

ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ УГЛЕРОДА КАРБОНАТНЫХ ОБРАЗОВАНИЙ ГОРНОГО АЛТАЯ И БАТЕНЕВСКОГО КРЯЖА

Н. К. ГРИГОРЬЕВ, В. Л. КОКУНОВ, Н. Ф. СТОЛБОВА, В. А. ШИПИЦЫН

(Представлена профессором А. В. Аксариним)

В связи с изучением изотопного состава углерода карбонатных пород разреза мезозоя Западной Сибири была предпринята попытка оценки изотопного состава углерода карбонатных образований более древнего возраста из районов юго-восточного обрамления Западной Сибири. Именно эти образования послужили впоследствии исходным материалом для формирования карбонатсодержащих пород мезозоя платформенного чехла Западной Сибири, что безусловно сказалось на их изотопном составе.

В основном это мраморы, нормально осадочные известняки, мраморизованные известняки и кальциты из карбонатизированных даек, гнезд, линз, а также большой мощности жил и их зальбанд.

Краткая литературная сводка о величине изотопного состава углерода пород и причинах его изменения приводится ниже. Изучению изотопного состава углерода морских известняков посвящены работы А. Нира и Е. Гульбрансена (1939), Б. Мерфи (1941), А. В. Тимофеева (1952), К. Марса (1954), Г. Крейга (1954), Ланденгрена (1954), П. Берчи, (1951, 1957), П. Джеффри (1955), Г. Лоуенштама и С. Эпштейна (1957), Д. Вебера (1969), Э.М. Галимова (1968, 1971) и др.

Этими исследованиями охвачены современные оолитовые известняки Атлантического океана и рифовые коралловые известняки Индийского океана, а также ископаемые известняки заведомо морского происхождения почти всех геологических возрастных подразделений.

Согласно зарубежным данным изотопный состав углерода современных морских карбонатов колеблется в пределах от +0,08 до +0,57%, и средняя величина его составляет +0,32%. Более значительный диапазон колебаний σC^{13} отмечается как отечественными, так и зарубежными исследователями для ископаемых морских известняков. Так, согласно данным П. Берчи (1957), П. Джеффри (1955), М. Кейта (1964) и Э. М. Галимова (1968), σC^{13} ископаемых морских известняков колеблется в пределах от -0,81% до +0,52%, а средняя величина его близка к нулю ($\sigma C^{13} = -0,013\%$).

Вариации изотопного состава углерода морских известняков являются следствием термодинамического изотопного эффекта в системе $CO_2-HCO_3-CO_3=$, причем на конечный результат фракционирования

ния влияет солевой состав воды, глубина бассейна, интенсивность циркуляции воды и газообмен ее с атмосферой и т. п.

Дело в том, что в процессе осаждения карбонатов происходит в той или иной степени их обогащение тяжелым изотопом углерода по сравнению с атмосферной углекислотой и бикарбонатом воды. Наибольшее разделение изотопов в вышеуказанной системе, а значит, и наибольшее обогащение карбонатов изотопом C^{13} достигается в состоянии равновесия изотопного обмена. Для этого необходимы условия хорошо аэрируемого бассейна с хорошей циркуляцией воды. Это означает, что обстановка в бассейне осаждения изотопно-тяжелых карбонатов обязательно окислительная, либо требует обязательного присутствия дополнительных катионов, способствующих увеличению константы разделения изотопов. Такие карбонаты имеют изотопный состав углерода, характеризующийся положительными значениями σC^{13} .

Отрицательные значения σC^{13} характерны для карбонатов, отлагавшихся в бассейнах с застойным режимом и, чаще всего, восстановительной обстановкой. В таких условиях скорость изотопного обмена углерода будет незначительной, изотопно-обменного равновесия не достигается, что и является одной из причин повышенной концентрации в таких карбонатах легкого изотопа C^{12} . Другой чрезвычайно важной причиной облегчения изотопного состава углерода таких карбонатов является то, что в бассейнах подобного типа скапливается значительное количество изотопно-легкой органической углекислоты (средняя величина по Э. М. Галимову $\sigma C^{13} = -2,5\%$), образовавшейся в результате распада органических веществ. Обмен углерода органической кислоты с углеродом осаждающихся карбонатов приводит к увеличению в них концентрации легкого изотопа, образуя короткозамкнутый изотопно-обменный цикл $CO_2 \text{ орг.} - HCO_3^- - CaCO_3$.

Что касается органических известняков, то изотопный состав углерода в них по данным сводной работы Э. М. Галимова (1968) зависит от того, какой вид беспозвоночных участвовал в их образовании. Изотопный состав рифовых известняков колеблется от $-0,06$ до $+0,22\%$ со средним значением $+0,14\%$. Это рифогенные известняки позднюрского возраста из Горного Крыма. Как видно, их изотопный состав сдвинут в сторону большего содержания C^{13} по сравнению со средней величиной σC^{13} для хемогенных морских известняков ($+0,05\%$). Современные кораллы обычно зарождаются на мелководном, твердом и чистом дне при условии интенсивной аэрации воды, что создает весьма благоприятные предпосылки для достаточно полного обмена CO_2 воздуха с HCO_3^- морской воды, чем и предопределяется более тяжелый изотопный состав рифовых известняков за исключением тех случаев, когда соленость воды окажется сниженной влиянием вадозовых пресных вод (М. Кейт и Дж. Вебер, 1964, 1965).

Фораминиферовые и брахиоподовые известняки тоже несколько обогащены тяжелым изотопом углерода C^{13} по сравнению с изотопным составом хемогенных известняков, на что указывают исследования Г. Крейга (1954), В. Компстона (1960), Ч. Росса и С. Она (1961), М. Гросса (1964), Э. М. Галимова (1968). Среднее значение σC^{13} для фораминифер $+0,14\%$, для брахиопод оно достигает $+0,5\%$.

Более широкими вариациями изотопного состава характеризуются гастроподовые и пелециподовые известняки (от $-0,7$ до $+0,22\%$), что объясняется более широким ареалом их распространения от прибрежных вод, богатых органическим веществом, до условий больших глубин открытого моря.

Таким образом, результаты изотопного анализа углерода органических морских известняков показывают, что механизм разделения изотопов при образовании скелетов и раковин морскими организмами нельзя отождествлять с простой изотопно-обменной реакцией, но в целом содержание C^{13} в органических морских известняках очень близко содержанию C^{13} в карбонатах, образующихся в неорганической системе $CO_2-HCO_3-CO_3$.

В отличие от морских известняков карбонатные осадки, связанные с пресноводными водоемами, как правило, существенно обогащены легким изотопом углерода. Судя по литературным источникам (Я. Фогель, 1959; К. Мюнних и Я. Фогель, 1959; Р. Клейтон и Е. Дегенс, 1959; М. Кейт и Дж. Вебер, 1964; Р. М. Ллойд, 1964; М. Кейт и Р. Паркер, 1966; Дж. Вебер и др., 1965), средняя величина δC^{13} пресноводных известняков приблизительно на 0,6% смещена в сторону облегчения их изотопного состава по сравнению со средним изотопным составом морских известняков. Это совершенно закономерно, ибо в системе атмосфера — океан — карбонаты нет дополнительных источников изотопно-легкой углекислоты. Совершенно другое дело — пресноводный бассейн, тяготеющий к суше с изотопно-легкой углекислотой органических остатков наземной растительности. Следует отметить, что, по данным акад. К. И. Лукашева (1970), изучавшего условия современного карбонатонакопления в озерных бассейнах Белоруссии, образование, их растворение или выпадение и стабилизация в твердой фазе карбонатов связаны с состоянием карбонатно-кальциевой системы природных вод.

В этих условиях наибольшее значение для сдвига реакции в ту или иную сторону имеют устойчивая перенасыщенность водной массы карбонатом кальция, отсутствие или наличие агрессивной углекислоты, а также отсутствие или наличие воднорастворимых органических веществ. Это предопределяет накопление изотопно-легких карбонатов и, действительно, грунтовые воды внутриконтинентальных бассейнов, по данным Я. Фогеля, содержат бикарбонат с изотопным составом углерода от $-1,29$ до $-1,76\%$.

По данным Э. М. Галимова (1968), наряду с обогащенностью легким изотопом пресноводные известняки характеризуются также и более широким диапазоном вариаций изотопного состава, чем морские известняки. По условиям осаждения с пресноводными известняками сходны прибрежные осадки краевых морей, заливов, морских лагун и т. д.

В Горном Алтае район отбора образцов располагается в северо-восточной его части в верхнем течении р. Мрасс-су и р. Лебедь и приурочен к Лебедской скарновой зоне. Долины рек здесь широкие, корытообразные, местами заболоченные. Склоны, которые выходят к рекам, крутые, имеют большое количество обнажений и курумов.

На территории Лебедского месторождения распространены три основных типа пород: наиболее древние — эффузивно-осадочные породы кембрийского возраста, интрузивные образования Лебедской магматической серии и красноцветные осадочные образования девона. Лебедская магматическая серия имеет тоналит-гранодиорит-плагиогранитный состав. Это батолитообразное тело, называемое Лебедским плутоном.

В. И. Ярыгин (1967) считает, что гранитоидная магма Лебедского плутона образовалась путем магматического замещения, которое вызвано остаточными растворами базальтовой магмы в условиях интенсивной складчатости, сопровождаемой высокими давлениями и температурой. Магма при этом подвергалась местной и глубинной контаминации основным материалом окружающих пород. Скарновые тела Лебед-

ской зоны сопровождают жильные образования: кварцево-полевошпатовые, кварцево-сульфидные и карбонатно-сульфидно-окислые.

Класс карбонатов широко распространен в Лебедской скарновой зоне. Из них наибольшим распространением пользуется кальцит, в незначительных количествах встречается малахит.

На месторождении Н. Ф. Столбовой (1970) выделяются три генерации кальцита. Кальцит первой генерации известен среди скарновых пород: волластонитовых, волластонито-гранатовых, пироксено-эпидотовых. Здесь он образует пятнистые скопления и в виде единичных зерен развивается по интерстициям скарновых минералов, формируясь, вероятно, несколько позднее их. Количество кальцита-1 невелики.

Кальцит второй генерации выполняет мощную жилу, проходящую через месторождение, а также серию мелких прожилков, образующих штокверк. Он также проявляется в интенсивной карбонатизации пород. Кроме того, кальцит выполняет линзы и гнезда в пределах скарновых пород. Обычно это белый или слегка буроватый по цвету минерал за счет примеси гематита, биотито-подобного хлорита. По отношению к скарновым минералам кальцит-2 является более поздним минералом.

Кальцит третьей генерации пользуется очень небольшим распространением. Он обычно выполняет прожилки, приуроченные к зальбандам крупных жил кальцита. Кальцит-3 характеризуется примесью 34% доломит-анкерита.

При рассмотрении изотопных характеристик пород оказывается, что образцы № 1, 2, 3, имеющие абсолютную величину σC^{13} меньше 1, являются осадочными породами (в известняках, представленных обр. № 1, найдены окаменелости трилобитов), в то время как остальные породы являются продуктами сложного и до конца неясного магматического и постмагматического процесса.

При сравнении изотопного состава образцов №№ 255/68, 1411, 235 со средними значениями изотопного состава углерода морских известняков (+0,05%) видно, что исследуемые породы имеют сравнительно небольшое содержание изотопа C^{13} (среднее -0,99%).

Уменьшение содержания изотопа C^{13} в исследуемых образцах № 1, 2, 3 может быть связано со следующими особенностями их образования.

Образование этих пород могло происходить в прибрежной полосе, где существенную роль играл углерод органического происхождения.

Первоначальный углерод карбонатных осадков мог быть в существенной степени вытеснен углеродом, поступающим в виде CO_2 из интрузии.

Действительно, в условиях прибрежной полосы, лагун, дельт рек существенную роль играет углекислый газ, образовавшийся в результате разложения организмов и растений. Этот газ существенно обеднен изотопом C^{13} (Галимов, 1968), поэтому образовавшиеся в таких условиях карбонатные осадки также будут обеднены изотопом C^{13} .

Исследования изотопного состава CO_2 , являющейся продуктом магматизма, показали, что ее углерод также обеднен изотопом C^{13} . Величина σC^{31} лежит в пределах от -0,3 до -1,5% (Галимов, 1968). Поэтому породы, подвергнутые углекислотному метасоматозу, обогащаются легким изотопом углерода. Пространственная близость изучаемых карбонатных пород к интрузии и к зонам интенсивной постмагматической и тектонической деятельности указывает на возможность такого процесса. Вероятно, при формировании изучаемых пород проявились оба вышеописанных процесса.

Рассмотрим теперь результаты измерений изотопного состава углерода образцов №№ 2165, К-9/14, 9/13, К-55, П-4, К-11, 28-7.

Таблица

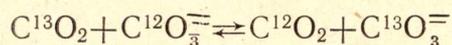
Изотопный состав углерода карбонатных пород Горного Алтая и Батеневского края Кузнецкого Алатау

№ п/п	Наименование образца	Площадь	№ обр.	Интервал отбора	$\delta^{13}\text{C}_{\text{РДВ}}$, ‰	Характер залегания
1	Известняк	Лебедская	255/68	на поверхн.	-0,82	из верхней под- светы $\text{Ст}_1\text{КЛ}_2$
2	Мрамор	—«—	1411	—«—	-1,07	из линз нижней подсветы $\text{Ст}_1\text{КЛ}_1$
3	Известняк	—«—	235-Б	—«—	-1,08	из линз н. под- светы $\text{Ст}_1\text{КЛ}_1$ вбли- зи волластонито- вых скарнов
4	Кальцит	—«—	2165	—«—	-1,51	из карбонатизиро- ванных даек
5	Кальцит	—«—	К-9/14	—«—	-1,35	из карбонатизиро- ванных даек
6	Кальцит	—«—	9/13	—«—	-1,25	из карбонатизиро- ванных даек
7	Кальцит	—«—	К-55	—«—	-1,40	из гнезд среди скарнов
8	Кальцит	—«—	П-4	—«—	-1,38	из гнезд среди диопсида
9	Кальцит	—«—	К-11	20	-1,83	из жилы на глу- бине 20 м от по- верхности
10	Кальцит	—«—	28-7	на поверхн.	-1,43	из жилы на по- верхности
11	Известняк	Усть-Пещер- ная	69811-1	—«—	-0,78	из тела рифа в центре
12	—«—	—«—	69802	—«—	-1,08	из тела рифа близ лагуны
13	—«—	—«—	69808а	—«—	-0,93	органогенно-об- ломочные из от- крытого моря
14	—«—	—«—	69806	—«—	-0,94	органогенно-об- ломочные из от- крытого моря
15	—«—	Юлинская	Ю-69-3	—«—	-0,95	органогенно-об- ломочные из от- крытого моря

Как видно из табл., все эти минералы имеют углерод, существенно обедненный изотопом C^{13} . В данном случае обеднение нельзя объяснить влиянием углекислого газа органического происхождения, так как их формирование тесно связано с магматической и постмагматической деятельностью. Обеднение изученных минералов C^{13} обусловлено исключительно магматическим углеродом.

Наблюдаемое непостоянство изотопного состава углерода связано с непостоянным вкладом в эти породы и минералы углерода магматического и осадочного происхождения. Этот вывод подтверждается тем, что углерод карбонатной жилы (обр. № 9), формирующийся в непосредственной близости от крупного тектонического нарушения, в наибольшей степени обеднен C^{13} . Вероятно, формирование этой жилы происходит исключительно за счет двуокиси углерода магматического происхождения.

Интересно отметить, что константа (К), характеризующая величину разделения изотопов углерода в изотопно-обменной реакции



при изменении температуры не остается постоянной. При температуре равной 25° С $K=1,012$, при 130° С $K=1,000$, а при 425° С $K=0,996$ (Thode и др., 1965). Таким образом, при низких температурах тяжелым изотопом обогащается карбонатная порода, а при высоких температурах — углекислый газ. Зависимость константы разделения от температур (в указанном интервале) довольно плавная. При изменении температуры на 10° изотопный состав углерода изменяется на 0,15%.

Исследованные нами образцы № 9 и № 10 представлены кальцитом одной и той же жилы, но были взяты на различных глубинах. Как было показано выше, разница в изотопном составе углерода этих образцов может быть обусловлена разной температурой их образования. В гидротермальном процессе изотопно-обменное равновесие обычно не достигается, поэтому разница температур формирования образцов № 9 и № 10 может составлять 30 и более градусов.

Лебедской магматический комплекс, а следовательно, и генетически с ним связанные метасоматические образования формируются во время салаирского тектогенеза на ранних, но не начальных стадиях развития геосинклинали.

Решение вопроса об относительном времени формирования месторождения имеет большое значение при выяснении источника поступающих растворов. Как показал С. С. Смирнов (1969), для месторождений, связанных с ранними стадиями развития геосинклинального цикла, характерна ювенильная группа источников вещества.

Таким образом, исследования изотопного состава углерода позволяют сделать вывод о том, что формирование карбонатной минерализации Лебедской скарновой зоны, являющейся наиболее поздней в постмагматическом процессе, происходило в условиях интенсивного привноса углерода из магматического очага, чем объясняется легкий изотопный состав углерода этих образований.

Если обратить внимание на распределение изотопного состава углерода в кальцитах разных генераций, выделенных на основании петрографических исследований и изучения химического состава Н. Ф. Столбовой (1970), то оказывается, что выделенные генерации обладают и различным изотопным составом углерода. Так, средний изотопный состав углерода известняков и мраморов составляет — 0,99%, средний изотопный состав углерода кальцитов скарнов и карбонатизированных даек составляет — 1,38%, а средний изотопный состав углерода кальцита мощной карбонатной жилы, рассекающей все месторождение, составляет — 1,63%. Таким образом, три генерации кальцитов подтверждаются изотопным методом.

Главное для нас в проведенном исследовании представляет то, что средний изотопный состав углерода изученных карбонатов характеризуется $\sigma C^{13} = -1,34\%$, то есть является значительно изотопно более легким, чем нормально морские известняки. Именно такой в изотопном отношении «легкий» углерод поступал затем в интересующие нас области седиментации со стороны Горного Алтая.

Вторая часть образцов в табл. была отобрана на территории Батеневского кряжа на северо-западном склоне горы Пещерной (восточные отроги Кузнецкого Алатау). Этот район Кузнецкого Алатау широко известен рядом марганцевых месторождений, связанных с карбонатными образованиями. Марганценосная толща сладкокореньевской свиты амгинского яруса кембрия мощностью свыше 100 метров несогласно залегает на карбонатных отложениях боголюльской свиты нижнего кем-

брия и несогласно же перекрывается граувакковыми песчаниками безымянной свиты среднего кембрия. Возраст сладкокореньевской свиты определяется находками в ней трилобитов и эпифитоновых рифостроящих водорослей. Манганокальцитовые известняки слагают единственный пласт, залегающий в нижней части сладкокореньевской свиты и представлены двумя разновидностями известняков: органогенно-обломочными и биогермными.

Органогенно-обломочные известняки на 70—80% сложены детритусовым материалом водорослей и в меньшей мере комочками микрозернистого кальцита.

Водоросли представлены двумя разновидностями: нитчатыми эпифитами и трубчатыми вологдинеллами. Нитчатые водоросли имеют угнетенную форму, кустики их низкорослы, округлы, нити утолщены. Известняк подвергнут перекристаллизации. Центрами перекристаллизации, вероятно, служили поры, имевшиеся в первично-осадочном обломочном материале, выполненные в стадию диагенеза карбонатом. Известняк рассечен многочисленными жилками более позднего кальцита, по периферии которых нередко наблюдаются выделения бурокрасных окислов Mn и Fe.

Биогермные известняки на 60—70% сложены рифостроящими водорослями (с резким преобладанием эпифитоновых), захороненными в прижизненном положении. В остальном биогермные известняки полностью идентичны вышеописанным органогенно-обломочным известнякам.

Характерной особенностью нерастворимого остатка обоих разновидностей известняков является обилие органического вещества, окрашивающего нерастворимый остаток в смолисто-черный цвет.

Все породы, слагающие сладкокореньевскую свиту, представляют собой морские фации.

Изученные рифовые известняки формировались в прибрежной зоне морского глубоководного бассейна. Указателями небольших глубин служат багряные водоросли, которые, по В. П. Маслову (1962), произрастают на глубинах от 0 до 150 метров, но наибольшее их распространение на глубинах от 0 до 10 м.

Из приведенных в табл. данных видно, что карбонат всех известняков, отобранных как на Усть-Пещерном участке, так и на Юлиевском участке рифа, имеет отрицательное значение σC^{13} (в сред. = -0,93%), причем наиболее легкая по изотопному составу углерода проба отобрана на окраине рифа со стороны лагуны (обр. № 69802). В центре рифа фиксируется наиболее тяжелый изотопный состав (обр. № 69811). С другой окраины рифа, в сторону открытого моря, обнаруживается средний изотопный состав углерода (обр. №№ 69808 а, 69806, 10—69—3). Судя по полученным данным, мы имеем здесь такую же картину распределения изотопов, которая была получена Дж. Вебером и П. Вудхедом (1969 г.) при изучении карбонатов о. Херон Большого барьерного рифа Австралии.

Легкость изотопного состава рифогенных известняков в данном случае объясняется наличием восстановительной обстановки, фиксируемой присутствием пирита в известняках и угнетенными формами рифостроящих водорослей, о чем уже упоминалось выше.

Еще одним свидетельством не совсем нормальной обстановки для жизни рифостроящих организмов в изученном районе является сравнительно небольшая мощность рифового тела. По мнению Г. А. Иванкина, И. И. Коптева и В. А. Шипицина (1970), изучавших марганцевосприимчивость среднего кембрия восточной части Кузнецкого Алатау, наличие

марганца в известняках сладкореньевской свиты объясняется его привнесением в морской водоем в виде вулканического пепла, т. к. пепловый материал в изобилии встречается в рифовых брекчиях, что фиксируется при микроскопических наблюдениях. Повышение концентрации марганца именно в рифовых известняках, по-видимому, следует отнести за счет жизнедеятельности багряных водорослей, поглощавших марганец вместе с углекислотой. В пользу этого говорит наличие в пилифах окислов Mn, полностью замещающих кустики эпифитоновых водорослей.

И наконец, по утверждению Л. П. Листовой (1961), выпадение родохрозитовой молекулы происходит при $pH=7,4$, тогда как наибольшее количество карбонатов выпадает при $pH=8,0-8,5$.

Наиболее важным из вышесказанного является тот факт, что и здесь мы имеем дело с изотопно-легкими карбонатами.

Таким образом, в юго-восточных обрамлениях Западно-Сибирской низменности, являвшихся одной из основных областей сноса терригенного материала, отлагавшегося затем в виде платформенного чехла, исходный углеродсодержащий материал являлся в основном изотопно-легким, от $-0,93\%$ до $-1,34\%$.

ЛИТЕРАТУРА

- Э. М. Галимов. Геохимия стабильных изотопов углерода. «Недра», 1968.
- Г. А. Иванкин, И. И. Коптев, В. А. Шипицин. Марганценосность среднего кембрия в части Кузнецкого Алатау. Вопросы геологии экзогенного минерального сырья Красноярского края. Красноярск, 1970.
- Л. П. Листова. Физико-химические исследования условий образования окисных и карбонатных руд марганца. Изд. АН СССР, 1961.
- К. И. Лукашев, А. Л. Жуховицкая, А. А. Хомич. Условия современного карбонатонакопления в озерных бассейнах Белоруссии. ДАН СССР, сер. геол., т. 193, № 2, 1970.
- К. Е. Марс. Предварительное исследование относительного содержания изотопов углерода в породах Швеции. Об. «Изотопы в геологии». Изд-во иностр. лит., 1954.
- В. П. Маслов. Ископаемые багряные водоросли СССР и их связь с фациями. Тр. ГИН АН СССР, вып. 53, 1962.
- В. И. Смирнов. Об источниках вещества эндогенных месторождений. Изв. АН СССР, сер. геол. № 3, 1969.
- Н. Д. Столбова. Минералогия и генезис Лебедской золотоносной скарновой зоны. Диссертация на соискание ученой степени к. г.-м. н., 1970.
- В. И. Ярыгин. Петрохимические особенности пород Лебедского плутона (Горный Алтай). Известия ТПИ, т. 167, 1967.