

Х. ПАЛЬМРЕ, А. МАЛАХОВ, Е. ДЕНИСЕНКО

**ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ СЕРЫ ПИРИТОВ ИЗ
ПИРИТИЗИРОВАННЫХ ОКАМЕНЕЛОСТЕЙ И ПИРИТОВЫХ
ПРОЖИЛОК НИЖНЕГО ПАЛЕОЗОЯ ЭСТОНСКОЙ ССР***H. PALMRE, A. MALAHHOV, J. DENISENKO. PÜRIIDIVAAVLI ISOTOOPIDE KOOSTIS
PÜRIIDISTUNUD FOSSIIILIDES JA PÜRIIDISOONTES EESTI NSV ALAMPALAEZOIKUMIS**H. PALMRE, A. MALAHHOV, J. DENISENKO SCHWEFELISOTOPENZUSAMMENSETZUNG
IN DEN PYRITISIERTEN FOSSILIEN UND PYRITADERN IM UNTEREN PALAEZOIKUM DER
ESTNISCHEN SSR*

На территории Эстонской ССР, расположенной в структурно-геологическом и тектоническом отношении на южном крыле Балтийского щита, под покровом палеозойских отложений мощностью в несколько сот метров распространены кембрийские кристаллические породы.

Кристаллический фундамент представлен изверженными и метаморфическими породами архея и протерозоя. На кристаллическом фундаменте залегают кембрийские кластические отложения.

Ордовикские отложения составляют главным образом известковые породы, только в низах ордовика залегают песчаники и сланцы. Характерно распространение горючего сланца среди известняков ордовика в северо-восточной части Эстонии.

Силурийские отложения представлены известняками, мергелистыми известняками и доломитами, девонские отложения распространены по всему югу Эстонии.

Отсутствие метаморфизма нижнепалеозойских отложений на территории Эстонской ССР предполагает относительную стабильность изотопного состава серы в сульфидах, захороненных в этих отложениях со времени их образования, и некоторых сульфидных прожилках. Поэтому представляет интерес сравнительное изучение изотопного состава серы в таких пиритизированных нижнепалеозойских окаменелостях и эпигенетических прожилках, которые имеют черты гидротермальных образований (Пальмре, 1967, 1969). Изотопы серы были изучены также (Гриненко, Газисов, 1966) в сланцевом бассейне карстовых нарушений, где для пиритов установлен очень широкий диапазон значений δS^{34} .

Сделанные нами выводы имеют элемент случайности, поскольку материала для изучения было сравнительно мало, однако полученные результаты, отражая в основном генетическую сторону рассматриваемого вопроса, все же представляют определенный интерес.

Краткие сведения о местонахождении изученных образцов, стратиграфическом положении, литологии и возрасте вмещающих пород приведены в таблице.

Местонахождение, стратиграфия, возраст	Вмещающие породы	Объект исследования	δS^{34} , ‰
Обн. Савиранна Н. кембрий, при- таская свита, люкати- ские слои	Зеленоватые и светло- серые глины, алевро- литы, песчаники, глау- конитовые глины с ко- сой слонистостью, вол- ноприбойные знаки, отпечатки дождевых капель	Пирит из внутренней части трилобита <i>Schmidtellus</i> <i>mickwitsi</i> , Schmidt	+ 5,8
Обн. Саастна Н. силур, велизе- ская свита, адавере- ский горизонт	Мергелистые слои с остатками брахиопод, фрагментами трило- битов, остракод и грантолитов	Пирит; пиритизированная ра- ковина брахиоподы	+14,7 +22,7
Обн. Лятикюла Н. силур, велизе- ская свита, адавере- ский горизонт	Синеватые до зелено- вато-серых известко- вистые и глинистые мергели и глины	Внутренняя часть пи- ритизированной бра- хиоподы <i>Pentlandella</i> <i>tenuistriata</i> , Rubel	- 3,7
Кар. Сиргала С. ордовик, кохтла- ские слои, кукурузе- ский горизонт	Трещиноватые доло- митизированные из- вестняки, горючие сланцы с пиритовыми и галенито-сфалерито- выми прожилками	Пирит из пиритовых прожилок мощностью 0,5 см	+ 1,6
Обн. Осмуссаар Н. ордовик, ласна- мягский горизонт	Трещиноватые извест- няки с прослоями мергеля	Пирит совместно с кальцитом из пирито- вых прожилок мощностью 1,2 см	+1,3

Определение изотопного состава серы пиритов производилось мето-
дом раскомпенсации (Устинов, Гриненко, 1965) на модернизированном
двухколлекторном масс-спектрографе МИ-1305 в комплекте с двухканаль-
ной напускной системой. В качестве рабочих масс использовались значе-
ния 64 и 66 (SO_2^+). Средняя погрешность определения величины δS^{34} ,
рассчитанная из условия доверительной вероятности 0,95 (Галимов и др.,
1965), равнялась 0,1‰.

Несмотря на небольшое количество исходного материала, можно
высказать следующие соображения об источнике серы в пиритах и усло-
виях накопления ее изотопов. Изученные пириты объединены в две
группы: сингенетическую (фоссильные пиритизированные остатки) и эпи-
генетическую (пириты из прожилков трещиноватых известняков).

Пириты псевдоморфоз по окаменелостям нижнего кембрия и нижнего
силура образуют первую группу. Широкий диапазон вариации изотоп-
ного состава их серы (от -3,7 до +22,7‰ δS^{34}) указывает на широкое
развитие процессов бактериального восстановления морских сульфатов
в процессе пиритизации органических остатков. Изучение современных
осадков в районе Педерналес (США) показало, что бактериальное вос-
становление сульфатов прекращается на глубине 3,6—6,0 м (Thode и др.,
1960). Обмен сульфата осадков с сульфатами морской воды, как пока-
зали наблюдения, в современных осадках Балтийского моря не идет
глубже 4—6 см от их поверхности (Чухров, 1970). Высокое содержание
 δS^{34} указывает на нормальную соленость морских вод, а диапазон вари-

ции не превышает установленных Нильсеном (Nielsen, 1966) для морских вод нижнего палеозоя пределов $21-26\text{‰}$ δS^{34} .

Указанные выше факты позволяют предположить, что пиритизация органических остатков нижнего палеозоя происходила во время их сингенетическо-диагенетических преобразований вблизи поверхности мергелистых пород в практически замкнутой системе. Главная масса серы пиритов, по-видимому, заимствована из растворенных в нижнепалеозойских морских водах сульфатов и сопровождалась интенсивной деятельностью тиобактерий, что и привело к значительному разнообразию изотопных отношений серы в пиритах из пиритизированных фоссилий (см. таблицу).

Значения δS^{34} пиритов из пиритовых прожилок, залегающих в горючих сланцах (карьер Сиргала) и карбонатных породах (о. Осмуссаар) нижнего ордовика, располагаются в непосредственной близости от значения толентового стандарта в области, характерной для нормальных гидротермальных сульфидов с глубинным источником серы.

С нашей точки зрения, учитывая данные анализов, а также регионально-геологическое положение Эстонии, можно предположить, что полиметаллическое рудопроявление имеет гидротермальный генезис.

ЛИТЕРАТУРА

- Галимов Э. М., Гриненко В. А., Устинов В. И. 1965. К вопросу об инструментальных ошибках при прецизионном определении изотопного состава элементов. *Ж. аналит. химии*, **20**, № 5.
- Гриненко В. А., Газисов М. С. 1966. О природе сульфидов в Прибалтийском сланцевом бассейне по данным изотопного состава серы. *Геохимия*, **12**.
- Пальмре Х. 1967. Тектурные особенности руд свинцово-цинкового рудопроявления в Эстонской ССР. *Изв. АН ЭССР, Хим. Геол.*, **XVI**, № 3.
- Пальмре Х. 1969. О микроэлементах в пиритовых и марказитовых кристаллах и конкрециях палеозойских отложений Эстонии. *Изв. АН ЭССР, Хим. Геол.*, **XVIII**, № 3.
- Устинов В. И., Гриненко В. А. 1965. Прецизионный масс-спектрометрический метод определения изотопного состава серы. М.
- Чухров Ф. В. 1970. К вопросу об изотопном фракционировании при литогенезе. *Литология и полезн. ископаемые*, № 2.
- Nielsen H. 1966. Schwefelisotope im marinen Kreislauf und das δS^{34} der früheren Meere. *Geol. Rundschau*, **55**, H. 1.
- Thode H. G., Harrison A. G., Monster J. 1960. Sulphur isotope fractionation in early diagenesis of recent sediments of Northeast Venezuela. *Bull. Am. Assoc. Petrol. Geologist*, **44**, Nr. 11.

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
30/III 1973