

X. ПАЛЬМРЕ, А. МАЛАХОВ, Е. ДЕНИСЕНКО

ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ СЕРЫ ПИРИТОВ ИЗ  
ПИРИТИЗИРОВАННЫХ ОКАМЕНЕЛОСТЕЙ И ПИРИТОВЫХ  
ПРОЖИЛОК НИЖНЕГО ПАЛЕОЗОЯ ЭСТОНСКОЙ ССРH. PALMRE, A. MALAHHOV, J. DENISENKO. PÜRIIDIVAAVLI ISOTOOPIDE KOOSTIS  
PÜRIIDISTUNUD FOSSIILIDES JA PÜRIIDISOONTES EESTI NSV ALAMPALAEOZOIKUMISH. PALMRE, A. MALAHHOV, J. DENISENKO SCHWEFELISOTOPENZUSAMMENSETZUNG  
IN DEN PYRITISIERTEN FOSSILIEN UND PYRITADERN IM UNTEREN PALAEOZOIKUM 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 докембрийские 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  $\delta S^{34}$ .

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	$\delta S^{34}$ , ‰
Обн. Савиранна Н. кембрий, пиритаская свита, люкатские слои	Зеленоватые и светло-серые глины, алевролиты, песчаники, глауконитовые глины с кошой слонстостью, волноприбойные знаки, отпечатки дождевых капель	Пирит из внутренней части трилобита <i>Schmidtellus mickwitsi</i> , Schmidt	+ 5,8
Обн. Саастна Н. силур, велизеская свита, адавереский горизонт	Мергелистые слои с остатками брахиопод, фрагментами трилобитов, остракод и граптолитов	Пирит; пиритизированная раковина <b>брахиоподы</b>	+14,7 +22,7
Обн. Ляткиюла Н. силур, велизеская свита, адавереский горизонт	Синеватые до зеленоватато-серых известковистые и глинистые мергели и глины	Внутренняя часть пиритизированной брахиоподы <i>Pentlandella tenuistriata</i> , Rubel	- 3,7
Кар. Сиргала С. ордовик, кохтлаские слои, курузеский горизонт	Трещиноватые доломитизированные известняки, горючие сланцы с пиритовыми и галенито-сфалеритовыми прожилками	Пирит из пиритовых прожилков мощностью 0,5 см	+ 1,6
Обн. Осмуссаар Н. ордовик, ласнамягский горизонт	Трещиноватые известняки с прослоями мергеля	Пирит совместно с кальцитом из пиритовых прожилков мощностью 1,2 см	+1,3

Определение изотопного состава серы пиритов производилось методом раскомпенсации (Устинов, Гриненко, 1965) на модернизированном двухколлекторном масс-спектрографе МИ-1305 в комплекте с двухканальной напускной системой. В качестве рабочих масс использовались значения 64 и 66 ( $SO_2^+$ ). Средняя погрешность определения величины  $\delta S^{34}$ , 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 условиях накопления ее изотопов. Изученные пириты объединены в две группы: сингенетическую (фоссильные пиритизированные остатки) и эпигенетическую (пириты из прожилков трещиноватых известняков).

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

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

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  $\delta S^{34}$  пиритов из пиритовых прожилок, залегающих в горючих сланцах (карьер Сиргала) и карбонатных породах (о. Осмуссаар) нижнего ордовика, располагаются в непосредственной близости от значения толеитового 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  $\delta S^{34}$  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