отличается от установленного для верхнеюрских карбонатов всей территории Русской платформы ( $-13$  ‰ [10]) в сторону меньшего содержания легкого изотопа  $\delta^{12}\text{C}$ , что предполагает небольшое участие в формировании этих пород изотопно легкой углекислоты. Это обстоятельство, равно как и близость среднего значения  $\delta^{13}\text{C}$  к нулю, свидетельствует в пользу мнения о

накоплении горючих сланцев волжского яруса в условиях открытого моря.

Климат времени накопления сланценосных горизонтов был жарким, судя по тому, что среднее изотопное отношение углерода «битуминозных» глин ( $+0,24$  ‰) близко к установленному для карбонатов, отложившихся в засоленных водах аридных областей [10]. Это достаточно четко коррелирует с данными о среднегодовых температурах волжского бассейна ( $18-24$  °C) (вычислены по кальций-магниевому отношению) и  $\delta^{18}\text{O}$  материала раковин моллюсков [11, 12], а также с данными об установленном в сланцах микробиальном бентосном сообществе [8].

Анализ вариаций изотопного состава углерода карбонатов горючих сланцев по скважинам показывает, что имеются определенные различия между значениями, полученными для гумо-сапро-коллинитовых сланцев и для сапро-коллинитовых сланцев. В первом случае значения достаточно выдержаны, и по ним прослеживается небольшое обогащение карбонатов тяжелым изотопом углерода ( $+0,88 \dots +1,09$  ‰, без учета образца, попавшего в поле пресноводных осадков), тогда как диапазон для карбонатного углерода сланцев второго и третьего горизонтов более широк — от  $+1,5$  до  $-3,0$  ‰. Характерно, что вариации  $\delta^{13}\text{C}$  в указанных пределах наблюдаются как по пластопересечению, так и по простирацию пласта на расстоянии  $6-10$  км.

То, что карбонаты сапро-коллинитовых сланцев второго и третьего горизонтов обогащены легким изотопом углерода  $^{12}\text{C}$ , может быть свидетельством как того, что данные породы накапливались в большей близости к берегу (по сравнению с гумо-сапро-коллинитовыми сланцами), так и того, что большей была восстановленность среды бассейна их седиментации [10, 13]. Последнее предположение представляет нам наиболее правдоподобным, если принимать во внимание повышенное содержание в сапро-коллинитовых сланцах серы (преимущественно в органической форме) и практически полное отсутствие в них беспозвоночных организмов, ведущих бентосный и нектонный образ жизни (моллюски, фораминиферы, остракоды).

Изложенное следует дополнить и результатами исследования микробиального сообщества, формировавшего циано-бактериальный мат, который продуцировал основную часть ОВ этих сланцев [8]. По данным этой работы, бентосное микробиальное сообщество функционировало в жестких условиях слабой аэрируемости вод и их засоленности. Доказательством повышенной солености вод, в которых происходило накопление карбонатов горючих сланцев второго и третьего горизонтов, могут служить данные изотопного состава кислорода. В первую очередь это обогащенность карбонатов тяжелым изотопом  $^{18}\text{O}$  по сравнению с «нормальным» изотопным составом кислорода карбонатов ( $\delta^{18}\text{O} +28 \dots +29$  ‰), полученному для верхнеюрских известняков всей территории Русской платформы [14].

Как известно, причинами образования карбонатов с достаточно высоким  $\delta^{18}\text{O}$  могут быть два процесса. Константа фракционирования изотопов кислорода, во-первых, зависит от температуры, с понижением которой степень накопления тяжелого изотопа кислорода в формирующихся карбонатах повышается, а во-вторых, определяется накоплением карбонатов в водах с повышенной соленостью. Вторая причина представляется нам более вероятной, поскольку в условиях жаркого аридного климата, при котором накапливались сапро-коллинитовые сланцы, имело место интенсивное испарение мелководного бассейна, которое сопровождалось повышением степени минерализации природных вод. Для подтверждения высказанной точки зрения укажем, что рассчитанная по формуле Р. В. Тейс и Д. П. Найдина [15]

температура водной среды накопления этих сланцев составила всего 5—9 °С, что противоречит оценкам, приведенным ранее [11, 12].

Данные об изотопном составе кислорода карбонатов из пород первого сланценосного горизонта (гумо-сапро-коллинитовые сланцы и переслаивающиеся с ними «битуминозные» глины) свидетельствуют о том, что эти слои формировались в условиях меньшей солености бассейна и более значительного влияния континента. Это выразилось и в появлении здесь пород с сильно изотопно-облегченными кислородом и углеродом ( $\delta^{18}\text{O} + 22,7 \text{‰}$ ,  $\delta^{13}\text{C} - 14,48 \text{‰}$ ). Следствием большего влияния континентального сноса стало и повышенное содержание терригенного материала алевритовой размерности, а также обнаружение в аналогичных по составу глинах на Буинском руднике ствола папоротника [3]. В целом все это подтверждает вероятность распреснения вод бассейна ко времени накопления пород первого сланценосного горизонта из-за гумидизации климата и усиления стока.

Анализируя изотопный состав кислорода карбонатов пород из волжского яруса, мы убеждаемся не только в том, что сверху вниз по разрезу частота появления образцов с высокими значениями  $\delta^{18}\text{O}$  возрастает, но и в том, что существует рубеж, разделяющий породы с более легким и более тяжелым изотопным составом кислорода, который совпадает с границей отложений ниже- и верхневолжского подъярусов. Так, значения  $\delta^{18}\text{O}$  карбонатов из верхневолжского подъяруса в основной своей массе близки к среднему значению аналогичного показателя для верхнеюрских пород всей Русской платформы ( $\delta^{18}\text{O} + 27,8 \text{‰}$ ). В глинах, переслаивающихся с сапро-коллинитовыми сланцами третьего горизонта, отмечаются уже карбонаты с  $\delta^{18}\text{O} + 38,7 \text{‰}$ , а в подстилающих их карбонатных глинах — даже с  $\delta^{18}\text{O} + 40,7 \text{‰}$ . Глины и сланцы первого и второго горизонтов дают промежуточные значения.

Итак, если через показатель  $\delta^{18}\text{O}$  действительно выражается соленость вод, в равновесии с которой он формировался, то мы вправе утверждать, что воды бассейна нижеволжского времени, с которым связано сланценакопление, были более солеными, чем воды верхневолжского бассейна. В то же время обращает на себя внимание тот факт, что образцы с «аномальным» изотопно-тяжелым кислородом (35—40 ‰) были выявлены не среди образцов горючих сланцев, но среди образцов серых глин. Причем это были серые глины как разделяющие сланценозные горизонты, так и входящие в их состав, что позволяет сделать предположение об определенном пределе засолонения вод, выше которого бентосное микробальное сообщество было не в состоянии активно функционировать.

И наконец, то, что среди образцов сланцев и «битуминозных» глин всех горизонтов отсутствуют образцы с сильно изотопно-облегченным или -утяжеленным углеродом (в отличие от картины, установленной для ордовикских сланцев [16]), дает основание считать роль изотопного обмена в системе  $\text{CH}_4$ — $\text{CO}_2$  несущественной. Последнее может указывать на то, что деятельность метанобразующих бактерий была подавлена интенсивной сульфатредукцией.

Перечислим основные выводы.

— Формирование горючих сланцев волжского яруса происходило в условиях открытого моря в засушливом аридном климате.

— В периоды, когда накапливались сапропелевые илы, придонные воды бассейна отличались повышенной минерализацией, и в них имело место сероводородное заражение, которое подавляло деятельность метанобразующих бактерий.

— На формирование среды накопления гумо-сапро-коллинитовых сланцев первого горизонта заметное влияние оказывал континентальный сток.

— Эволюция волжского бассейна выражалась в уменьшенной солености его вод.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Залесский М. Д. Первый опыт микроскопического исследования нижне-волжского горючего сланца // Изв. сапропелевого комитета. 1928. Вып. 4. С. 1—28.
2. Кассин Н. Г. Горючие сланцы севера Вятской губернии // Вестн. геол. комитета. 1925. № 5. С. 18—21.
3. Розанов А. Н. О находке на Ундорском сланцевом руднике нового вида юрского древовидного папоротника *Protopteris seawardii* Zal. и об условиях отложения осадков в соответствующем бассейне // Изв. геол. комитета. 1926. Т. 44, № 5. С. 571—579.
4. Страхов Н. М. Горючие сланцы зоны *Perisphinctes panderi* d'Orb // БМОИП. 1934. Т. 12. С. 200—247.
5. Борщевский Ю. А., Борисова С. Л., Попова Н. К. Новый метод выделения кислорода и углерода из карбонатов и карбонатно-силикатных пород для изотопного анализа // 4-й Всесоюз. симп. по геохим. стабильных изотопов: Тез. докл. М., 1974. С. 207—209.
6. Борщевский Ю. А., Степанов Н. А. и др. Новый метод выделения  $CO_2$  из битуминозных карбонатов для изотопного анализа // 8-й Всесоюз. симп. по стабильным изотопам в геохимии: Тез. докл. М., 1980. С. 273—274.
7. Жмур С. И., Емец Т. П., Баргашевич О. В. и др. Сланценосные горизонты Волжского бассейна // Литол. и полезные ископаемые. 1983. № 4. С. 26—35.
8. Жмур С. И., Горленко В. М. Источник органического вещества и условия накопления волжских сланцев Восточно-Европейской платформы // Изв. АН СССР (в печати).
9. Murata K. J., Fridman J., Madsen B. M. Isotopic composition of diagenetic carbonates in marine Miocene formations of California and Oregon // Geol. Surv. prof. Paper; 614-B. Washington, 1969. P. 1—21.
10. Галимов Э. М., Мигдисов А. А., Ронов А. Б. Вариации изотопного состава карбонатного и органического углерода осадочных пород в истории Земли // Геохимия. 1975. № 3. С. 323—342.
11. Тейс Р. В., Найдин Д. П., Сакс В. Н. Определение позднеюрских палеотемператур по изотопному составу кислорода в рострах белемнитов // Тр. ин-та геол. и геофиз. СО АН СССР. 1968. Вып. 48. С. 51—71.
12. Ясаманов Н. А. Температуры позднеюрских морей европейской части СССР // Докл. АН СССР. 1976. Т. 231. С. 1206—1209.
13. Галимов Э. М. Изотопы углерода в нефтегазовой геологии. — М.
14. 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. С. 1317—1323.
15. Тейс Р. В., Найдин Д. П. Палеотермометрия и изотопный состав кислорода органических карбонатов. — М., 1972.
16. Жмур С. И., Степанова Н. А. Изотопный состав углерода и кислорода карбонатов сланценосной толщи Эстонского месторождения // Горючие сланцы. 1981. Т. 4, № 1. С. 30—36.

Представил Д. Л. Кальо

Поступила в редакцию  
17.12.1987

Институт литосферы  
Академии наук СССР  
Институт геологии  
и аналитической химии  
Академии наук СССР  
г. Москва

**CARBON AND HYDROGEN ISOTOPE COMPOSITION OF CARBONATES FROM THE ROCKS OF SHALE-BEARING HORIZONS OF THE VOLGA STAGE**

Data about carbon and hydrogen isotope composition of carbonates contained in the rocks of the Volga stage in the south-east of the European part of the USSR have been considered.

A conclusion has been made that accumulation of oil shales in the Volga stage took place in open marine and hot arid climatic conditions, as well as under the strong influence of the continental flow.

It has been shown that the development of the Volga basin is expressed by a decrease in its salinity.

*Academy of Sciences of the USSR,  
Institute of Lithosphere  
Moscow*