

Е. И. ДОНЦОВА, З. В. ТИМОФЕЕВА, Л. Д. КУЗНЕЦОВА

**ФРАКЦИОНИРОВАНИЕ ИЗОТОПОВ КИСЛОРОДА
В ПРОЦЕССАХ ОБРАЗОВАНИЯ СИДЕРИТОВ**

(Представлено академиком А. П. Виноградовым 15 VIII 1973)

Сидеритообразование широко проявлялось в геологической истории Земли, начиная с протерозоя до современности, как при литогенезе осадочных пород (диагенетическое сидеритообразование), так и при гидротермально-метасоматических процессах. Задачей исследования явилось сравнительное изучение распределения изотопов кислорода в осадочных сидеритах разного возраста и разного генезиса с целью выявления геохимических особенностей диагенетического сидеритообразования.

Исследован изотопный состав кислорода сидеритов из терригенных комплексов палеобассейнов, охватывающих фациальные обстановки мелкоморья, солопатоводных бассейнов, лагунно-заливно-дельтового побережья и пресноводных бассейнов, рифея Урала, Енисейского Кряжа и Адданского щита; кембрия Присаянья; карбона Донбасса и Караганды; перми Кузбасса; юры Кавказа; мела Забайкалья и Карпат. Для сравнения были исследованы также образцы сидеритов гидротермально-метасоматического происхождения из месторождений: Бакальского (протерозой, Южный Урал), Чипровцев (кембрий, Болгария), Руда Банья (триас, Венгрия), Березовского (мел, Забайкалье).

Определения изотопного состава кислорода сидеритов проводились с точностью $\pm 0,2\%$. Данные представлены в виде средних из трех параллельных определений значений δO^{18} (‰ относительно стандарта кислорода средней воды океана (SMOW)).

Для морских осадочно-диагенетических сидеритов, аналогично известнякам Русской платформы (1), намечается тенденция обеднения тяжелым изотопом кислорода сидеритов из более древних отложений: для юры $\delta O^{18}_{cp} = +26,3$, триаса $+25,2$, карбона $+25,1$, рифея $+24,3\%$. Но этот возрастной эффект настолько мало выражен в наших образцах, что при рассмотрении результатов мы полагаем, что ведущим в процессе формирования изотопного состава кислорода осадочно-диагенетических сидеритов является фациально-геохимический критерий. Фильтрационный эффект, могущий иметь место в процессе диагенетической метаморфизации иловой воды и уплотнения осадков, по мнению Дегенса и Чиленгара (2), существенно не влияет на соотношение изотопов кислорода.

Изученные осадочно-диагенетические сидериты характеризуются широким диапазоном вариаций δO^{18} от $+11$ до $+28\%$. Наблюдается четкое различие в изотопном составе кислорода двух генетических групп сидеритов — морских и пресноводных осадочно-диагенетических. Как видно на рис. 1, величины δO^{18} для морских сидеритов, от $+21$ до $+28\%$, охватывают область значений, характерных для наиболее легких морских седиментационных карбонатных пород и согласуются с имеющимися в литературе единичными определениями δO^{18} в сидеритах, приведенными Ховсом (3) и Худгсопом (4). Пресноводные сидериты близкого возрастного диапазона содержат, сравнительно с морскими, существенно более легкий кислород, от $+11$ до $+19\%$, отвечая, в соответствии с определениями Фрица и др. (5), области значений, характерной для наиболее тяжелых пресновод-

ных биогенно-хемогенных осадочных карбонатов. В области промежуточных значений δO^{18} обычно находятся сидериты лагунно-заливно-болотных фаций угленосных толщ. Близкий к морским сидеритам изотопный состав кислорода имеют сидериты из вулканогенно-осадочных морских комплексов.

Вероятно, различия в изотопном составе кислорода морских и пресноводных диагенетических сидеритов обусловлены, в первую очередь, более



Рис. 1. Изотопный состав кислорода сидеритов

легким изотопным составом кислорода пресных вод, на основе которых формируются иловые воды, продуцирующие сидериты. В табл. 1 даны пределы значений δO^{18} для вод разного генезиса (⁶⁻¹¹). Содержание тяжелого изотопа кислорода в образующемся сидерите будет зависеть от концентрации O^{18} в иловой воде и HCO_3^- -иона, а также от величины коэффициента фракционирования изотопов кислорода в системе $H_2O-HCO_3^-FeCO_3$ при данной температуре*. Более легкий изотопный состав кислорода морских сидеритов сравнительно с седиментационными морскими же карбонатами, по-видимому, связан с влиянием легкого биогенного кислорода, поступающего в иловую воду с HCO_3^- -ионом. Существенный разброс значений δO^{18} для пресноводных сидеритов можно частично объяснить различиями в изотопных характеристиках исходных вод. Известно, что содержание O^{18} в пресных водах разных рек и озер колеблется в зависимости от источников их питания и режима.

Более тонкие флуктуации величин δO^{18} в морских и пресноводных осадочно-диагенетических сидеритах могут быть обусловлены также и «массовым» термодинамическим эффектом, связанным с влиянием катионов Mg, Mn, Ca, соосаждающихся в тех или иных количествах в виде карбонатов при образовании сидеритов и изоморфно замещающих железо в решетке сидеритов. Однако этот эффект не может, по-видимому, оказать

* В нашем случае мы пренебрегаем влиянием температуры, так как нет оснований считать, что температуры близких по возрасту иловых вод, озерных и морских гумидных бассейнов резко различались.

существенного влияния на изотопный состав кислорода сидеритов. В работе Тарутани и др. (12) была произведена оценка величины этого эффекта. Так, было экспериментально показано, что замещение, например, магнемом кальция в решетке кальцита приводит к увеличению содержания O^{18} на 0,06‰ на 1 мол. % $MgCO_3$. По мнению Тейлора (13), наблюдаемые изотопные эффекты при изоморфном замещении катионов в карбонатах другими в принципе не могут быть большими, так как при этом не затраги-

Таблица 1

Диапазоны вариаций изотопного состава кислорода природных вод

	δO^{18} , ‰ к SMOW	
	от	до
Метеорные	-35	+11
Речные и озерные	-17	+5
Почвенно-грунтовые	-16	+10
Постмагматические растворы	+6	+9
Гидротермальные растворы	0	+12
Метаморфические растворы	0	+14

Таблица 2

Изотопный состав кислорода мономинеральных конкреций

Место взятия	Возраст	№ обр	Часть конкреции	δO^{18} , ‰
Кавказ	J	225а	Центральная	+26,2
		225б	Средняя	+25,2
		225в	Периферическая	+24,7
Алданский шит	P ₂	206	Центральная	+26,6
		204	Периферическая	+24,9

ваются главные связи в структуре карбоната. Изотопный «массовый» эффект, однако, может оказать влияние на эволюцию изотопного состава кислорода иловых вод, представляющих собой замкнутую ограниченную систему, при выпадении на предшествующих стадиях в осадок карбонатов с теми или иными катионами. Этот эффект четко просматривается при изотопном анализе кислорода минералов сидерита внутри конкреций. Как следует из табл. 2, в сидеритовых конкрециях наблюдается тенденция обеднения тяжелым изотопом кислорода сидерита от центра к периферии конкреции. Это свидетельствует о преимущественном влиянии в данном случае изотопной эволюции иловой воды, связанной с уводом из воды в осадки тяжелого изотопа кислорода.

Гидротермально-метасоматические сидериты характеризуются более низкими значениями δO^{18} от +11 до +22‰ по сравнению с морскими осадочно-диагенетическими сидеритами и имеют меньший диапазон колебаний в изотопном составе кислорода. Имеющиеся в литературе единичные данные об изотопном составе кислорода в метасоматических (14) и жильных (15) сидеритах, согласуются с нашими данными.

В процессе гидротермально-метасоматического образования кислородсодержащих минералов главное значение для формирования изотопного состава их кислорода имеет температура их образования и источник кислорода. Гидротермальные минералообразующие растворы несут в своем кислороде изотопную метку тех пород, в контакте с которыми они находились, и в какой-то мере отражают изотопный состав кислорода этих

пород. Изученные гидротермально-метасоматические сидериты рассмотрены с точки зрения вмещающих их толщ. Оказалось, что сидериты с наиболее легким (от +11 до +15‰) кислородом формировались в силикатных породах, — это гидротермальный жильный сидерит из юрских дацитов Забайкалья, сидериты из диабаз-филлитондной формации месторождения Чипровци (Болгария), месторождения Березовского (Забайкалье). Более высокие содержания O^{18} получены в сидеритах, сформировавшихся в карбонатных толщах, — это сидериты из месторождения Кремиковци (Болгария), Руда Банья (Венгрия), Ахтенское, Бакальское (Южный Урал). Значения δO^{18} в них колеблются в пределах от +16,5 до +22‰, в том же интервале находятся значения δO^{18} для вмещающих сидериты известняков и доломитов.

Вариации в изотопном составе кислорода сидеритов в пределах одного рудоносного комплекса определяются в основном различиями в температурах образования. По данным о содержании O^{18} в сидеритах гидротермально-метасоматического происхождения и в сосуществующих доломитах приближенно оценены температуры их образования. При этом сделаны следующие допущения: доломиты сингенетичны с сидеритами; в связи с отсутствием уравнения зависимости коэффициента фракционирования изотопов кислорода в системе сидерит — вода от температуры для приближенной оценки температур образования принята зависимость в системе кальцит — вода. Для сидеритов из карбонатных толщ Руда Банья и Бакала получены соответственно значения 120 и 180°.

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

Поступило
18 VII 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Е. И. Донцова, А. А. Мигдисов, А. Б. Ронов, Геохимия, № 11, 1317 (1972).
- ² Э. Т. Деггенс, Дж. В. Чилингар, В сборн. Диагенез и катагенез осадочных образований, М., 1971.
- ³ J. Hoefs, Contr. Mineral. and Petrol., v. 27, 66 (1970).
- ⁴ W. A. Hodgson, Geochim. et cosmochem. acta, v. 30, № 12, 1223 (1960).
- ⁵ P. Fritz, Earth and Planet. Sci. Lett., v. 11, № 4, 277 (1971).
- ⁶ Intern. Atomic Energy Agency, Vienna, 1969.
- ⁷ S. Epstein, T. Mayeda, Geochim. et cosmochem. acta, v. 4, 213 (1953).
- ⁸ R. O. Rye, Econ. Geol., v. 61, 1399 (1966).
- ⁹ R. Clayton, R. N. Friedman et al., J. Geophys. Res., v. 71, № 16, 3869 (1966).
- ¹⁰ G. Cortecchi, A. Loginelli, Earth and Planet. Sci. Lett., v. 4, 325 (1968).
- ¹¹ В. Е. Верштейн, Л. К. Гуцало и др., Геохимия, № 3, 327 (1973).
- ¹² T. Tarutani, R. Clayton, T. K. Mayeda, Geochim. et cosmochem. acta, v. 33, 987 (1969).
- ¹³ Г. П. Тейлор, В сборн. Геохимия гидротермальных рудных месторождений, М., 1970, стр. 100.
- ¹⁴ Ю. П. Мельник, И. П. Луговая, Геохимия, № 10, 1215 (1972).
- ¹⁵ D. Harzer, Freiburger Forschungshefte, 1970.