

**КАЗАНСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ**  
**ИНСТИТУТ ГЕОЛОГИИ И НЕФТЕГАЗОВЫХ ТЕХНОЛОГИЙ**  
*Кафедра палеонтологии и стратиграфии*

**С.О. ЗОРИНА**

**Учебно–методическое пособие**

**ХЕМОСТРАТИГРАФИЯ**  
**(Материалы к лекциям. Практические задания)**

**Казань – 2016**

**УДК 551.7(075.8)**

*Принято на заседании кафедры палеонтологии и стратиграфии  
Протокол № 4 от 16 февраля 2016 г.*

**Рецензенты:**

кандидат геолого–минералогических наук,  
заведующий кафедрой палеонтологии и стратиграфии **В.В. Силантьев**  
кандидат геолого–минералогических наук,  
ведущий научный сотрудник ФГУП «ЦНИИгеолнеруд» **Н.И. Афанасьева**

**Зорина С.О.**

**Хемотратиграфия. (Материалы к лекциям. Практические задания) / С.О. Зорина. – Казань, 2016. – 52 с.**

Учебно–методическое пособие предназначено для лекционных и практических занятий с магистрантами Института геологии и нефтегазовых технологий Казанского (Приволжского) федерального университета, обучающимися по направлению подготовки «Геология», профилю – «Стратиграфия». В учебном пособии рассматриваются основы хемотратиграфического метода, применяемого для решения основных задач стратиграфии. В первой части пособия кратко изложен лекционный и вспомогательный материал, необходимый магистрантам для успешного освоения материала по курсу. Во второй части приведены задания по практической части курса. Основные разделы пособия составлены с привлечением опубликованных теоретических и практических разработок по хемотратиграфии, в том числе с использованием геохимии стабильных изотопов кислорода, углерода и стронция. Приведены темы рефератов и контрольные вопросы для подготовки к зачету.

© Зорина С.О., 2016

© Казанский университет, 2016

## СОДЕРЖАНИЕ

Часть 1. Материалы к лекциям.....	4
Введение.....	4
Основные методы исследования элементного состава пород.....	4
Обработка результатов элементного состава.....	9
Пример применения хемотратиграфического метода при изучении осадочных пород.....	10
Изотопная стратиграфия.....	26
Основные положения.....	26
Стабильные изотопы кислорода.....	28
Стабильные изотопы углерода.....	32
Пример изучения разрезов верхнеказанских отложений востока Русской плиты с применением геохимии изотопов углерода и кислорода.....	35
Изотопия стронция.....	41
Применение хемотратиграфии для решения задач глобальной корреляции.....	46
Библиографический список.....	48
Часть 2. Практические задания.....	50
Вопросы контрольной работы.....	51
Вопросы к зачету.....	52

## ЧАСТЬ 1. МАТЕРИАЛЫ К ЛЕКЦИЯМ

### ВВЕДЕНИЕ

Хемотратиграфия (химическая стратиграфия) – раздел науки на стыке химии и стратиграфии, занимающийся изучением химического состава осадочных пород. Хемотратиграфия участвует в решении обеих основных задач стратиграфии, способствуя более обоснованному расчленению и корреляции отложений. Для этого в хемотратиграфии используются: а) аномальные содержания тех или иных химических элементов или б) соотношения стабильных изотопов кислорода, углерода, стронция и других элементов в горных породах и фоссилиях.

### ОСНОВНЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА ПОРОД

Хемотратиграфический метод входит в группу литостратиграфических методов (Зорина, 2015). Он основан на изучении характера распределения и миграции элементов в земной коре. Возможность использования геохимических данных для целей стратиграфии вытекает из закономерностей поведения химических элементов и их связей. В частности, установлено, что для литосферы характерно закономерное повышение концентраций отдельных химических элементов в результате геохимической миграции атомов в некоторых слоях или толщах.

Традиционным методом для геологоразведочных предприятий является эмиссионный спектральный анализ. Метод позволяет анализировать самый широкий спектр горных пород. Незаменимым данный метод становится в случае полного отсутствия информации о возможном элементном составе исходного материала, так как в результате анализа получается практически полный спектр элементов с широким диапазоном их содержаний от 0,0001% до 100%.

Полуколичественный спектральный анализ выполняется на атомно-эмиссионных спектрометрах ДФС-13 и др. (рис. 1).



Рис. 1. Атомно-эмиссионный спектрометр ДФС-13 (фото с сайта <http://www.igg.uran.ru>)

Анализ позволяет определять элементный состав пород по характеристическому линейчатому спектру испускания (эмиссии) свободных, нейтральных или ионизованных атомов химического элемента в оптическом диапазоне электромагнитных волн (Маслов, 2005). При работе с горными породами обычно используются ультрафиолетовый и видимый участки спектра в диапазоне 200–850 нм, содержащие линии 70 элементов с характерными пределами обнаружения.

Для таких элементов, как Li, Be, B, Na, Mg, Al, Si, K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Ga, Ge, Pb, Sr, Y, Mo, Rh, Pd, Ag, In, Sn, Cs, Ba, Ho и ряд других пределы обнаружения эмиссионным спектральным анализом составляют менее 1–3 г/т ( $10^{-4}$  %). Zn, Zr, Nb, Ru, Cd, La, Nd, Eu, Gd, Dy, Er, W, Os и Ir имеют пределы обнаружения 10–30 г/т. Наконец, F, P, As, Se, Sb, Te, Ce, Pr, Sm, Tb, Hf, Ta, Hg, Th и U имеют пределы обнаружения 100–300 г/т (Маслов, 2005).

Качественный эмиссионный спектральный анализ основан на измерении по шкале–спектру железа длины волн нескольких линий, отвечающих энергиям квантов, испускаемых возбужденными атомами при спонтанном переходе в устойчивое состояние. Количественный эмиссионный спектральный анализ основан на зависимости интенсивности (яркости) аналитической линии от количества совершившихся квантовых переходов (числа квантов), что при определенных условиях позволяет отградуировать эту зависимость по стандартным образцам вещества (Маслов, 2005).

Для возбуждения спектров испускания применяются электрическая дуга переменного или постоянного тока с температурой 3500–7500 К. При классическом полном эмиссионном спектральном анализе в канале угольного электрода происходит полное испарение 30–50 мг исследуемой пробы. При приближенно–количественном многоэлементном спектральном анализе испарение пробы производится путем вдувания в электрическую дугу 50–500 мг вещества; этот способ используется главным образом для анализа партий однотипных по составу проб горных пород, рыхлых отложений, монофракций минералов. В сочетании с химической подготовкой пробы с помощью этого способа достигается более полное испарение вещества и обеспечивается наиболее чувствительное определение многих микроэлементов (Маслов, 2005). Использование камерных электродов позволяет выполнять селективное испарение летучих соединений рения, теллура, молибдена, таллия, индия, ртути и ряда других элементов при весе навески 100–1000 мг. При анализе растворов на петрогенные и трудновозбуждаемые элементы (галогены, сера, селен и др.) иногда используют высоковольтную или низковольтную искру, а также плазмотроны с температурами выше 10000 К. Большее значение возбуждение искрой имеет при локальном анализе с лазерным отбором пробы (Маслов, 2005).

Суммарное излучение вещества разлагается в оптический спектр специальной призмой или дифракционной решеткой. Регистрация участка полного спектра пробы производится на фотопластинках (спектрография) или на фотоэлементах и фотоумножителях (спектрометрия). При анализе редкоземельных

минералов, марганцевых и других руд, конкреций и различных веществ сложного состава используются дифракционные спектрографы высокой дисперсии и разрешения.

Полуколичественный спектральный анализ, выполненный на спектрографах ДФС для решения задач стратиграфического расчленения и корреляции, считается малоэффективным и низкодостоверным, особенно для литологически монотонных толщ. Но производственные лаборатории, работающие при геологических предприятиях еще с советских времен, его активно используют в геологической практике. При наличии событийных (контрастных по составу) уровней по результатам ПКСА, этот уровень четко отбивается данным методом.

К прецизионным методам исследования элементного состава пород относятся **ИСП–масс–спектрометрия** (ICP–MS), или плазменный атомно–эмиссионный анализ. Выполняется на масс–спектрометрах ELAN–9000, атомно–эмиссионных спектрометрах OPTIMA–2000DV (Perkin Elmer, США) и др. (рис. 2).



Рис. 2. Масс–спектрометр высокого разрешения с ионизацией в индуктивно–связанной плазме для рутинного элементного и изотопного анализа ELEMENT–XR (фото с сайта

<http://www.fegi.ru/>)

Масс–спектрометр позволяет определять количественное содержание элементов, качественный и изотопный состав пробы, а также количественное изотопное соотношение. Атомно–эмиссионный спектрометр с индуктивно–связанной плазмой обеспечивает последовательное измерение около 70 элементов в различных объектах.

Эмиссионный плазменный спектральный анализ основан на использовании для возбуждения характеристического спектра нагрева мелкодисперсного аэрозоля анализируемого вещества в аргоновой плазме высокочастотного индукционного разряда (Маслов, 2005).

Для регистрации спектра применяют либо многоканальные спектроанализаторы, допускающие возможность одновременного многоэлементного анализа, либо сканирующие монохроматоры с управлением от компьютера, позволяющие измерять интенсивность спектральных линий.

За счет высокочастотного индукционного способа возбуждения методу присущи низкие пределы обнаружения, высокая точность и большой линейный диапазон зависимости сигнала от концентрации элемента.

Чувствительность определения практически всех определяемых в спектральном анализе элементов при исследовании их растворов находится на уровне  $10^{-6}$ – $10^{-8}\%$ . Высокий уровень чувствительности обеспечивается в диапазоне концентраций от 0,000001% до 10%. Данный метод обеспечивает высокую достоверность результатов.

Высокая температура в плазменном канале обеспечивает возможность определения содержаний трудно возбуждаемых элементов и таких элементов, как С, S, Р, Se, ранее требовавших специальных методов исследования и вакуумной оптической аппаратуры (Маслов, 2005).



## ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА

Результаты элементного состава пород подлежат статистической обработке с применением специализированных компьютерных пакетов, конечной целью которой является выявление аномальных стратиграфических уровней отдельных элементов или их групп.

Обработка геохимических данных по разрезу заключается в расчете средних содержаний каждого элемента по стратону; а также коэффициентов концентрации по отношению к кларкам химических элементов в земной коре (Овчинников, 1990). Средние содержания химических элементов в каждом литостратоне сопоставляются с их средними содержаниями в литологически аналогичных разновозрастных образованиях региона (опубликованные данные – статьи, монографии), сравниваются с платформенным фоном (опубликованные геохимические обобщения) и кларками в Земной коре, что позволяет выделить индикативные элементы и группы элементов, проявляющие наиболее устойчивую тенденцию к концентрированию или рассеиванию в литостратоне. Наряду со средними содержаниями и коэффициентами концентрации, для выявления особенностей условий осадконакопления исследователями разработаны разнообразные геохимические модули и коэффициенты, анализ которых позволяет реконструировать доминирующие и второстепенные геологические процессы, повлиявшие на формирование рассматриваемых пород.

При разработке детальной стратиграфической основы геохимический метод играет, как правило, вспомогательную роль. Она сводится, главным образом, к установлению и прослеживанию какого-то интервала разреза, обогащенного определенным химическим элементом, и привязке его к подразделениям МСШ или РСШ. Прекрасным примером является выделение «иридиевого горизонта», прослоя глин, обогащенных платиноидами (Ru, Pt, Pd, Rh, Os и др.), Л. Альваресом (Alvarez) в 1970 г. в разрезе Губбио (Италия) на границе меловой и палеогеновой систем. Позже, примерно в такой же стратиграфической позиции,

«иридиевые глины» были установлены в ряде пунктов на очень широкой площади (от Бразилии до Туркмении и от Дании до Северной Африки).

Представляется, что геохимический метод в стратиграфии имеет крайне серьезные перспективы, в ряде случаев, особенно для «закрытых территорий», он может стать одним из ведущих, прежде всего при местных и региональных исследованиях.

## ПРИМЕР ПРИМЕНЕНИЯ ХЕМОСТРАТИГРАФИЧЕСКОГО МЕТОДА ПРИ ИЗУЧЕНИИ ОСАДОЧНЫХ ПОРОД

В качестве примера обработки результатов геохимических данных, полученных при изучении осадочных пород, рассмотрен известный разрез верхнемеловых и палеоценовых отложений, исследуемый геологами и палеонтологами уже более 100 лет – разрез «Белогродня» (г.Вольск, Саратовская область).

Геологическое строение разреза «Белогродня» представлено на рисунке 3 (Зорина, Афанасьева, 2009).

Слои *радищевской свиты*, обнажающиеся в разрезе «Белогродня», соответствуют терминальной части маастрихтского яруса. По данным рентгеновского количественного фазового анализа (РКФА) (табл. 1) и полного химического анализа (ПХА) (табл. 2), они представлены чистым писчим мелом, в кровле с прослоями цеолитистого песчанистого мергеля. Видимая мощность свиты в данном разрезе составляет 3 м.

На размытой поверхности мергельно–меловой радищевской свиты со стратиграфическим перерывом, охватывающим первую половину датского века, залегают *слои Белогродни*. Строение слоев начинается микрослоем остаточной кремнистой, песчанистой, цеолитистой глины – нерастворимого остатка подстилающих карбонатных пород. Слои Белогродни сложены опоками слабобглинистыми и глинистыми, глауконитсодержащими, песчаными и песчанистыми, неравномерно известковистыми, в подошве цеолитистыми. Количество обломочного материала возрастает снизу вверх по стратону.

Отдел	Ярус	Свита, слои	Нанозоны [12]	Шкала от-носительной высоты, м	Мощ-ность, м	Номера слоев	Лито-логия и опробо-вание	Описание слоев
Палеоценовый	Зеландский	Нижнесызранская	NP 4 (верхняя часть)	42	30	11		Опока желтовато-серая, крепкая, звонкая, легкая, песчанистая, слабо глинистая, с редкими зернами глауконита, по трещинам сильно ожелезненная, участками окремнелая, с верхней части слоя с отпечатками фауны.
				34				
				24				
				14				
				13				
				0,4				
	Датский	Белогродни	NP 4 (нижняя часть)	12	10	9		Опока темно-серая, до черной, слабо глинистая, с полуокатанными обломками подстилающих пород, с тонкими прослойками и линзами песка тонкозернистого, кварцевого.
				11				
				10				
				9				
				8				
				0,5				
Верхнемеловой	Маастрихтский	Радищевская	CC26	3	1,0	1		Опока серовато-зеленая, песчаная, слабо глинистая, известковистая, крепкая, с равномерно распределенными зернами темно-зеленого и черного глауконита мелко- и среднезернистого, с многочисленными остатками фауны, с ходами илоедов, заполненными глауконитом.
				2				
				1				
				0				
				0,1				
				0,75				
	Маастрихтский	Радищевская	CC25 b, c	2	2,0	0		Песок буровато-коричневый, глауконит-кварцевый, гнездами ожелезненный, с мелкими темно-зелеными и черными зернами глауконита, с единичным прослоем (мощностью до 10 см) песчаника голубовато-зеленого, известковистого.
				1				
				0				
				0,1				
				0,75				
				0,05				

Рис. 3. Геологическое строение и схема опробования разреза «Белогродня».

Таблица 1

Минеральный состав пород разреза «Белогродня» по данным рентгеновского количественного фазового анализа

Ярус	Сви- та, слои	№№ проб	Литология	Содержание, %						
				Гид- ролюда, монтмо- риллонит	Цео- лит	Опал- кристобалит- тридимитовая фаза	Ква- рц	Поле- вой шпат	Каль- цит	Доло- мит
Зеландский	Нижнесыз- ранская	22	Опока слабо глинистая, песчанистая	17		69	14			
		21	Опока песчанистая, слабо глинистая	10		67	21	2		
		20	Опока песчанистая, слабо глинистая, известковистая	10	2	60	19	4	5	
		19	Опока песчаная, слабо глинистая	11	2	57	26	1	3	
			Среднее по опоке	12	1	63	20	2	2	0
Датский	Белогродня	18	Опока песчаная, слабо глинистая	17	4	43	23	10	3	
		17	Опока песчаная, слабо глинистая, известковистая	17	2	49	20	7	5	
		14	Опока песчаная, слабо глинистая, известковистая	20	2	42	24	7	5	
		12	Опока песчаная, слабо глинистая, известковистая	17	1	50	23	3	6	
		10	Опока песчаная, глинистая	31	1	35	33			
		8	Опока глинистая, песчанистая, известковистая	32		46	13	1	8	
		6	Опока глинистая, песчанистая	28		58	14			
		4	Опока глинистая, песчанистая, слабо известковистая	25		55	13	1	6	
		2	Опока глинистая, песчанистая	27		59	12		2	
		Д	Опока глинистая, песчаная, цеолитистая	30	5	34	22	4	4	1
		В	Глина кремнистая, песчанистая, цеолитистая	36	11	30	18	5		
			Среднее по опоке	24	2	47	20	3	4	
Ма- стрих- т.	Ради- щевск.	Б	Мергель цеолитистый, песчанистый	9	16		9		62	4
		А	Мел				1		98	1

Таблица 2

## Химический состав пород разреза «Белогродня»

Ярус	Свита, слои	№№ проб	Содержание в % на абсолютно сухую навеску													
			SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MnO	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SO <sub>3</sub>	ппп	Сумма
Зеландский	Нижне-сызранская	22	79,5	0,24	4,58	5,53	0,66	0,01	0,87	1,52	0,38	2,43	0,2	0,24	3,83	99,99
		21	83,16	0,4	5,04	2,68	0,37	0,02	0,8	1,14	0,64	1,78	0,08	0,14	3,66	99,91
		20	80,15	0,34	4,84	2,31	0,41	0,01	3,44	0,93	0,31	1,67	0,07	0,07	5,28	99,83
		19	79,27	0,38	5,27	2,92	0,42	0,02	2,96	1,1	0,36	1,77	0,08	0,39	5,21	100,15
		Сред.	80,52	0,34	4,93	3,36	0,47	0,02	2,02	1,17	0,42	1,91	0,11	0,21	4,5	99,97
Датский	Белогродни	18	71,83	0,81	9,21	4,03	0,89	0,02	1,95	1,72	0,4	2,76	0,11	0,11	6	99,84
		17	76,65	0,47	6,12	5,41	0,87	0,01	1,08	1,43	0,3	2,8	0,29	0,1	4,29	99,82
		14	68,84	0,49	6,13	5,95	1,47	0,01	4,25	2,08	0,42	2,95	0,31	0,39	6,75	100,04
		12	70,97	0,42	5,51	5,91	1,44	0,01	3,6	2,04	0,39	2,88	0,3	0,31	6,18	99,96
		10	60,68	0,4	6,86	13,26	2,11	0,02	2,06	2,83	0,48	3,95	0,48	0,64	6,14	99,91
		8	64,8	0,18	4,65	9,4	1,57	0,01	4,64	2,52	0,36	3,65	0,54	0,24	7,32	99,88
		6	68,98	0,23	4,27	9,83	1,04	0,01	2,98	2,38	0,46	3,49	0,49	0,13	5,54	99,83
		4	65,99	0,22	4,73	9,29	1,03	0,01	4,94	2,1	0,34	3,28	0,36	0,08	7,42	99,79
		2	71,98	0,17	4,01	9,15	1,22	0,01	1,95	2,13	0,3	3,35	0,41	0,17	5,01	99,86
		Д	64,84	0,47	8,04	9,6		0,01	3,25	2,68	0,3	3,41	0,32	0,05	7,04	100,01
		В	72,6	0,15	4,4	10,77		0,01	1,89	1,99	0,3	2,97	0,49	0,11	4,52	100,2
		Сред.	62,54	0,62	9,82	7,38		0,01	4,69	2,58	0,3	3,01	0,15	0,12	9,16	100,38
Ма-астр.	Радищевск.	Б	17,87	0,21	3,68	1,7		0,02	40,22	1,34	0,16	0,86	0,11	0,3	33,62	100,09

Если в нижней части разреза он представлен маломощными (до 10 см) прослоями алевролита в опоках, то в верхней части среди песчаных опок отмечен 1,5 – метровый слой песка глауконит–кварцевого, участками переходящего в песчаник известковистый.

**Нижнесызранская свита** залегает без следов размыва на опоках слоев Белогродни. Свита представлена типичными для Среднего и Нижнего Поволжья песчанистыми слабоглинистыми опоками. Они отличаются от подстилающих слоев Белогродни бóльшим содержанием ОКТ–фазы и меньшей глинистостью, а при усреднении количественных содержаний минеральных фаз они оказываются практически одинаковыми – такими же слабоглинистыми и песчанистыми.

По своему среднему химическому составу (табл. 2) нижнесызранские опоки выделяются бóльшими, чем в опоках слоев Белогродни, содержаниями  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Na}_2\text{O}$  и меньшими содержаниями большинства остальных химических компонентов –  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  и летучих.

### **Геохимические особенности верхнемеловых–палеоценовых пород**

Для выявления геохимических особенностей пород разреза «Белогродня» проведена обработка результатов полуколичественного спектрального анализа (ПКСА) на 21 элемент (табл. 3, рис. 4). Сравнение средних содержаний элементов в слоях Белогродни и нижнесызранской свите показывает, что содержания большинства элементов выше в слоях Белогродни. Наиболее контрастны содержания Cr (в 2,1 раза выше, чем в опоках нижнесызранской свиты), Li и P (в 2 раза выше). Меньше, чем в 2 раза превышают содержания Be, Mg, Sr, Y, Yb, La, Zn, Ga, Pb, Fe и Co.

Таблица 3

Коэффициенты концентрации химических элементов элементов (Зорина, Афанасьева, 2009),  
расчитанные по отношению к их кларкам в земной коре (Овчинников, 1990)

№	№ пр.	точка отбора, м	литология	сви та	Li	Be	Mg	P	Ti	Cr	Mn	Sr	Y	Yb	Zr	La	Ba	Sc	Cu	Zn	Ga	Pb	Fe	Co	Ni
1	25	36,8	опока песчаная, слабо глинистая	нижнесызранская	0,8	0,6	0,1	0,2	0,3	0,4	0,2	0,5	0,4	0,5	0,9	1,1	0,3	0,4	0,4	1,3	0,4	0,6	0,7	0,3	0,8
2	24	32,8	опока слабо глинистая, песчанистая		0,8	0,6	0,2	0,2	0,5	1,3	0,1	0,7	0,6	0,8	1,9	1,1	0,7	0,5	0,4	0,9	0,5	0,9	0,8	0,5	0,8
3	23	28,8	опока слабо глинистая, песчанистая		1	0,8	0,5	0,3	0,5	0,9	0,1	0,7	0,6	0,6	0,9	1	0,7	0,5	0,2	0,7	0,5	0,9	0,7	0,5	0,6
4	22	24,8	опока слабо глинистая, песчанистая		1	1	0,5	0,3	0,3	2,7	0	0,5	0,6	0,6	1,1	1,1	0,5	0,5	0,4	0,7	0,5	0,4	0,8	0,3	0,4
5	21	20,8	опока песчанистая, слабо глинистая		0,8	0,6	0,1	0,3	0,3	1,5	0,1	0,8	0,4	0,6	0,5	1	0,5	0,5	0,3	0,7	0,5	0,4	0,8	0,4	0,8
6	20	16,8	опока песчанистая, слабо глинистая, известковистая		0,8	0,8	0,3	0,3	0,3	0,8	0,1	0,7	0,5	0,6	0,6	1,1	0,6	0,5	0,1	0,6	0,4	0,3	0,7	0,3	0,3
7	19	12,8	опока песчаная, слабо глинистая		0,8	0,8	0,2	0,3	0,3	1	0,2	0,7	0,9	0,6	0,8	1,2	0,5	0,4	0,2	1	0,5	0,6	0,7	0,3	0,5
			<b>среднее по нижнесызранской свите</b>		<b>0,9</b>	<b>0,7</b>	<b>0,3</b>	<b>0,3</b>	<b>0,4</b>	<b>1,2</b>	<b>0,1</b>	<b>0,7</b>	<b>0,6</b>	<b>0,6</b>	<b>1</b>	<b>1,1</b>	<b>0,5</b>	<b>0,5</b>	<b>0,3</b>	<b>0,8</b>	<b>0,5</b>	<b>0,6</b>	<b>0,7</b>	<b>0,4</b>	<b>0,6</b>
8	18	12,5	опока песчаная, слабо глинистая	слои Белогородня	2	0,8	0,4	0,3	0,8	1,1	0	0,8	0,6	1	1,6	1,3	0,8	0,5	0,2	1,3	0,5	1,1	0,7	0,4	0,8
9	17	12,3	опока песчаная, слабо глинистая, известковистая		2	1,3	0,7	0,4	0,5	1,6	0,1	0,7	1,3	1	0,8	1,3	0,6	0,7	0,1	0,9	0,5	0,7	1	0,4	0,6
10	16	12,1	опока песчаная, слабо глинистая, глауконитсодержащая, известковистая		2	0,9	0,7	0,3	0,5	1,3	0	0,8	0,8	0,8	1,3	1,5	0,7	0,5	0,5	1	0,5	0,7	0,7	0,4	0,4
11	15	11,8	опока песчаная, слабо глинистая, глауконитсодержащая, известковистая		1,4	1	0,4	0,4	0,4	1,1	0	0,7	1	1	0,9	1,5	0,6	0,7	0,2	0,7	0,4	0,5	0,7	0,3	0,3
12	14	11,5	опока песчаная, слабо глинистая, глауконитсодержащая, известковистая	Белогородня	2,4	0,9	0,3	0,4	0,5	1,3	0,1	0,7	0,6	0,8	0,9	1,1	0,7	0,5	0,5	1,3	0,5	0,7	0,7	0,4	0,4

№	№ пр.	точка отбора, м	литология	свита	Li	Be	Mg	P	Ti	Cr	Mn	Sr	Y	Yb	Zr	La	Ba	Sc	Cu	Zn	Ga	Pb	Fe	Co	Ni
13	13	11,2	опока песчаная, глауконитсодержащая, известковистая		2	1,3	0,7	0,3	0,7	1,5	0	0,8	1,3	1,3	1,1	1,3	0,7	0,7	0,1	0,7	0,5	0,5	0,8	0,3	0,4
14	12	10,9	опока песчаная, слабо глинистая, глауконитсодержащая, известковистая		2,4	0,9	0,2	0,2	0,5	1,3	0,1	0,7	0,8	0,8	0,8	1,3	0,6	0,5	0,4	1,3	0,5	0,9	0,7	0,3	0,5
15	11	10,0	песок глауконит-кварцевый		2,4	1,3	0,3	0,4	0,6	3,2	0,1	0,8	0,9	1	1,3	1,3	0,6	0,5	0,2	1	0,6	0,9	1,2	0,3	0,6
16	10	8,7	опока песчаная, слабо глинистая, глауконитсодержащая		1,2	0,6	0,2	0,2	0,1	0,8	0	0,5	0,4	0,4	0,3	1,1	0,1	0,5	0,1	0,7	0,4	0,5	0,7	0,3	0,3
17	9	8,0	опока песчанистая, слабо глинистая, глауконитсодержащая		3,2	1,1	1,1	0,8	0,2	6,5	0,1	0,8	1,2	1,1	0,8	1,3	0,6	0,5	0,4	2,2	0,7	1,1	1,4	0,5	1,2
18	8	7,6	опока глауконитовая, песчанистая, известковистая		2	1	0,3	0,5	0,3	4,8	0,1	0,8	0,9	0,8	0,8	1,2	0,6	0,5	0,3	1	0,5	0,9	1,4	0,3	0,7
19	7	7,1	опока песчанистая, глауконитсодержащая, слабо известковистая		2,4	0,9	0,3	0,7	0,2	2,7	0,1	0,8	0,9	0,7	0,6	1,2	0,6	0,5	0,2	1,3	0,5	0,9	0,9	0,3	0,5
20	6	6,6	опока глауконитовая, песчанистая, слабо известковистая		2,4	1,3	0,4	0,3	0,3	4,1	0,1	0,8	1,3	1,3	0,8	1,2	0,6	0,5	0,3	1	0,5	0,7	1,1	0,4	0,6
21	5	6,2	опока песчанистая, глауконитсодержащая, известковистая		2,4	1	0,3	0,4	0,3	3,2	0,1	0,7	0,8	0,8	0,6	1,1	0,5	0,5	0,1	1,3	0,5	0,6	1,1	0,4	0,7
22	4	5,6	опока глауконитсодержащая, песчанистая, известковистая	слои Белогородня	2	0,9	0,2	0,3	0,2	2,4	0	0,5	0,6	0,6	0,3	1	0,3	0,5	0,2	0,9	0,5	0,6	0,8	0,3	0,5
23	3	5,2	опока песчанистая, глауконитсодержащая		0,6	0,9	0,5	0,9	0	2,2	0,1	1,4	0,8	0,8	0,9	1	0,3	0,4	0,1	0,7	0,5	0,4	0,9	0,8	0,3
24	2	4,6	опока глауконитовая, песчанистая, известковистая		0,6	1,3	0,8	0,9	0	3	0	0,8	0,9	0,9	0,8	1,2	0,2	0,4	0,2	1,3	0,4	0,4	1	0,8	0,4



№	№ пр.	точка отбора, м	литология	свита	Li	Be	Mg	P	Ti	Cr	Mn	Sr	Y	Yb	Zr	La	Ba	Sc	Cu	Zn	Ga	Pb	Fe	Co	Ni
			стая																						
25	1	4,2	опока, песчаная, глауконитсодержащая, известковистая		0,6	1	0,5	1,2	0	4,3	0	0,7	0,7	0,7	0,3	1	0	0,4	0,1	1,2	0,5	0,3	1	0,6	0,4
26	Д	3,9	опока глауконитовая, песчаная, цеолитистая		0,6	0,9	0,5	0,8	0,1	1,3	0,1	0,5	0,8	0,6	1,3	0,8	0,3	0,5	0,1	1,2	0,5	0,5	0,8	0,5	0,5
27	Г	3,5	опока песчаная, глауконитсодержащая		0,6	1,6	0,8	1,6	0	4,8	0	0,7	1,1	1,5	1,1	1	0	0,4	0,2	0,9	0,5	0,6	1,4	0,6	0,7
28	В	3,05	глина кремнистая, песчаная, цеолитистая		0,6	1,2	0,5	0,5	0,1	2,4	0	0,7	0,7	0,6	0,9	1	0,2	0,5	0,2	0,9	0,5	0,4	0,9	0,6	0,6
			<b>среднее по слоям Белогродня</b>		<b>1,7</b>	<b>1,1</b>	<b>0,5</b>	<b>0,6</b>	<b>0,3</b>	<b>2,6</b>	<b>0,1</b>	<b>0,7</b>	<b>0,9</b>	<b>0,9</b>	<b>0,9</b>	<b>1,2</b>	<b>0,5</b>	<b>0,5</b>	<b>0,2</b>	<b>1,1</b>	<b>0,5</b>	<b>0,7</b>	<b>0,9</b>	<b>0,4</b>	<b>0,5</b>
29	Б	2,5	мергель цеолитистый, песчаный	радищевская	0,6	0,6	1,1	0,8	0,1	0,4	0,3	2,7	0,3	0,4	0,8	0,8	0,9	0,5	0,1	0,7	0,7	0,5	0,5	0,3	0,2
30	А	1,0	мел		0,6	0,4	0,3	0,5	0	0,1	0,4	6,2	0,2	0,3	0,1	0,8	0,3	0,4	0,1	0,9	0,2	0,4	0,7	0,2	0,1
			<b>среднее по радищевской свите</b>		<b>0,6</b>	<b>0,5</b>	<b>0,7</b>	<b>0,7</b>	<b>0,1</b>	<b>0,3</b>	<b>0,4</b>	<b>4,5</b>	<b>0,3</b>	<b>0,4</b>	<b>0,5</b>	<b>0,8</b>	<b>0,6</b>	<b>0,5</b>	<b>0,1</b>	<b>0,8</b>	<b>0,5</b>	<b>0,5</b>	<b>0,6</b>	<b>0,3</b>	<b>0,2</b>

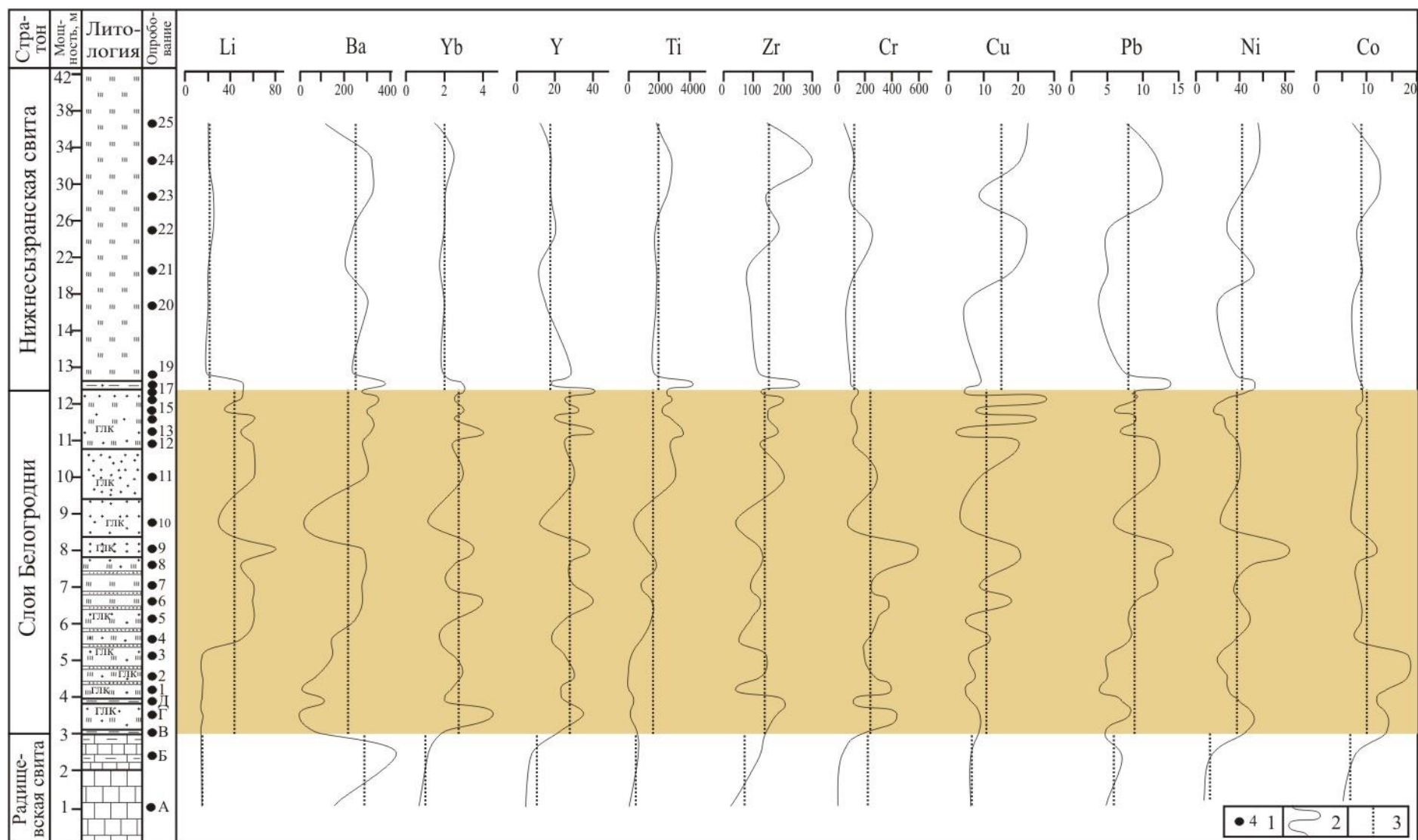


Рис. 4. Распределение микроэлементов в разрезе "Белогродня"

Условные обозначения: 1 - пункты отбора проб и их номера; 2 - кривая содержания химического элемента в г/т; 3 - среднее содержание химического элемента по литостратону.

Пониженными по сравнению с опоками нижнесызранской свиты отличаются содержания Ti, Mn, Zr, Ba, Cu и Ni. Еще более контрастны превышения содержаний большинства исследованных элементов в слоях Белогродни при сравнении с подстилающими терминальными слоями радищевской свиты верхнего маастрихта. Наибольшее превышение установлено по Cr (в 11 раз), превышения от 2 до 4 раз отмечаются по Li, Be, Ti, Y, Yb, Ni; от 1,1 до 2 раз – по Zr, La, Cu, Zn, Ga, Pb, Fe и Co. Содержания Mg, P, Mn, Sr и Ba в опоках Белогродни оказались ниже, чем в подстилающих мергельно–меловых породах.

Изучению геохимических особенностей палеоценовых опок Ульяновского Поволжья посвящена работа А.Г. Низамутдинова (1971). Сопоставление полученных нами данных по слоям Белогродни и нижнесызранской свите со средними содержаниями микроэлементов в опоках палеогеновой кварцево–кремнистой формации показывает, что содержания отдельных элементов в слоях Белогродни превышают средние их содержания в палеогеновых опоках, полученные А.Г. Низамутдиновым: Sr – в 9,3 раза, Zr – в 5,2 раза, Cr – в 3,4 раза, Cu – в 2,7 раза, Ni – в 1,4 раза. Содержания Ti и Ba в слоях Белогродни оказались ниже средних значений, полученных для палеогеновых опок (в 2,1 и 1,3 раза соответственно). В нижнесызранских опоках разреза «Белогродня» среднее содержание Sr в 8 раз выше регионального фона для палеогеновых опок, Zr – в 6 раз, Cu – в 3,6 раза, Mn – в 2 раза, Cr – в 1,6 раза, Ni – в 1,5 раза.

Весьма интересные результаты получаются при сравнении полученных геохимических данных с результатами геохимических исследований алевропесчаных пород палеоцена и эоцена Русской платформы (Гирин, 2001). Содержания отдельных элементов в слоях Белогродни значительно превышают фоновые значения, полученные Ю.П. Гириным: Ni – в 2,7 раза, Co – в 2,5 раза, Cr – в 2,4 раза, Li в 2,2 раза, Zn – в 2,1 раза, Pb – в 1,3 раза. Превышения для нижнесызранской свиты составляют: Ni – в 2,9 раза, Co – в 2,3 раза, Zn – в 1,8 раза, Cu – 1,3, Cr – в 1,2 раза, Pb – в 1,1 раза. Содержания Ti в нижнесызранских опоках ниже средних значений для палеогеновых опок Ульяновского Поволжья в 1,7 раза (Низамутдинов, 1971).

Сопоставление содержаний отдельных элементов в мергеле радищевской свиты разреза «Белогродня» со средними их содержаниями в мелоподобном мергеле верхнего маастрихта (Незимов, Копейкин, 1971) показывает превышение по Cu в 10 раз, Mn – в 3,8 раза, Ni – в 3 раза, Sr – в 2,7 раза, Zr – в 2,4 раза. Сходимость результатов получена для Co, Ga, Ti. Содержание Cr в исследованном мергеле разреза «Белогродня» оказалось в 1,6 раза ниже средних содержаний данного элемента, полученных В.Н. Незимовым и В.А. Копейкиным для верхнемаастрихтских мергелей Среднего Поволжья.

Коэффициенты концентрации (КК) элементов подсчитаны как отношения их содержаний к кларкам в земной коре (табл. 3). В слоях Белогродни превышения кларка установлено для Cr (КК–2,6), Li (1,7), La (1,2), Be (1,1) и Zn (1,1). В нижнесызранской свите кларковые содержания превышают только 2 элемента – Cr (КК–1,2) и La (1,1). Содержания остальных элементов в слоях Белогродни и нижнесызранской свите оказались ниже кларковых.

Для выявления особенностей фациальной обстановки формирования слоев Белогродни и нижнесызранских опок, составляющих разрез «Белогродня», были рассчитаны геохимические коэффициенты, апробированные разными авторами при анализе геохимических данных верхнемеловых и палеогеновых пород Русской плиты и Северного Кавказа.

Комплексный коэффициент горизонтальной геохимической зональности (КГЗ) представляет собой отношение произведений средних концентраций легкоподвижных (Sr, Cu, Mn) к слабоподвижным (Ba, Cr, Ga) элементам, относительные содержания которых мало зависят от источников сноса. Данный коэффициент был успешно применен для геохимического районирования отдельных горизонтов палеогена Белоруссии (Лукашев и др., 1974). В.К. Лукашевым с соавторами установлено, что контрастность дифференциации значений КГЗ зависит от градиента перепада глубин палеобассейнов и степени тектонической активности, что позволяет восстанавливать относительную глубину палеобассейнов. Для литостратонов разреза «Белогродня» получены достаточно контраст-

ные значения КГЗ: радищевская свита – 72,4, слои Белогродни – 0,3 и нижнесызранская свита – 1,7 (табл. 4).

Таблица 4

Величины геохимических коэффициентов

Объект геохимического изучения		Геохимические коэффициенты				
		КГЗ	La/Yb	S	М	КФ
Разрез «Белогродня» (Зорина, Афанасьева, 2009)	Нижнесызранская свита	1,7	16	1,6	1,7	0,9
	Слои Белогродни	0,3	13	2,8	2,0	1,3
	Радищевская свита	72,4	25	1,1	1,4	0,2
Палеоген Белоруссии (Лукашев и др., 1974): Пески Алевриты Мергели		0,1–40 3–80 30–600				
Шельфовые воды современного Мирового океана (Шатров, Войцеховский, 2006)			13,1			
Палеоцен–эоценовые осадочные породы Северного Кавказа (Хардигов, Агарков, 2000)						0,3–1,8

Весьма показательными, отражающими особенности питающей провинции, оказались коэффициенты, рассмотренные в работе В.К. Лукашева с соавторами (1974): S – сумма КК малых петрогенных акцессоров: Be и Li; М – сумма КК металлических элементов: Cu, Pb и Zn. Повышение значений коэффициентов S и М связывается с увеличением поступления в бассейн осадконакопления продуктов выветривания изверженных пород. В разрезе «Белогродня» максимальные значения коэффициентов S и М установлены для слоев Белогродни (2,8 и 2,0 соответственно), несколько ниже значения данных коэффициентов в нижнесызранской свите (1,6 и 1,7) и самые низкие – в радищевской свите (1,1 и 1,4) (табл. 4).

Для фиксации в породе тонкообломочного вулканогенного материала в осадочных породах палеоцена и эоцена Северного Кавказа А.Э. Хардиковым и Ю.В. Агарковым (2000) был успешно использован коэффициент относительной фемафильности (КФ), предложенный ранее О.В. Горбачевым (1975). Данный коэффициент представляет собой отношение коэффициента накопления фемафильных элементов (Cr, Ni, Co, Sc, Zn, Cu) к коэффициенту накопления элементов фельсифильной и гомеофильной групп (Pb, Zr, Ba, Sr). Изученные А.Э. Хардиковым и Ю.В. Агарковым палеогеновые осадочные породы имеют небольшие коэффициенты относительной фемафильности (0,3–1,8) при максимальных значениях в цеолититах, в составе которых присутствует вулканогенный материал. Расчет КФ для литостратонов разреза «Белогродня» показал значения, близкие к результатам по Северному Кавказу (Хардиков, Агарков, 2000): для радищевской свиты – 0,2 (мергель – 0,3; мел – 0,17), слоев Белогродни – 1,3 и нижнесызранской свиты – 0,9 (табл. 4).

### **Фаціальная характеристика и условия формирования литостратонов**

Анализ результатов, полученных при изучении минерального и химического состава, геохимических особенностей пород разреза «Белогродня», позволяет выделить доминирующие и второстепенные геологические процессы, повлиявшие на формирование литостратонов.

Общеизвестно, что основным осадкообразующим процессом в позднем мелу и, в частности, – в маастрихте на востоке Русской плиты явилось накопление биоморфного кальцита. Последний практически нацело составляет раковины кокколитов, фораминифер, остатков макрофауны, из которых состоят меловые слои радищевской свиты. Второстепенную роль играли эпизодические колебания глубины бассейна, обусловившие локальный привнос терригенного материала и формирование мергельных прослоев в меловой толще. Концентрации цеолитов в мергельных слоях радищевской свиты связывается нами с поступлением в бассейн осадконакопления пирокластического материала из обла-

стей активного вулканизма (Зорина и др., 2008). Данное событие можно квалифицировать как эпизод общего процесса цеолитообразования на востоке Русской плиты, весьма характерного для позднего мела–палеоцена (Коссовская, 1975; Муравьев, 1973).

Значения геохимических коэффициентов свидетельствуют о следующих особенностях фациальной обстановки осадкообразования. Меловые осадки радищевской свиты накапливались в условиях значительного удаления от береговой линии при стабильной глубине бассейна, минимальном накоплении большинства микроэлементов и отсутствии терригенного вещества.

Ведущим концентрирующимся элементом в радищевской свите является Sr при устойчивом рассеивании Cr. Распределение Sr обычно зависит от карбонатного вещества (Лукашев и др., 1974) в силу изоморфного вхождения его ионов в кристаллическую решетку кальцита. Поэтому концентрирование Sr находится в полном соответствии с доминирующим процессом осадкообразования – кальцитомобразованием. Дефицит Cr, содержание которого контролируется количеством глауконита (Лукашев и др., 1974), скорее всего связан с отсутствием данного минерала в радищевских слоях. Т.е. деглауконитизация является еще одной характерной чертой осадконакопления на востоке Русской плиты в позднем маастрихте.

Важнейшим осадочным процессом на востоке и юго–востоке Русской плиты в палеоцене явилось кремненакопление. Существенную роль в формировании слоев Белогродни сыграл и привнос терригенного материала. Об этом свидетельствует значительное количество глинистых минералов и кварца в составе опок. Подтверждением близости береговой линии является известковистость пород, обусловленная сносом карбонатного вещества с близрасположенных массивов верхнего мела. Вывод о мелководности бассейна делается и на основе полученных значений геохимических коэффициентов:  $K\Gamma Z$  и  $La/Yb$ .

Слои Белогродни характеризуются повышенными по сравнению с подстилающими и перекрывающими образованиями концентрациями малых петрогенных акцессоров и металлических элементов. Источником поступления

данных продуктов выветривания изверженных пород возможно являлся Воронежский кристаллический массив. Повышенное количество тонкообломочной пирокластики подтверждается наиболее высоким значением КФ в слоях Белогродни по сравнению с радищевской и нижнесызранской свитами.

В качестве основных индикативных элементов, концентрирующихся в слоях Белогродни, определены Cr, Ni и Li (в порядке уменьшения содержания). Дефицитным является Ba. На парагенез Cr и Ni с глауконитом указано В.К. Лукашевым с соавторами (1974). Примечательно, что и Li концентрируется в глауконите (Ферсман, 1934). Таким образом, выделенные три элемента-индикатора указывают на глауконитизацию, как на один из важнейших процессов, повлиявших на формирование слоев Белогродни. Рассеивание Ba, который обычно парагенетически связан со Sr, может быть связано с резким снижением карбонатности палеоценовых осадков по сравнению с верхнемеловыми.

Нижнесызранские опоки были сформированы под влиянием тех же геологических процессов, что и подстилающие слои Белогродни. Доминирующим был привнос в бассейн седиментации свободного кремнезема. В качестве второстепенного процесса также фиксируется снос обломочного материала, но интенсивность его существенно снизилась.

В зеландии, по сравнению со второй половиной датского века, произошло некоторое удаление береговой линии и углубление бассейна. Но палеоглубина зеландского моря была значительно меньше, чем в позднем маастрихте.

Важнейшими элементами-индикаторами, концентрирующимися в нижнесызранских опоках, являются Ni, Cr и Cu (в порядке уменьшения КК). Накопление Ni и Cr свидетельствует о продолжающемся процессе глауконитизации в осадочном бассейне. Обогащение таким подвижным элементом, каким является Cu, возможно связано с удалением от береговой линии и углублением бассейна в зеландии. Аналогичный вывод был сделан В.К. Лукашевым с соавторами (1974) применительно к палеогеновым отложениям Белоруссии.

Таким образом, информация (в основном биостратиграфическая), накопленная за многие годы изучения разреза «Белогродня», дополнена минералогии-



ческими, химическими и геохимическими данными о породах и литостратонах. Анализ и интерпретация полученной аналитической информации в совокупности с имеющейся в нашем распоряжении собственной литологической и опубликованной литобиостратиграфической фактурой позволили не только выявить фациальные особенности каждого стратона, но и определить, какие геологические процессы повлияли на их формирование.

Биостратиграфические и литологические данные свидетельствуют о непрерывной последовательности даний–зеландских слоев в разрезе «Белогродня», что, несомненно, придает ему бесценный стратиграфический статус. При выполнении недостающих магнитостратиграфических исследований и их увязки с литобиостратиграфией разрез вполне может выступить в качестве регионального стратотипа ярусной границы зеландского яруса на Русской плите.

# ИЗОТОПНАЯ СТРАТИГРАФИЯ

## Основные положения

Изотопные исследования для решения задач стратиграфии (расчленения и корреляции толщ) и восстановления условий геологической среды применяются с конца 50х годов XX века. В основе метода лежит положение о фракционировании (разделении) изотопов в ходе естественных природных процессов, что позволяет реконструировать геологические процессы по изотопному составу горных пород и фоссилий. Как правило, большинство морских организмов накапливают изотопы в равновесии с окружающей средой, и, анализируя их раковины, можно установить изотопный состав морской воды.

Для стратиграфических целей и реконструкции условий осадконакопления наиболее широко используются стабильные изотопы и их соотношения:  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ,  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ,  $^{86}\text{Sr}/^{87}\text{Sr}$ , реже –  $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ .

Содержание изотопов в образцах определяется методами масс-спектрометрии (точность  $\sim \pm 0.1\%$ ); при этом масс-спектрометр различает не абсолютное число тех или иных изотопов, а отклонение изотопного состава образца от стандарта.

Соотношения стабильных изотопов по отношению к стандарту выражаются в промилле (‰). Для обозначения этого отношения используется величина  $\delta$  (дельта).

В качестве стандарта при исследовании стабильных изотопов по соглашению между исследователями обычно выбирается какой-либо природный объект (порода, вода и др.), количество которого весьма значительно и который детально исследован в разных лабораториях (Маслов, 2005).

Разделение изотопов (изотопное фракционирование) в природе может иметь место при изотопных реакциях обмена, где оно контролируется силой химических связей (более легкие изотопы обладают менее сильными связями по сравнению с тяжелыми), в различных кинетических, а также физико–

химических процессах (например, при эвапоритизации, конденсации, плавлении, кристаллизации, диффузии и др. (Маслов. 2005).

### **Стабильные изотопы кислорода**

Известно, что у кислорода 3 стабильных изотопа:  $^{16}\text{O}$  (99.76%);  $^{17}\text{O}$  (0.04%),  $^{18}\text{O}$  (0.2%). При исследовании низкотемпературных процессов используется стандарт PDB1 (ростр белемнита *Belemnitella americana* (верхний мел, верхний маастрихт, формация Пиди (Peedee), США, Южная Каролина); в других случаях используется стандарт SMOW (средний состав морской воды), в котором отношение изотопов кислорода и водорода соответствует расчетному составу морской воды. Оба стандарта связаны следующим соотношением:  $\text{PDB1} = +30,6\text{‰ SMOW}$ .

В стратиграфии используется изотопное соотношение  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ , которое определяется следующим образом:  $\delta^{18}\text{O} = [^{18}\text{O}/^{16}\text{O}_{\text{образца}} - ^{18}\text{O}/^{16}\text{O}_{\text{стандарта}} / ^{18}\text{O}/^{16}\text{O}_{\text{стандарта}}] \times 1000$  (в ‰).

Если  $\delta^{18}\text{O} = +10$ , то это означает, что образец обогащен изотопом  $^{18}\text{O}$  по отношению к стандарту на 10 ‰, или на 1 %.

Экспериментальным путем установлено следующие константы равновесия  $K_{0^\circ\text{C}} = 1,0176$ ;  $K_{25^\circ\text{C}} = 1,0138$ .

Таким образом, изучение изотопного состава кислорода природных объектов дает возможность оценить температуру образования минералов, а также реконструировать тип растворов, из которых они кристаллизовались (Маслов, 2005).

#### **На соотношение изотопов кислорода влияют следующие факторы:**

- 1) Температура (с повышением температуры возрастает доля  $^{16}\text{O}$ )
- 2) Солёность (с понижением солёности возрастает доля  $^{16}\text{O}$ )
- 3) Фотосинтезирующие организмы (в основном они усваивают более легкий изотоп –  $^{16}\text{O}$ ). Поэтому, например, у кораллов, содержащих симбиоти-

ческие фотосинтезирующие водоросли, изотопы кислорода накапливаются не в равновесии с окружающей средой.

## **Определение изотопного состава кислорода и его зависимость от факторов среды**

Изотопный состав определяется по фораминиферам, наннопланктону, белемнитам, аммонитам, брахиоподам, двустворкам, горным породам. Возможность использования стабильных изотопов известным изотопным составом воды. Так, испаряется в основном более легкий изотоп. Следовательно, пресная вода обогащена  $^{16}\text{O}$ . Для плио–плейстоценового оледенения изменения  $\delta^{18}\text{O}$  в морской воде отражает, главным образом, изменение объема воды и уровня моря (из–за ледников), а не температуры: тренды изменения изотопного состава в раковинках планктонных и бентосных фораминифер одинаковы.

Для изотопных исследований пригодны образцы пород и фоссилий без признаков диагенеза. Для морских и пресных вод хорошо известны содержания микроэлементов, а именно, значения равновесия Mn, Fe, Mg, Sr. Концентрации Mn, Fe, Mg увеличиваются в морских карбонатах, промытых пресными водами, а Sr – уменьшаются.

Вариации  $\delta^{18}\text{O}$  в разных породах и флюидах весьма значительны (рис. 5). В мантийном веществе и в хондритах значения  $\delta^{18}\text{O}$  располагаются в узком интервале около 5.7 ‰. Считается, что это значение не изменилось со времени образования Земли (Маслов, 2005).

Метаморфические и осадочные породы обогащены изотопом  $^{18}\text{O}$ , тогда как морская и метеорные воды, напротив, обеднены этим изотопом по сравнению с мантией и хондритами.

Данные о среднем изотопном составе природных вод различных типов приведены в таблице 5 (Тейс, Найдин, 1973).

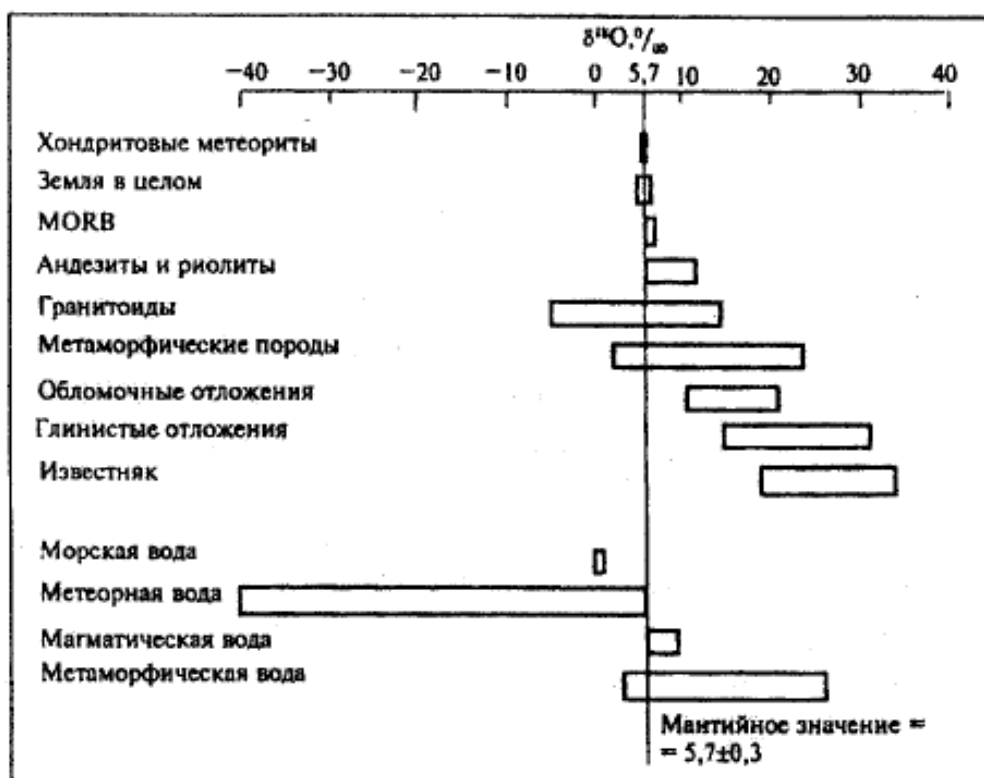


Рис. 5. Вариации  $\delta^{18}\text{O}$  в разных типах пород и вод (по Г. Роллинсону), заимствовано из (Маслов, 2005).

Таблица 5

Средние значения  $\delta^{18}\text{O}$  вод различных типов (Тейс, Найдин, 1973)

Вода	Место отбора	Среднее $\delta^{18}\text{O}$ , SMOW
Пресная	Почвенная вода	- 9,11
Морская	Смесь поверхностных вод Каттегата и Балтийского моря	+0,19
Ледниковая	Гренландия	-29,39

Вариации отношений  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  вызываются наличием изотопно-обменных реакций при фракционной кристаллизации минералов из расплавов, при осаждении минералов из растворов и других процессах (Геологический словарь, 1978). Осадочные породы (известняки, глины) характеризуются максимальным содержанием  $\delta^{18}\text{O}$ , наименьшее количество его содержится в изверженных породах. Метаморфические породы занимают промежуточное положение. В из-

верженных породах содержание  $\delta^{18}\text{O}$  закономерно возрастает от ультраосновных пород к основным и к кислым. Изотопный состав кислорода в ультраосновных и основных породах изменяется в узких пределах и практически одинаков с кислородом метеоритов. В кислых изверженных породах наблюдается относительно большой разброс изотопных отношений, что связано, по-видимому, с фракционированием изотопов кислорода в процессе дифференциации магмы, значительно более высоким содержанием кварца, а также низкотемпературными условиями его образования.

Различия в изотопном составе кислорода совместно кристаллизующихся пар кальцит – кварц используются в качестве геологического термометра. Данные по  $\text{O}^{18}/\text{O}^{16}$  в карбонатах осадочного происхождения позволяют определять температуры осадконакопления (Геологический словарь, 1978).

Определение температур древних морей и океанов по изотопному составу кислорода карбонатных скелетов и раковин морских животных предложено Юри (Urey, 1947) и основано на равновесном распределении изотопов кислорода между карбонатным ионом и водой, устанавливающимся в результате изотопно-обменной реакции:  $\text{H}_2\text{O}^{18} + \text{HCO}_3^{16} \leftrightarrow \text{H}_2\text{O}^{16} + \text{HCO}_3^{18}$ , константа равновесия которой зависит от температуры (Геологический словарь, 1978). Поэтому содержание  $\delta^{18}\text{O}$  в осаждающихся карбонатах зависит от температуры воды во время их отложения, и **чем ниже температура, тем больше  $\delta^{18}\text{O}$  содержится в карбонате кальция.**

Расчет показывает, что содержание  $\delta^{18}\text{O}$  в карбонатах кальция, отложившихся в равновесных с водой условиях, приблизительно на 2,5% выше, чем в воде.

Изотопная палеотермометрия может быть использована при соблюдении следующих условий: наличии изотопного равновесия между отложившимся карбонатом и водой; постоянстве во времени изотопного состава кислорода карбоната с момента его отложения; постоянстве во времени изотопного состава кислорода воды. Диффузия в твердом состоянии, доломитизация, растворе-

ние и переотложение карбонатов, а также метаморфизм изменяют изотопный состав кислорода и влияют на точность измерения температуры.

Пригодными для палеотермометрических определений являются серпулы, брахиоподы, моллюски и большинство фораминифер, накапливающих изотопы кислорода в равновесии с водой.

Непригодны для этих целей кораллы и иглокожие, кислород карбоната которых не находится в равновесии с кислородом воды из-за выделения кислорода одноклеточными организмами, живущими в их тканях. Карбонат скелетов животных, дышавших атмосферным кислородом, также не может быть использован для определения палеотемператур, вследствие отличного от воды изотопного состава воздушного кислорода. Метод применим для определения температур водных бассейнов от юрского периода до голоцена.

Палеотемпературные шкалы, основанные на изменении изотопного состава кислорода в кальците и арагоните (Маслов, 2005), приведены на рисунке 6.

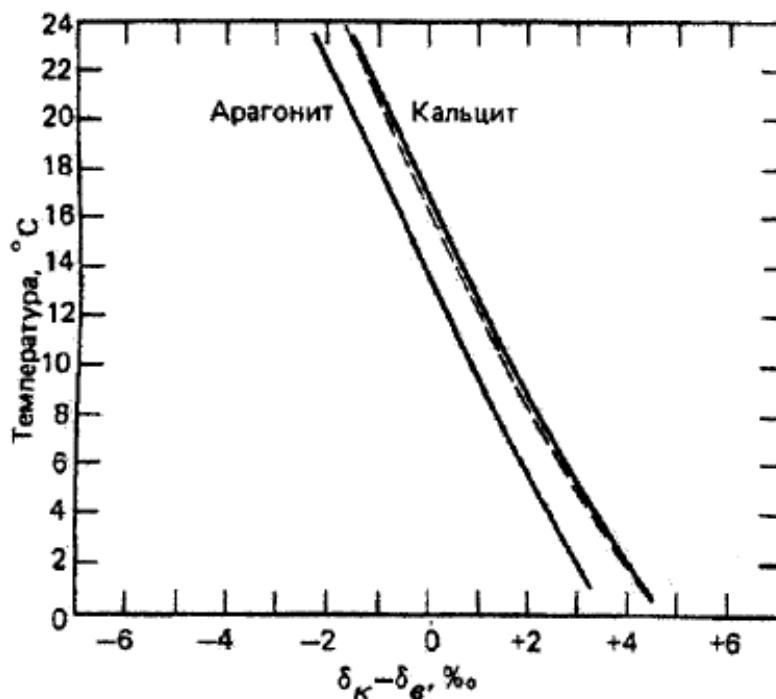


Рис. 6. Палеотемпературные шкалы по  $\delta^{18}\text{O}$  в кальците и арагоните (Маслов, 2005).

## Стабильные изотопы углерода

Углерод имеет два стабильных изотопа –  $^{12}\text{C}$  и  $^{13}\text{C}$ . Содержание этих изотопов в природном углероде равно соответственно 98,93 % и 1,07 %. Известны также 13 радиоактивных изотопов углерода (от  $^8\text{C}$  до  $^{22}\text{C}$ ), из которых один –  $^{14}\text{C}$  – встречается в природе (его содержание в атмосферном углероде около  $10^{-12}$ ). Углерод – лёгкий элемент, и его изотопы значительно различаются по массе, а значит и по физическим свойствам, поэтому во многих природных процессах происходит их разделение (фракционирование).

В природе разделение изотопов углерода интенсивно происходит при относительно низких температурах. Растения при фотосинтезе избирательно поглощают лёгкий изотоп углерода. Степень фракционирования зависит от биохимического механизма связывания углерода. Большинство растений интенсивно накапливают  $^{12}\text{C}$ , и относительное содержание этого изотопа в их составе на 15–25 ‰ выше, чем в атмосфере. В то же время злаковые растения, наиболее распространённые в степных ландшафтах, слабо обогащены  $^{12}\text{C}$  и отклоняются от состава атмосферы лишь на 3–8 ‰

Фракционирование изотопов углерода происходит при растворении  $\text{CO}_2$  в воде и его испарении, кристаллизации и т. п.

На изотопный состав углерода влияют те же факторы, что и на изотопный состав кислорода, но эффект влияния организмов (в первую очередь фитопланктона) значительно более сильный. В общем более отрицательные значения  $\delta^{13}\text{C}$  (до  $-25$  –  $-28$ ) совпадают с низкими температурами и большим количеством растворенного  $\text{CO}_2$ . Фитопланктон в основном потребляет более легкие изотопы и  $\delta^{13}\text{C}$  отражает в первую очередь изменение продуктивности.

В качестве стандарта при расчетах изотопного фракционирования углерода принят также стандарт PDB (следовательно, в морской воде  $\delta^{13}\text{C} = 0$ ); величина  $\delta^{13}\text{C}$  рассчитывается так же, как и для кислорода. Вариации изотопных отношений углерода в природных образованиях показаны на рисунке 7.



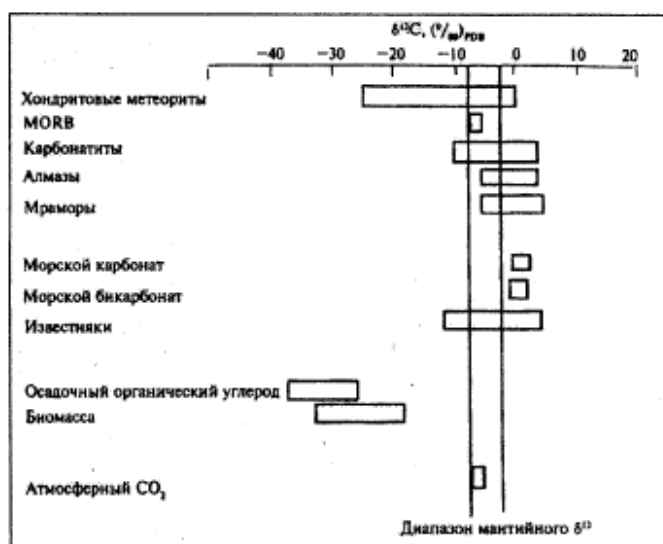


Рис. 7. Вариации  $\delta^{13}\text{C}$  в разных типах пород и вод (по Г.Роллинсону, заимствовано из Маслов, 2005)

Величина  $\delta^{13}\text{C}$  в метеоритах варьирует от  $-25$  до  $0$  ‰. Для пород мантийного происхождения (карбонаты, кимберлиты, алмазы) величина  $\delta^{13}\text{C}$  составляет от  $-3$  до  $-8$  ‰. В карбонатных породах морского генезиса вариации величины  $\delta^{13}\text{C}$  не превышают  $-2$  –  $+1$  ‰. Углерод органического происхождения обеднен изотопом  $^{13}\text{C}$  (следовательно, его можно рассматривать как «изотопно легкий»). Органическое вещество современных осадков характеризуется значениями  $\delta^{13}\text{C}$ , варьирующими от  $-10$  до  $-30$  ‰ (доминируют значения от  $-20$  до  $-27$  ‰).

Анализ изотопного состава углерода позволяет реконструировать обстановки накопления карбонатных образований (положительные величины  $\delta^{13}\text{C}$  указывают в общем случае на окислительные условия, отрицательные – на восстановительные). В совокупности с данными по изотопии кислорода изотопный состав углерода может быть использован для определения типа бассейна осадконакопления (морской, лагунный, пресноводный) (Маслов, 2005).

В последние годы установлено, что по использованию изотопного состава углерода карбонатных отложений можно судить о составе океанической воды и проводить на этой основе корреляцию карбонатных осадочных последователь-

ностей различных регионов (Маслов, 2005). Известно, что накопление карбонатных отложений в современных и древних морских бассейнах происходит за счет биогенного или прямого осаждения из морской воды.

Исследования современных осадков показали, что основные минералы карбонатных пород – низкомагнезиальный кальцит и доломит – являются продуктами трансформации первичных метастабильных фаз – высокомагнезиального кальцита, арагонита и протодоломита (Маслов, 2005).

Карбонатные породы достаточно легко подвергаются эпигенетическим преобразованиям (механическое и химическое уплотнение, цементация и децементация, частичная или полная перекристаллизация) под влиянием захороненных (элизионных) или метеорных флюидов. В связи с этим для оценки степени сохранности первичных изотопных систем кислорода, углерода и стронция в карбонатных породах используется ряд специальных геохимических параметров, таких, как Mn/Sr, Fe/Sr, и взаимосвязь величин  $\delta^{13}\text{C}$  и  $\delta^{18}\text{O}$  (изотопная система кислорода является весьма чутким индикатором эпигенетического преобразования карбонатных пород) (Маслов, 2005 со ссылкой на Подковырова, 2001).

# **ПРИМЕР ИЗУЧЕНИЯ РАЗРЕЗОВ ВЕРХНЕКАЗАНСКИХ ОТЛОЖЕНИЙ ВОСТОКА РУССКОЙ ПЛИТЫ С ПРИМЕНЕНИЕМ ГЕОХИМИИ ИЗОТОПОВ УГЛЕРОДА И КИСЛОРОДА**

В качестве примера изучения разрезов осадочных пород с применением геохимии стабильных изотопов рассмотрим результаты хемотратиграфических исследований верхнеказанских отложений востока Русской плиты, опубликованных В.Н. Кулешовым и К.М. Седаевой в 2009 г.

Стратотипический разрез у с. Печищи, по данным этих авторов, складывается, в основном, известняками и доломитами их переходными разностями с подчиненными прослоями терригенных отложений (алевропесчаников).

Среди карбонатных пород (рис. 8) в разрезе преобладают микритово-микробиальные известняки, доломиты, а также их переходные разности, образующие в разрезе пачки тонкого их переслаивания – «микроциклиты». Полидетритовые и оолитовые известняки встречаются крайне редко в виде маломощных прослоев (2–5, реже до 10–20 см).





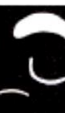





	Over $\frac{2}{3}$ lime mud matrix				Subequal spar and lime mud	Over $\frac{2}{3}$ spar cement		
Percent allochems	0-1	0-10	10-50	Over 50		Sorting poor	Sorting good	Rounded and abraded
Representative rock terms	Micrite and dismicrite	Fossiliferous micrite	Sparse biomicrite	Packed biomicrite	Poorly washed biosparite	Unsorted biosparite	Sorted biosparite	Rounded biosparite
								
Terminology	Micrite and dismicrite	Fossiliferous micrite	Biomicrite		Biosparite			
Terrigenous analogs	Claystone		Sandy claystone	Clayey or immature sandstone	Submature sandstone	Mature sandstone	Supermature sandstone	
	 Lime mud matrix		 Sparry calcite cement					

Рис. 8. Классификация известняков по текстурной зрелости (Folk)

В.Н. Кулешов и К.М. Седаева считают, что микритово-микробиальные известняки сформировались в полуизолированном мелководно–морском бассейне, в заливно–лагунных и прибрежно-лагунных обстановках, характеризующихся пассивным гидродинамическим режимом. Об этом косвенно свидетельствуют: 1) обилие микросгустков микробионтов, 2) высокая доломитистость разреза, 3) крайне редкое присутствие биокластов и оолитов, 4) наличие редких остатков копролитов и мелких ходов илоедов.

Доломиты, участвующие в строении более известковистых разностей микроциклитов, – средне- или сильно известковистые, содержат различные остатки микробионтов и иногда единичные целые раковины стеногалинных брахиопод и их иглы, а также шлам тонкостенных эвригалинных остракод и мельчайшие ходы илоедов.

Доломиты сформировались в полузамкнутом, периодически замкнутом мелководно-морском бассейне, в прибрежно-лагунной обстановке, возможно, в приливно-отливной зоне в условиях аридного климата, о чем косвенно свидетельствуют: 1) наличие тонкой слоистости, 2) редкое присутствие биогенных остатков, 3) наличие редких оолитов, микробиальных желвачков и копролитов, 4) наличие редких ходов илоедов, 5) отсутствие песчаного материала, 6) присутствие незначительного количества алевроито–глинистого материала (рассматриваемого авторами как внутрибассейновый материал).

Таким образом, авторами принимается, что верхнеказанские отложения у с.Печищи сформировались в обстановке полузамкнутого, периодически замкнутого мелководно-морского бассейна в условиях аридного климата, в обстановках супралиторали, в ее прибрежной части, и, возможно в приливно–отливной зоне.

Для выявления условий образования верхнеказанских карбонатов авторами проведено изучение закономерностей изменения изотопного состава. Исследованию подверглись валовые пробы карбонатов, представляющие собой физическую смесь разных карбонатных минералов (кальцит, доломит). Общеизвестно, что изотопный состав углерода первичных и диагенетических карбо-

натов обусловлен разными источниками растворенного биокарбоната в воде бассейна и в поровых водах осадка. Изотопный состав кислорода в них зависит от температуры и изотопного состава воды, в среде которых происходило карбонатобразование (рис. 9).

**Углерод.** Исследования предыдущих лет показали, что морские осадочные карбонаты верхней перми Палеотетиса (разрезы Югославии, Армении, Турции, Пакистана, Непала, Китая и др.) характеризуются высокими значениями  $\delta^{13}\text{C}$ , в интервале 4–7‰. Аналогичные величины характерны для нижнепермских отложений бассейнов Делавара (Техас, Нью-Мексико) и Свердруп (Канада), для верхнепермских отложений цехштейна Западной Европы и Гренландии.

Пермские карбонаты в целом обогащены тяжелым изотопом  $^{13}\text{C}$  и характеризуются более высокими значениями  $\delta^{13}\text{C}$  по сравнению со среднестатистическими нормальными морскими карбонатами (NSC), для которых  $\delta^{13}\text{C} = -2 \dots -2$ .

Высокие величины  $\delta^{13}\text{C}$  в целом характерны для карбонатов, образующихся в эвапоритовых бассейнах. Такой же тяжелый изотопный состав углерода обычно отмечается и в карбонатах мелководных фаций, в особенности супралиторали и себхи (доломиты эвапоритовых и рифовых фаций), и в отложениях карбонатных платформ. Так, наиболее распространенные величины  $\delta^{13}\text{C}$  в карбонатах близки к 3,5–5‰. Такие значения свойственны разным, в том числе и мелководным фациям Палеотетиса. Они могли быть образованы в изотопно-равновесных условиях с растворенной углекислотой водоема.

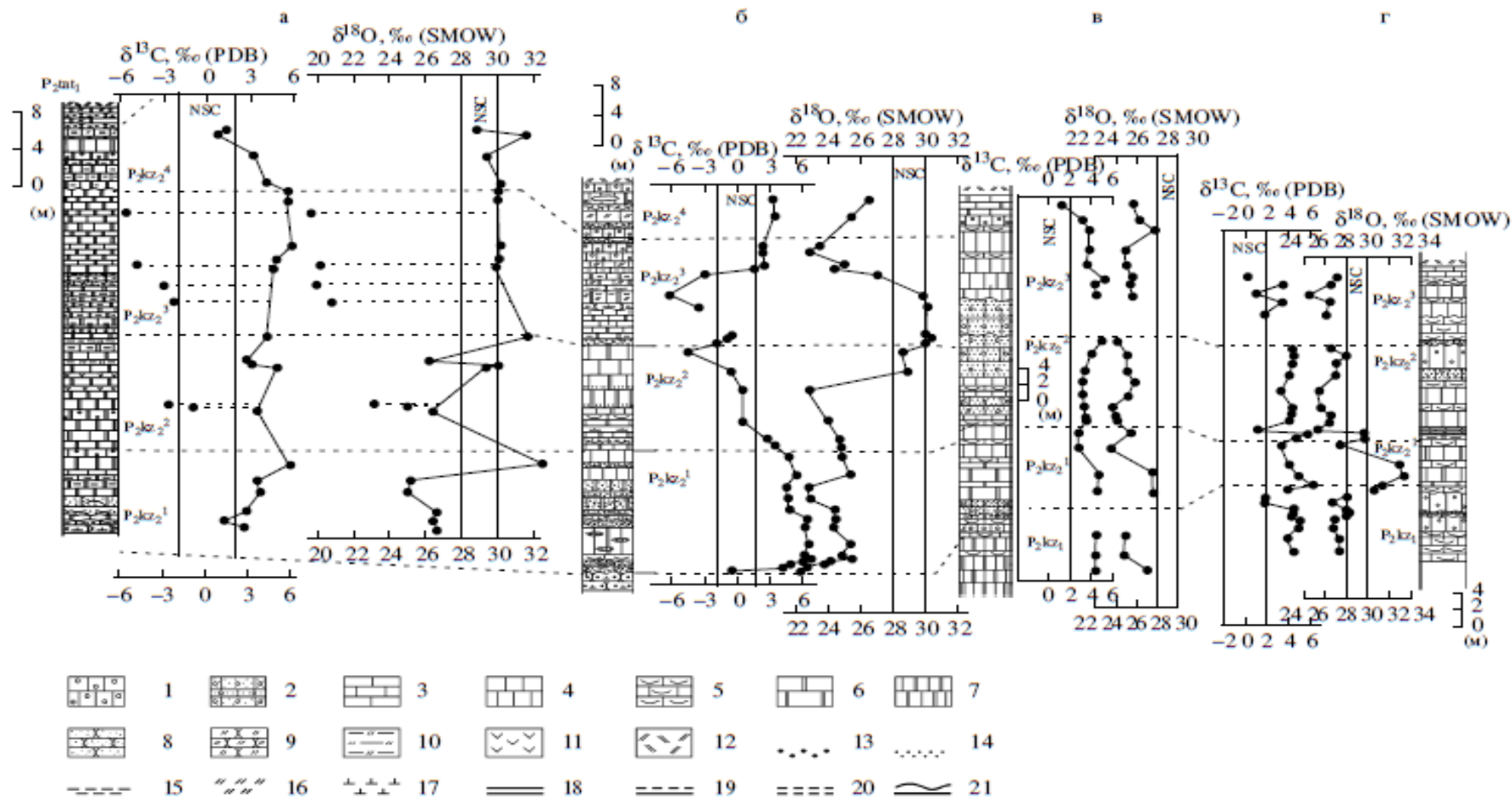


Рис. 9. Сопоставление величин  $\delta^{13}\text{C}$  и  $\delta^{18}\text{O}$  в разрезах: а – у с.Печищи; б – в Поповцевском карьере; в – Чимбулатском карьере; г – карьере Кремешки (Кулешов, Седаева. 2009).

Породы: 1 – массивные микритово–микробиальные известняки с копролитами, оолитами и биокластами; 2 – полидетритовые известняки; 3 – тонкоплитчатые известняки; 4 – массивные микритово–микробиальные известняки; 5 – полидетритовые плитчатые известняки; 6 – доломиты; 7 – доломит–известковые породы; 8 – песчаник с гравием; 9 – окремненный известняк; 10 – алвритовые глины; 11 – гипс; 12 – четвертичные отложения; 13–17 – примеси: 13 – гравия, 14 – песка, 15 – глины, 16 – окремнение, 17 – известковистость, 18 – горизонтальная слоистость; 19 – неотчетливо–горизонтальная слоистость; 20 – прерывисто–горизонтальная слоистость; 21 – полого–волнистая слоистость.

Наблюдаемые высокие значения изотопного состава углерода могут быть следствием высокой биопродуктивности водоема. В процессе жизнедеятельности организмы поглощают из окружающей среды растворенную углекислоту преимущественно с легким изотопным составом. В периоды стагнации, когда процессы окисления органического вещества незначительны, в гидросфере постепенно накапливается тяжелый изотоп  $^{13}\text{C}$ . Такие периоды характерны для низкого уровня моря в бассейнах, в т.ч. для периодов эвапоритизации. Для них характерны также и утяжеление изотопного состава кислорода воды.

Так, для цехштейна Германии и Польши установлено, что наиболее тяжелым изотопным составом характеризуются осадки прибрежных фаций, в особенности фации себхи (до 6–8‰), в то время как отдаленные от суши отложения – более низкими величинами  $\delta^{13}\text{C}$ .

Важное значение в геохимии изотопов углерода имеет изотопно-легкий углерод окисленного органического вещества. Основным его источником служат захороненные в осадке остатки организмов, растительный детрит и др. Значительная часть образующейся в зоне диагенеза изотопно-легкой углекислоты ( $\delta^{13}\text{C} = -30 \dots -20\text{‰}$ ) за счет окисления органического вещества в придонные воды и в зависимости от типа и размеров бассейна и интенсивности процессов окисления в той или иной степени обогащает растворенную углекислоту (и биокarbonат) водоема легким изотопом. Таким образом, образующиеся хемогенным или биогенным путем карбонаты будут обогащены легким изотопом кислорода. В этом случае растворенная углекислота водоема не находится в изотопном равновесии с углекислым газом атмосферы.

**Кислород.** Величины  $\delta^{18}\text{O}$  в карбонатах, выпадающих из водных растворов, обусловлены двумя факторами: температурой осаждения и исходным изотопным составом воды водоема.

В природных образованиях часто присутствует вторичный карбонат, образованный на разных этапах постседиментационного преобразования исходных осадков – в условиях раннего и позднего диагенеза и гипергенеза. Наличие

таких карбонатов приводит к искажению изотопных данных, т.к. вторичные карбонаты обычно характеризуются более легким изотопным составом как углерода, так и кислорода. Вторичные карбонаты фиксируются обычно в шлифах.

Величины  $\delta^{18}\text{O}$  в верхнеказанских отложениях варьируют в пределах 22,9–33,4‰. Если исключить наиболее низкие значения, характерные для вторичных карбонатов, то, как предполагают авторы,  $\delta^{18}\text{O}$  будет варьировать в пределах 22–24 до 32–34‰.

Наиболее высокие значения изотопного состава кислорода характерны для карбонатов эвапоритовых бассейнов. Определяющим фактором формирования изотопного состава кислорода карбонатов является изотопный состав кислорода рассолов. Установлено, что процессы испарения на ранних стадиях галогенеза приводят к обогащению тяжелыми изотопами остаточных растворов. По мере роста общей минерализации в распределении изотопов наблюдается инверсия, и остаточные рассолы обогащаются легкими изотопами.

В воде современных эвапоритовых бассейнов наблюдаются высокие величины изотопного состава кислорода. Например, для Кватар (Персидский залив) они составляют 4 ‰, для Сальт Флет (Западный Техас) – 9,8 ‰.

Однако карбонатам средней перми присущи в целом низкие значения  $\delta^{18}\text{O}$ , ниже значений, свойственных карбонатам нормально–морского происхождения (28–30 ‰). Одной из причин наблюдаемых значений  $\delta^{18}\text{O}$  являются высокие температуры карбонатообразования. Например, при температурах верхних слоев воды 30–35 °С с обычным изотопным составом, свойственным морской воде ( $\delta^{18}\text{O}=0$ ), величины  $\delta^{18}\text{O}$  в образующемся карбонате будут близки к 26–27 ‰. Если температуры будут достигать примерно 60 °С, изотопный состав кислорода образующихся карбонатов может быть близок к 22–24 ‰.

Одним из существенных факторов, приводящих к образованию изотопно–легких по кислороду карбонатов, может служить опреснение водоема за счет привноса метеорных вод в периоды гумидизации климата (семиаридный или гумидный климат).



Наиболее распространенным фактором, приводящим к облегчению изотопного состава карбонатных пород пермского возраста, является вторичная доломитизация в результате разгрузки метеорных грунтовых вод. Такие процессы отчетливо проявлены в отложениях многих пермских бассейнов: Свердруп в Канаде, Далаваре (Техас, Нью Мексико), Парадокс (Пенсильвания), в верхнепермских отложениях Западного Шпицбергена.

Высокие значения  $\delta^{13}\text{C}$  и  $\delta^{18}\text{O}$ , характерные для некоторых стратиграфических уровней верхней Казани, могут свидетельствовать об их образовании в разных мелководно–морских обстановках бассейна седиментации с высокой биопродуктивностью (преимущественно микробиальной природы) в условиях засушливого климата.

Экскурсы величин  $\delta^{13}\text{C}$  и  $\delta^{18}\text{O}$  согласуются с литологическими особенностями пород и изменениями в составе биоты вмещающего разреза.

Изотопный состав углерода и кислорода не может служить критерием при корреляции удаленных и близрасположенных разрезов пород мелководно–морских и прибрежно-континентальных карбонатных отложений средней перми Волго-Вятского региона.

## **Изотопия стронция**

Метод стронциевой изотопной хемотратиграфии для карбонатных пород опирается на изучение вековых вариаций изотопного состава Sr в воде палеоокеанов и весьма перспективен для корреляции и датирования древних морских осадков, определения степени замкнутости отдельных палеобассейнов и оценки глобальной геодинамической обстановки. Изотопный состав стронция при круговороте в гидросфере зависит от отношений  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  в породах, которые взаимодействуют с водой на поверхности Земли или вблизи нее. Стронций, переходящий в раствор, в ходе транспортировки перемешивается и изотопно гомогенизируется до своего поступления в океан или в замкнутые бассейны на конти-

нентах. Отсюда Sr вновь вступает в цикл породообразования главным образом путем соосаждения с карбонатом кальция. Таким образом, осадочные карбонаты и эвапориты во всех регионах мира сохранили память об изменении изотопного состава Sr в океанах и на континентах в протерозое и фанерозое (Veizer, et al., 1999).

**Sr в океанах в фанерозойское время.** Изотопный состав стронция в океанах, по-видимому, повсюду одинаков и характеризуется средним отношением  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$   $0,70906 \pm 0,00003$ , вычисленным по сотням анализов, выполненных разными исследователями и приведенных к значению 0,70800 для отношения  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  в так называемом «изотопном стандарте  $\text{SrCO}_3$  Эймер и Аменд». Это значение несколько уточнено другими исследователями.

Отношение  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  в морской воде контролируется смешением из следующих источников: 1) молодые вулканические породы, 2) древние сиалические породы континентальной коры и 3) морские карбонатные породы фанерозойского возраста. Таким образом, отношение  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  в морской воде является косвенным индикатором типа пород, которые подвергались химическому выветриванию на поверхности континентов и в океанических бассейнах. Эти соображения позволяют предполагать, что отношение  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  в океанах в ходе геологического времени варьировало в ответ на изменения характера пород, подвергавшихся химическому выветриванию.

Предполагается, что отношения  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  в морских карбонатах идентичны этим отношениям в морской воде во время отложения при условии, что они не были изменены в ходе диагенеза, доломитизации, регионального метаморфизма или в процессе селективного растворения карбонатных минералов в лаборатории при выделении стронция.

Вариации отношений  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  в океанах в фанерозойское время представлены в виде кривой (рис. 10) (Veizer et al., 1999).

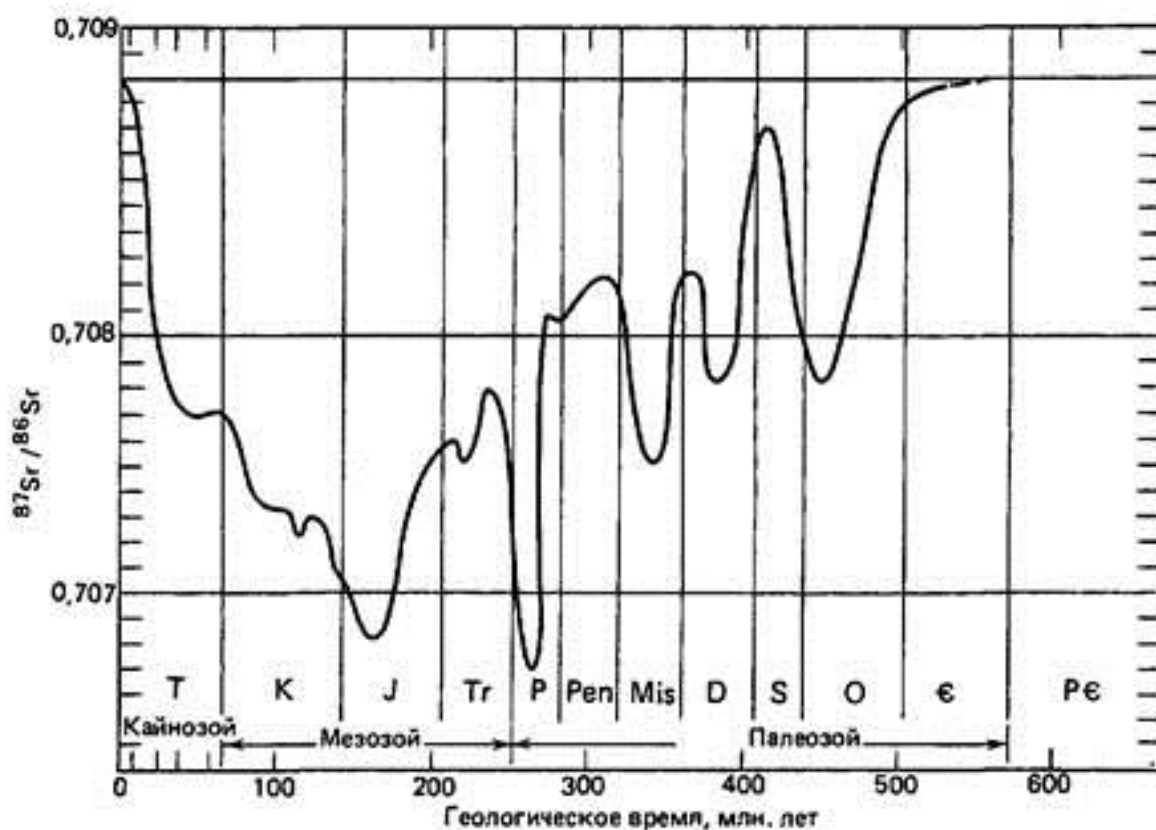


Рис. 10. Изменение отношения  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  в морских карбонатах в фанерозойское время (по данным Veizer et al., 1999).

Данная кривая подтверждена исследованиями большого числа авторов. В некоторых морских карбонатах значения отношения  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  незначительно отклонены от данной кривой по различным причинам: 1) изменение  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  в ходе диагенеза или регионального метаморфизма низкой ступени. Это может приводить к увеличению отношения  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  в карбонатных минералах, если источниками детритовых силикатных минералов в породе являются древние кратоны, либо к понижению этого отношения, если в породе присутствует молодой вулканический обломочный материал; 2) неточная оценка возраста, особенно в тех интервалах времени, где отношение изменилось быстро; 3) кратковременные вариации океанических отношений  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  малой амплитуды, выявление которых возможно только при более детальном биостратиграфическом датировании и более плотном отборе образцов по непрерывным стратиграфи-

ческим разрезам; 4) реальные различия между отношениями  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  в морских карбонатах, отложившихся близко от берега и в открытом океане, вызванные локальным привнесением Sr с древних кратонов или молодых вулканических областей в результате дренажа поверхности континентов.

Полученные изотопные данные свидетельствуют о том, что Sr в океанах на протяжении фанерозойского времени был изотопно гомогенным. Этот вывод основан на сравнении отношений  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  в морских карбонатах одного и того же возраста, отобранных в различных районах мира, и на изучении современной морской воды. Причины изотопной гомогенности Sr в океанах таковы: 1) длительное время его пребывания (около 5 млн. лет) по сравнению со временем перемешивания океанов (около 1 тыс. лет); 2) высокая концентрация в океанах (7,7 мкг/г) по сравнению со средней речной водой (0,068 мкг/мл).

Изотопная гомогенность Sr в океанах может дать нам возможность использовать наблюдаемое зависящее от времени изменение отношения  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  для датирования морских карбонатных пород. Фор (1989) пришел к выводу, что ее применимость для датирования фанерозойских пород ограничивается частыми флуктуациями отношения  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  на протяжении этой эры. Однако этот метод может быть пригодным для датирования морских карбонатных пород в возрастном интервале от средней юры до плейстоцена вследствие почти монотонного возрастания отношения  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  в течение этого интервала времени.

Систематические вариации отношения  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  в океанах, начиная с кембрия, показывают, что перечисленные выше три основных источника Sr в разное время вносили различный вклад в общее количество Sr, поступающее в океаны. В палеозое отношение  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  в океанах неоднократно колебалось от высокого значения около 0,7091 в позднем кембрии до примерно 0,7068 в поздней перми. После начального возрастания примерно до 0,7077 в среднем триасе отношение вновь упало до 0,7068 в средней и поздней юре и затем увеличивалось в течение мелового и третичного периодов лишь с несколькими незначительными флуктуациями в среднемеловое и раннетретичное время.

Хотя изотопная геохимия Sr в океанах в настоящее время изучена довольно хорошо, причины любых конкретных флуктуации отношения  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  остаются в значительной степени необъясненными. Армстронг предположил, что отношение  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  в морской воде могло увеличиваться во время периодов континентального оледенения, которое ускоряет эрозию гранитогнейсов, обнаженных на древних докембрийских щитах. Клауэр показал, что отношение  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  в океанах увеличивалось после периодов горообразования на континентах, предположительно вследствие усиливавшейся эрозии, следовавшей за подъемом. Уменьшение отношения  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  в течение мезозойской эры связывается с увеличением скорости рифтинга и вулканической активности в Атлантике и рифтообразованием в Гондване и Пангее.

## ПРИМЕНЕНИЕ ХЕМОСТРАТИГРАФИИ ДЛЯ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ ГЛОБАЛЬНОЙ КОРРЕЛЯЦИИ

Хемотратиграфический метод все активнее применяется для решения задач глобальной корреляции. Так, А.С. Алексеев (2013) выделяет новый тип глобального стратотипа границы (ТГСГ) – «хемотратиграфический», который включает рубежи ярусов, зафиксированные по аномалиям в изотопном составе кислорода и углерода биогенных карбонатов ( $\delta^{18}\text{O}$  и  $\delta^{13}\text{C}$ ). Таких ТГСГ пока три, все они установлены в кайнозое: это нижние границы серравальского, ипрского (по негативной аномалии  $\delta^{13}\text{C}$  в подошве слоя сапропелита, вызванной выделением громадного количества метана из газогидратов) и зеландского.

Особый – комплексный статус имеет ярусная граница дания. Основание датского яруса, или граница мезозоя и кайнозоя, зафиксирована в Тунисе (разрез Эль-Кеф) (рис. 11А) по иридиевой аномалии в подошве пограничного глинистого горизонта, имеющего импактную природу. Эту границу можно также считать импактной и биостратиграфической.

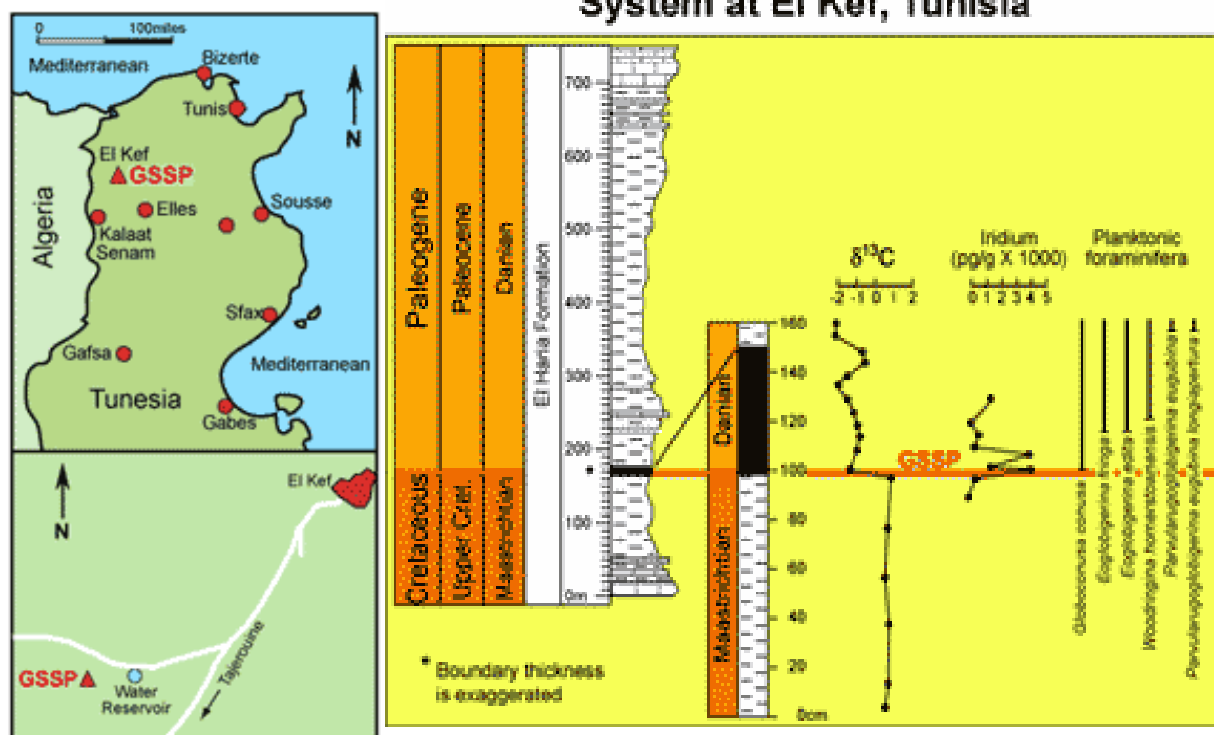
Нижняя граница дания и кайнозойской системы проведена в красноватом глинистом слое, в основании 50-см прослоя темных пограничных глин (рис. 11Б).

В пограничном 50-см слое темных глин выявлены аномальные концентрации иридия (рис. 11Б). Установлено, что на рубеже маастрихта–дания вымирают большинство сообществ планктонных фораминифер. В датских слоях обнаружены новые комплексы фораминифер.

В первых сантиметрах выше границы установлено первое появление (FAD) вида планктонных фораминифер *Globoconus conusa*.

На границе маастрихта–дания обнаружена отрицательная аномалия изотопа  $\delta^{13}\text{C}$ .

## Base of the Danian Stage of the Paleogene System at El Kef, Tunisia



А)

Б)

Рис. 11. Точки глобального стратотипа границы датского яруса в Тунисе: А) местоположение; Б) Строение маастрихт–датского разреза у г.Эль-Кеф и маркеры границы.

По данным А.В.Колтыпина (2009), пограничные мел–палеогеновые отложения с повышенным содержанием иридия впервые были установлены Л. Альваресом в разрезе недалеко от итальянского г. Губбио (Alvarez et al., 1980), где они представлены сантиметровым слоем известкового монтмориллонитового пелита с примесью пирокластического материала, разделяющим две различные формации известняков. В дальнейшем они были отслежены в более чем 150 разрезах всего мира (Дании, Испании, Тунисе, США, Канаде, Новой Зеландии, Туркмении).

В пограничных морских отложениях мела и палеогена также отмечается резкий спад значений  $\delta^{13}\text{C}$  (на фоне высоких значений  $\delta^{13}\text{C}$  в верхнемеловых органических карбонатах), что служит доказательством сокращения накопле-

ния органического углерода в это время в связи с заметным ослаблением или прекращением фотосинтеза.

Учеными геологического факультета МГУ под руководством А.Б. Вейнмара отмечены такие важные особенности пограничных мел–палеогеновых отложений, как космические соотношения в них сидерофильных элементов, присутствие ударно-метаморфизованного кварца и полевого шпата, стишовита, а также стекол ударного плавления (тектитов). Все это служит дополнительным доказательством того, что они образовались в результате столкновения с Землей крупного астероида.

### **Библиографический список**

Алексеев А.С. Современное состояние Международной стратиграфической шкалы: положительные и отрицательные последствия для Общей стратиграфической шкалы России // Общая стратиграфическая шкала России: состояние и перспективы обустройства. Всеросс. Конф. Москва, 23–25 мая 2013 г. Сборник Статей / М.А.Федонкин (отв. ред.). Москва: ГИН РАН, 2013. С. 9–13.

Галимов Э.М. Геохимия стабильных изотопов углерода. М.: Изд-во «Недра», 1968. 226 с.

Геологический словарь: в 2-х томах. М.: Недра. Под редакцией К.Н. Паффенгольца и др. 1978.

Зорина С.О. Методы стратиграфических исследований. (Материалы к лекциям. Практические задания) / С.О. Зорина. Казань: Казан. ун-т, 2015. 40 с. URL: [http://dspace.kpfu.ru/xmlui/bitstream/handle/net/20347/03\\_18\\_001100.pdf](http://dspace.kpfu.ru/xmlui/bitstream/handle/net/20347/03_18_001100.pdf)

Зорина С.О., Афанасьева Н.И. Вещественный состав и условия образования верхнемеловых и палеоценовых отложений разреза «Белогродня» (Саратовская область) // Ученые Записки Казанского государственного ун-та. 2009. Сер. Естественные науки. Т. 151. Кн. 1. С. 218–234.



Кулешов В.Н., Седаева К.М. Геохимия изотопов ( $\delta^{13}\text{C}$ ,  $\delta^{18}\text{O}$ ) и условия образования верхнеказанских карбонатных отложений Волго-Вятского междуречья. Литология и полезные ископаемые. 2009. № 5. С. 508–526.

Маслов А.В. Осадочные породы: методы изучения и интерпретации полученных данных. Учебное пособие. Екатеринбург, 2005. 289 с.

Овчинников Л.Н. Прикладная геохимия. М.: Недра. 1990. 248 с.

Тейс Р.В., Найдин Д.П. Палеотермометрия и изотопный состав кислорода органических карбонатов. М.: Наука, 1973. 255 с.

Фор Г. Основы изотопной геологии. М: Недра. 1989 г.

Veizer J., et al. (1999)  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ,  $\delta^{18}\text{O}$  and  $\delta^{13}\text{C}$  evolution of Phanerozoic seawater // Chemical Geology. V.161. P.59–88.

## ЧАСТЬ 2. ПРАКТИЧЕСКИЕ ЗАДАНИЯ

**Задание 1.** Составить реферат и сделать доклад на семинаре

### Темы рефератов

- История открытия радиоактивности (с презентацией доклада)
- Распад радиоактивных элементов. Формула скорости распада. Значение для определения абсолютного возраста
- Геохимические исследования осадочных разрезов: значение для расчленения и корреляции
- Методика отбора и обработки проб для изотопных исследований осадочных разрезов
- Геохимия стабильных изотопов серы. Значение для стратиграфии.
- Геохимия изотопов ( $\delta^{13}\text{C}$ ,  $\delta^{18}\text{O}$ ) при изучении верхнепермских осадочных разрезов востока Русской плиты: достоинства и недостатки результатов
- Хемостратиграфическое изучение осадочных разрезов с применением геохимии изотопов стронция

### Задания 2–5.

Дана таблица элементного состава 30 проб, отобранных по разрезу верхнемеловых–палеоценовых пород Белогородня.

- 1) Вычислить кларки концентрации элементов в каждой пробе по типам пород, используя таблицу 9 из работы Овчинников, 1990;
- 2) Составить отдельную таблицу с полученными кларками концентраций элементов. Вычислить средние кларки концентрации по каждому из трех литостратонов;
- 3) в программе MS EXCELL построить диаграммы вариаций кларков концентраций для каждого элемента;
- 4) выделить интервалы повышенной концентрации элементов по одному или группе элементов;

5) дать письменный анализ геохимического поведения элементов по разрезу.

### **Задания 6–9.**

Найти в стратиграфической литературе или скачать из доступных интернет источников опубликованную статью о хемотратиграфических исследованиях осадочного разреза (разрезов), выполненных с использованием геохимии стабильных изотопов кислорода, углерода и/или стронция.

- 1) Дать общий анализ публикации;
- 2) Привести геологическое строение разреза;
- 3) Кратко привести методику исследований;
- 4) Дать обзор результатов изотопных исследований;
- 5) Значение полученных результатов для стратиграфии и/или палеогеографических реконструкций

### **Вопросы для подготовки к контрольной работе**

- Основные методы исследования элементного состава пород
- Обработка результатов элементного состава
- Пример геохимического изучения разреза осадочных пород
- Геохимия стабильных изотопов кислорода
- Геохимия стабильных изотопов углерода
- Геохимия изотопов стронция
- Пример изотопного изучения осадочных разрезов

## Вопросы к зачету

1. Определение, методы и значение хемотратиграфии
2. Атомно–эмиссионный анализ: физическая сущность метода, преимущества, недостатки, значение для стратиграфии
3. ИСП–масс-спектрометрия: физическая сущность метода, преимущества, недостатки, значение для стратиграфии
4. Обработка результатов элементного состава
5. Пример геохимического изучения разреза осадочных пород
6. Основные положения изотопной стратиграфии
7. Геохимия стабильных изотопов кислорода, значение для стратиграфии
8. Геохимия стабильных изотопов углерода, значение для стратиграфии
9. Геохимия изотопов стронция, значение для стратиграфии
10. Геохимия стабильных изотопов серы, значение для стратиграфии
11. Пример изотопного изучения осадочных разрезов
12. Применение хемотратиграфии для решения задач глобальной корреляции