

В. А. ГРИНЕНКО, А. А. МИГДИСОВ, Н. В. БАРСКАЯ

ИЗОТОПЫ СЕРЫ В ОСАДОЧНОМ ЧЕХЛЕ РУССКОЙ ПЛАТФОРМЫ

(Представлено академиком А. П. Виноградовым 27 III 1972)

В литературе есть многочисленные данные по изотопному составу сульфатной серы древних эвапоритов (^{1, 2}). В то же время сведения об изотопном составе пиритной серы осадочных пород отрывочны и основываются главным образом на анализах конкреционных сульфидов. В связи с этим трудно представить себе зависимость изотопного состава разных форм серы от условий формирования осадков, оценить масштабы дисперсии разных осадочных пород по изотопному составу их серы и судить о среднем значении величины δS^{34} , которая, кстати сказать, варьирует, по данным разных авторов, от +3 до +15 ÷ +20‰ (^{3, 4}).

В настоящем сообщении приводятся данные о среднем изотопном составе серы в глинистых и карбонатных породах различных генетических типов на Русской платформе и сделана попытка оценить средний изотопный состав серы всего осадочного чехла этого крупного региона.

С целью получения наиболее достоверных оценок анализировались не отдельные образцы пород, а сложносмешанные пробы (⁵), отражающие средневзвешенный состав пород осадочной толщи, сформированных в определенных климатических и фациальных условиях. Результаты анализов приведены в табл. 1.

Таблица 1

Средний изотопный состав различных форм серы в основных фациальных комплексах фанерозойских осадочных пород Русской платформы

Климатические и фациальные условия седиментации	Глины						Карбонаты				
	Число проб	Число обр.	δS^{34} , ‰				Число проб	Число обр.	δS^{34} , ‰		
			S _{сульф}	S _{пир}	S _{орг}	S _{общ}			S _{сульф}	S _{пир}	S _{общ}
Гумидные											
Континентальные	140	1239	-12,0	-7,0	-2,8	-8,0	—	—	—	—	—
Прибрежно-морские	240	2574	-12,8	-15,5	—	-16,4	52	432	+1,8	-16,0	-9,3
Пелагические	64	928	-21,3	-21,6	+3,7	-20,3	16	717	+3,8	-10,8	-8,8
Среднее	444	4741	-13,6	-15,6	+1,0	-16,3	68	1149	-2,6	-14,9	-9,1
Аридные											
Континентальные	46	1173	+10,3	-8,1	—	+8,1	11	1120	+12,9	-7,3	+0,7
Засолоненные лагуны	48	931	+20,0	-7,5	—	+9,9	43	1908	+19,1	-11,5	+17,1
Прибрежно-морские	65	1226	+1,4	-10,0	+2,3	-6,8	83	2879	+17,4	-13,8	+3,4
Пелагические	13	923	+7,2	-15,4	—	-9,4	79	4149	+20,2	-16,3	+15,0
Среднее	172	4253	+7,8	-10,6	+2,3	-1,7	216	10 056	+18,4	-14,0	+13,1

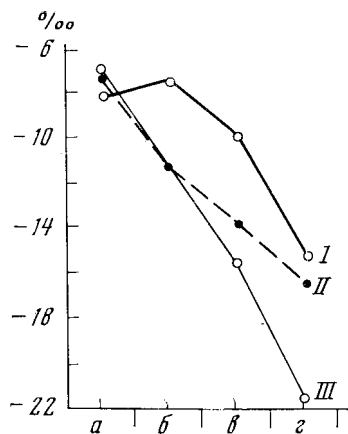


Рис. 1

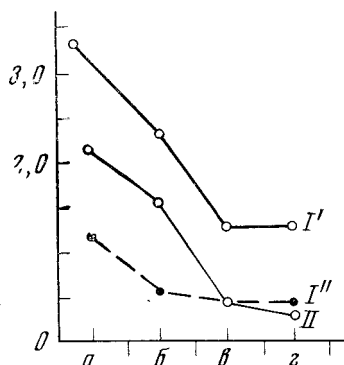


Рис. 2

Рис. 1. Изменение изотопного состава пиритной серы на фаціальном профиле гумидных и аридных бассейнов. I — глины аридные, II — карбонаты, III — глины гумидные. Климатические и фаціальные условия седиментации: а — континентальные, б — лагунные, в — прибрежно-морские, г — пелагические

Рис. 2. Изменение отношений $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO}$ (I) и $\text{S}_{\text{сульф}}/\text{S}_{\text{пир}}$ (II) на фаціальном профиле гумидных и аридных бассейнов. I', II — глины, I'' — карбонаты. а — г — то же, что на рис. 1

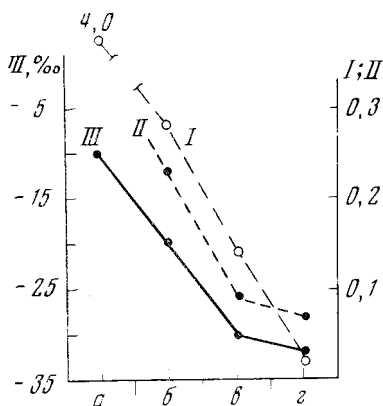


Рис. 3

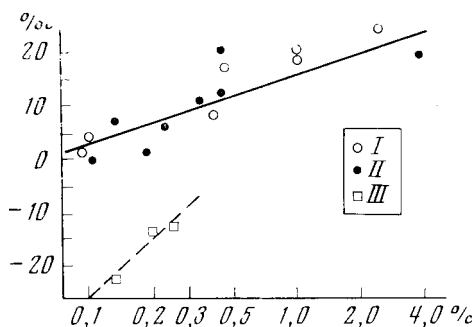


Рис. 4

Рис. 3. Изменение изотопного состава пиритной серы и отношений $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ (I) и $\text{S}_{\text{сульф}}/\text{S}_{\text{пир}}$ (II) (по данным (7-10)) на фаціальном профиле современного бассейна (Черное море). III — $\delta\text{S}_{\text{пир}}^{34}$. а — речная взвесь, илы рек, озер; б — прибрежные илы окислительной зоны; в — прибрежно-морские илы восстановительной зоны; г — пелагические илы восстановительной зоны

Рис. 4. Соотношение изотопного состава сульфатной серы и ее содержания в глинах и карбонатах Русской платформы. I — карбонаты, II — глины аридные; III — глины гумидные

Рассматривая изменение изотопного состава пиритной серы, можно видеть (рис. 1), что при переходе от континентальных условий к отложениям центральных частей бассейнов, расположенных как в аридной, так и в гумидной климатических зонах, и независимо от литологического типа формирующихся осадков неизменно наблюдается закономерное увеличение содержания легкого изотопа серы. Столь четко выраженная закономерность должна, по-видимому, говорить об усилении процессов изотопного фракционирования при бактериальной сульфатредукции по мере смены физико-химических условий седиментации и раннего диагенеза от континента к центру бассейнов.

Действительно, увеличение роли S^{32} в пиритах глин и карбонатов на фаціальном профиле гумидных и аридных бассейнов происходит параллельно уменьшению отношений $S_{\text{сульф}}/S_{\text{пир}}$ и Fe_2O_3/FeO , т.е. коррелирует с ростом восстановленности осадков (рис. 2). На профиле современных внутриматериковых водоемов восстановленность осадков растет к центру бассейна (⁶). Граница восстановленной зоны, находясь глубоко в осадке в континентальных отложениях, практически выходит на самую поверхность в центральных частях моря. На примере осадков Черного моря (⁷) было показано, что степень фракционирования изотопов серы зависит в значительной мере именно от мощности окисленного слоя, поскольку с этим фактором связано количество сульфатов, поступающих в сферу действия сульфатредуцирующих бактерий. Важно отметить, что, рассматривая данные по Черному морю (⁷⁻⁹), а также по осадкам и взвесям южных рек (¹⁰), мы получили картину (рис. 3), совершенно аналогичную изменениям на фаціальном профиле изотопного состава сульфидной серы, отношений $S_{\text{сульф}}/S_{\text{пир}}$ и Fe^{3+}/Fe^{2+} в древних отложениях Русской платформы. Сопоставление этих данных позволяет сделать заключение, что основные закономерности в формировании изотопного состава восстановленных форм серы в фанерозое были близкими к тем, которые отмечаются в современных бассейнах.

Изотопный состав сульфатной серы указывает на его зависимость не только от климатических и фаціальных условий, но и от литологического типа пород. В терригенных породах гумидной зоны сульфаты характеризуются практически тем же изотопным составом, что и пирит, что свидетельствует об их образовании в результате вторичного окисления сульфидов. В карбонатных породах гумидных областей сульфатная сера уже отличается от серы пиритов большим содержанием изотопа S^{31} . Это говорит о добавке сульфата морской воды к продуктам окисления сульфидов. В связи с этим можно напомнить, что в современных карбонатных илах отмечалось биогенное накопление сульфата морской воды в раковинах фораминифер (¹¹).

В терригенных породах аридных зон сульфат, осажденный из морской воды, играет еще более заметную роль. Максимальное же влияние морского сульфата, извлекаемого в осадок, проявляется в аридных карбонатах. При этом изотопный состав сульфата существенным образом зависит от фаціальной природы осадка и, в конечном счете, от степени засоления бассейна, о чем можно судить по увеличению концентрации в осадке компонентов, характерных для морской воды (Mg , Cl , SO_4^{2-} и т. д.). Именно поэтому изменение изотопного состава сульфатной серы коррелирует в аридных породах с концентрациями в них сульфата (рис. 4).

Органическая сера фанерозойских пород Русской платформы содержит больше изотопа S^{32} , чем морские сульфаты, но все же не столько, сколько сера пирита. Согласно исследованиям ряда авторов (¹², ¹³), сера растений и животных близка по изотопному составу к сульфату вод, в которых они обитают, отличаясь небольшим обогащением изотопом S^{32} . В то же время органическая сера современных илов отличается от пиритной несколько большим содержанием S^{34} (⁶, ¹²). Не исключено поэтому, что в формировании изотопного состава органической серы фанерозойских пород, как и в осадках современных, определенную роль играла сера остаточного органического вещества. В пользу этого предположения говорит намечающаяся тенденция к утяжелению изотопного состава $S_{\text{орг}}$, как бы повторяющаяся изменение сульфатов вод от более легких на континентах к более тяжелым в нормальной морской воде. Однако возможно, что утяжеление изотопного состава $S_{\text{орг}}$ обусловлено и другим — различной динамикой образования продуктов свободного сероводорода.

Данные по среднему изотопному составу различных генетических типов глинистых и карбонатных пород Русской платформы (табл. 1), с учетом анализов рифейско-вендских глинистых толщ, разновозрастных сульф-

Таблица 2

Баланс изотопного состава серы в осадочном чехле Русской платформы*

Показатель	Пески и алевриты	Глины	Карбонаты	Эвапориты	Эффузивы	Осад. чехол Русской пл.
Масса пород, 10^{18} г	6490	7683	8218	1296	153	23840
Масса $S_{\text{пир}}$, 10^{18} г	13,0	31,5	17,2	—	0,2	61,9
$\delta S^{34}_{\text{пир}}$, ‰	-6,0	-12,7	-14,3	—	?	-11,7
Масса $S_{\text{сульф}}$, 10^{18} г	14,9	18,4	87,9	136,5	—	257,7
$\delta S^{34}_{\text{сульф}}$, ‰	+5,9	-0,8	+18,5	+13,1	—	+13,5
Масса $S_{\text{общ}}$, 10^{18} г	27,9	49,9	105,1	136,5	0,2	319,6
$\delta S^{34}_{\text{общ}}$, ‰	+0,4	-8,3	+13,0	+13,1	?	+8,5

* Данные по массам пород Русской платформы и содержаниям сульфатной и пиритной серы в них заимствованы из работ (14, 19).

фатов (паши и литературные данные) и анализов сложномешанной пробы песчано-алевритовых толщ региона позволили рассмотреть баланс изотопов и средний изотопный состав серы всего осадочного чехла Русской платформы. Результаты представлены в табл. 2. Они позволяют сделать вывод о существенном различии по изотопному составу серы пород разного типа и о значительном обогащении всей осадочной толщи платформы тяжелым изотопом S^{34} ($\delta S^{34} = +8,5\text{‰}$). В значительной мере это определяется широким развитием эвапоритовых толщ и рассеянных сульфатов в платформенных образованиях. Поэтому эти данные следует рассматривать как характеристику осадочного чехла только платформенного типа.

Институт геохимии и аналитической химии
им. В. И. Вернадского
Академии наук СССР
Москва

Поступило
19 III 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Г. Тод, Я. Монстер, Сборн. Химия земной коры, «Наука», 2, 1964, стр. 589.
² W. T. Holser, I. R. Kaplan, Chem. Geol., 1, 93 (1960). ³ W. U. Anlt, J. L. Kulp, Geochim. et cosmochim. acta, 16, 201 (1959). ⁴ Н. А. Еременко, Р. Г. Панкина, Геохимия, № 1, 81 (1971). ⁵ А. Б. Ронов, А. А. Мигдисов, В. Е. Ханн, Литол. и полезн. ископ., № 1, 3 (1971). ⁶ Н. М. Страхов, Основы теории литогенеза, «Наука», 2, 1960. ⁷ А. П. Виноградов, В. А. Грипенко, В. И. Устинов, Геохимия, № 10, 851 (1960). ⁸ Н. М. Страхов, В сборн. Современные осадки морей и океанов, Изд. АН СССР, 1961. ⁹ И. И. Волков, Э. А. Остроумов, В сборн. Современные осадки морей и океанов, Изд. АН СССР, 1961. ¹⁰ А. Л. Рабинович, Автореф. кандидатской диссертации, Новочеркасск, 1971. ¹¹ Э. А. Остроумов, И. И. Волков, Тр. инст. Океанологии, 83, 67 (1967). ¹² I. R. Kaplan, K. E. Emery, S. C. Rittenberg, Geochim. et cosmochim. acta, 27, № 4, 297 (1963). ¹³ В. Л. Мехтиева, Р. Г. Панкина, Геохимия, № 6, 739 (1968). ¹⁴ А. Б. Ронов, А. А. Мигдисов, Н. В. Барская, Литол. и полезн. ископ., № 6, 3 (1969). ¹⁵ А. Б. Ронов, А. А. Мигдисов, Геохимия, № 4, 403 (1970).