

Изотопные показатели геохимических изменений осадочных пород

«Все же достаточной ясности о вас для нас пока не существует, будем пробовать пытаться выяснить ваше состояние».

Андрей Платонов. Ювенильное море

В.И.Виноградов

Камень рассматривается нередко как символ вечности и нерушимости. Весь геологический опыт показывает обратное. Даже при взгляде на сегодняшние или совсем недавние процессы можно видеть, как реки вгрызаются в скальные породы, выпиливают в них глубокие ущелья, дробят, шлифуют и переносят глыбы, валуны, гальку, песок. Процесс завершают морские волны, продолжающие измельчать обломочный материал. При его переносе идет также минеральная дифференциация, и находки магнетитовых, титановых и других рудных россыпей на современных пляжах встречаются совсем нередко. Равнинные реки переносят более мелкие частицы, вплоть до глинистых, что является результатом не только физического, но и химического выветривания. Само вещество при разрушении пород не исчезает, а только меняет свою форму. Поэтому процесс разрушения оказывается одновременно и процессом созидания: за счет разрушения пород одного типа возникают породы другого типа. Наиболее ярко такие преобразования проявляются в осадочном процессе.

В бассейны стока с суши выносятся и отлагаются на дне водоема продукты химического



Владимир Иванович Виноградов, доктор геолого-минералогических наук, главный научный сотрудник Геологического института РАН. Область научных интересов — геохимия изотопов, эпигенез осадочных пород, геохимические и биосферные циклы элементов. Первым установил участие серы осадочного цикла в вулканических, магматических и рудообразующих процессах. Неоднократно печатался в «Природе».

и физического выветривания. Кроме того, на дно опускается неразложившаяся в водной толще масса биогенного материала. Поверхностный и подземный сток восполняют потери солевой составляющей осадочного бассейна. Эти и многие другие факторы формируют различные комплексы осадков. В первый момент своего образования свежий осадок оказывается в геохимическом отношении очень активным и до своего уплотнения и превращения в собственно породу испытывает целый ряд изменений. Главным активным компонентом оказывается органическое вещество, включающее в себя и бактериальную флору. В целом весь этот сложный комплекс процессов в русскоязычной литературе определяется термином «диагенез»,

и огромный вклад в его изучение внес Н.М.Страхов. Его научный авторитет был настолько высок, что и сейчас многие литологи видят свою главную задачу в изучении источников сноса осадочного вещества, палеогеографических условий осадконакопления и процессов диагенетических преобразований.

Между тем осадочная порода остается активной в геохимическом отношении на протяжении всего времени своего существования, большая часть которого приходится на постдиагенетические стадии. Чтобы избежать терминологической неопределенности, все эти стадии мы объединяем термином «эпигенез». Эпигенетические преобразования всегда идут при участии воды. Скорость их, как правило, невелика, но по

сравнению с диагенезом на многие порядки величины возрастает время эпигенетического взаимодействия, и общий его эффект оказывается весьма значимым.

Часто литологи рассматривают постседиментационные изменения только как помеху при решении своей главной задачи — изучения условий образования осадка и диагенеза. Но и направленному изучению постдиагенетических преобразований посвящена значительная часть превосходных исследований. Они связаны с такими именами, как А.В.Копелиович, А.Г.Коссовская, Б.А.Лебедев, В.И.Муравьев, Л.В.Пустовалов, В.Н.Холодов и многими другими.

Некоторые случаи эпигенетических преобразований пород

Наиболее наглядные изменения пород — их простое растворение. Оно идет с различной скоростью, которая определяется прежде всего составом породы. На первом месте по скорости растворения находятся хлоридные соли калия (сильвин) и натрия (галит), за ними идут сульфаты кальция (гипс, ангидрит) и карбонаты — известняки и доломиты. Масштабы растворения последних легко себе представить, вспомнив виденные или прочитанные картины проявлений карста. Активный карст наиболее характерен для зон аэрации, где сказывается влияние атмосферной углекислоты. Но растворение карбонатов происходит и ниже местного базиса эрозии. Об этом можно судить по уровню химического стока рек в меженьный период, т.е. когда основное водное и минеральное питание идет за счет разгрузок подземных вод. По заключению В.И.Зверева: «Несомненно, что основная масса современных осадочных и древних метаморфизованных карбонатных и галогенных пород была мобилизована и вынесена

в океан в результате деятельности подземного химического стока, который является важнейшим механизмом перераспределения вещества в земной коре» [1]. Из проведенных им уникальных расчетов следует, что для снижения «земной тверди» Русской и Сибирской платформ на 1 м за счет подземной денудации требуется всего около 200 тыс. лет. Согласитесь, что это внушительная скорость, особенно учитывая равнинный характер платформенных территорий. Что касается галита, то он на земной поверхности существует только благодаря продолжающемуся выдавливанию соли в структурах соляных куполов, как это фиксируется, например, в Прикарпатье, Прикаспии (вспомните озера Эльтон и Баскунчак) и во многих других районах мира. Широко известны выходы соляных источников — результат подземного растворения каменной соли.

Растворимость гипсо-ангидритов существенно ниже растворимости каменной соли, но в их уничтожении из разреза участвует и другой процесс — сульфатредукция. Сульфат в глубоко погруженных породах оказывается единственным веществом, которое содержит реакционноспособный кислород. В контакте с сильными восстановителями — углеводородными соединениями — сульфат разлагается по общей схеме



Такой процесс широко развит в природе: и сероводородный запах воды, и огромные скопления сероводородных газов, сопровождающих газовые и нефтяные месторождения и, наконец, проявления и крупные месторождения самородной серы — все это результат реакции восстановления сульфатов. При низких температурах восстановление идет медленно, но резко увеличивается при посредстве сульфатредуцирующих бактерий, а начиная примерно с температуры 120°C и выше ре-

акция протекает самопроизвольно с высокой скоростью. Редукция сульфатов сопровождается характерным перераспределением изотопов серы между продуктами реакции.

Другие породы, особенно силикатные, растворяются много труднее. Но в этих случаях в пользу растворения работает время, — ведь природе некуда спешить. Вместе с растворением часто происходит перекристаллизация вещества. Так, на месте рыхлых песков возникают плотные песчаники, мягкие глины превращаются в глинистые сланцы, которые можно использовать даже как кровельный материал, известняк переходит в мрамор. Все эти изменения так или иначе ведут к сокращению мощности пород, перераспределению или полному выносу части вещества.

Изотопные признаки характера и масштаба эпигенетических изменений

Рассматриваемая тема неисчерпаема, и я ограничусь только несколькими примерами из работ, выполненных в последнее время в изотопной лаборатории Геологического института РАН. Главным модельным примером нам служил Иркутский амфитеатр Сибирской платформ [2]. Кембрийский разрез амфитеатра сложен в основном эвапоритовыми отложениями (галит, ангидрит) и карбонатами.

Серa. Пожалуй, наиболее ярко эпигенетические изменения проявляются в изотопном составе серы. Основные носители геохимически активной серы в осадочных породах — сульфатные толщи соленосных отложений. Выше уже говорилось, что сульфаты в земной коре неустойчивы и в контакте прежде всего с органическим веществом восстанавливаются до сероводорода. При этом скорость реакции изотопно-легких ио-

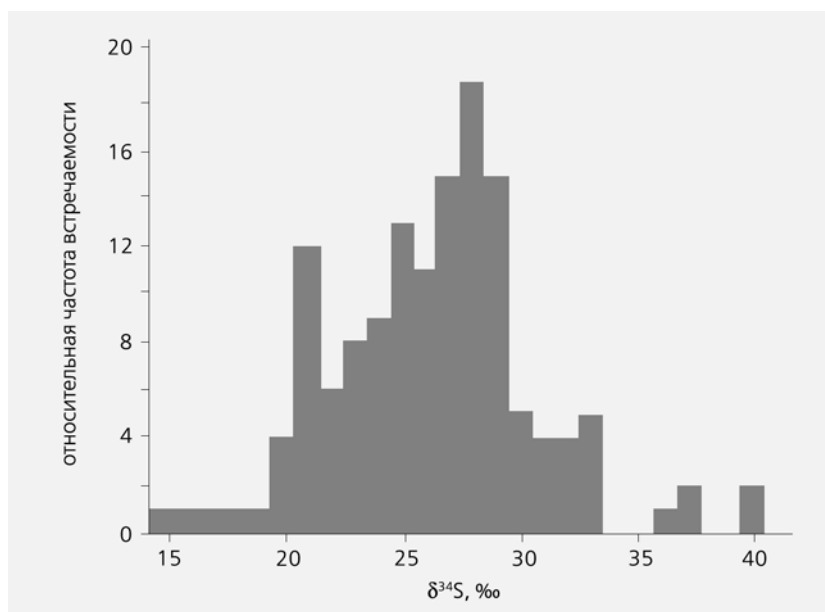


Рис.1. Гистограмма изотопных отношений серы в нижнекембрийских эвапоритах Иркутского амфитеатра. Виден очень большой разброс изотопного состава серы, связанный с постседиментационными изменениями состава серы.

нов сульфата ($^{32}\text{SO}_4^{2-}$) несколько выше, чем тяжелых ($^{34}\text{SO}_4^{2-}$), и поэтому сероводород обогащается легким изотопом серы, а в оставшемся сульфате постепенно накапливается тяжелый изотоп. Этот эффект отчетливо фиксируется во многих природ-

ных обстановках, когда возникает дисперсия реально измеряемых изотопных отношений серы относительно постоянной величины этого отношения в морской воде соответствующего времени и исходного сульфатного осадка. Приведем один

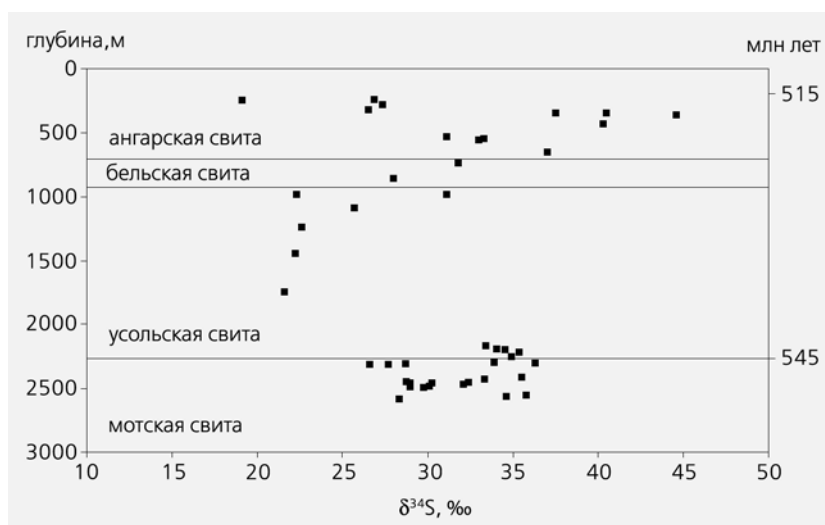


Рис.2. Изотопный состав сульфатной серы по разрезу венд-кембрийских отложений Иркутского амфитеатра. Разброс в пределах одного стратиграфического уровня — свидетельство эпигенетических изменений. В усольской свите 80% мощности приходится на галит. Поэтому, видимо, в сульфатах галитовой толщи сохранились значения $\delta^{34}\text{S}$, близкие к исходным.

из примеров. В основе рис.1 лежит около 250 определений изотопного состава серы из разрезов нижнего кембрия Иркутского амфитеатра. На гистограмме выделяется наиболее часто встречающееся значение $\delta^{34}\text{S}$ около 27%. Считается, что именно такое значение отвечает изотопному составу серы кембрийского океана. С формальных позиций с этим легко согласиться, тем более что подобная картина воспроизводится и в других регионах мира. Но ведь гистограмма рис.1 только отражает частоту встречаемости образцов сульфатов с тем или иным изотопным составом серы и ровно ничего не говорит о причинах самого распределения. Между тем, как уже упоминалось выше, существует бесспорно действующий механизм изотопного разделения, который приводит к обогащению сульфатной серы эвапоритов тяжелым изотопом на стадии их постседиментационных преобразований. Поэтому исходному изотопному составу кембрийских океанов должны отвечать образцы из левой части графика, а более высокие значения $\delta^{34}\text{S}$ указывают на исчезновение части сульфатов за счет процессов редукции. Под их воздействием общая мощность кембрийской части разреза Иркутского амфитеатра сократилась примерно на 100 м [2]. Это означает, в свою очередь, что весь двухкилометровый разрез пород был пронизан и их сульфатная составляющая неоднократно прошла через стадии растворения—кристаллизации.

На рис.2 приведен изотопный состав серы по разрезу кембрийских отложений Иркутского амфитеатра [3, 4]. Виден очень большой разброс изотопных отношений серы в пределах близкого или даже одного стратиграфического уровня. Подобная неоднородность не могла быть исходно присуща океаническому сульфату.

Стронций. Не менее выразительно такая же картина де-

монстрируется данными по изотопному составу стронция. Последний выражается через отношение $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$. ^{87}Sr состоит из двух компонент. Одна из них, также как и изотоп ^{86}Sr , унаследована со времени нуклеосинтеза; другая образовалась за счет радиоактивного распада ^{87}Rb , период полураспада которого равен $(4.7 \pm 0.2) \cdot 10^{10}$ лет. В ходе земной истории изотопное отношение $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ нарастает от его первичного значения 0.699. Скорость такого нарастания зависит от соотношения Rb/Sr в породе (или в минерале). Усредненное значение изотопного отношения стронция в земной коре на данный отрезок геологического времени отражается в составе воды Мирового океана и, соответственно, в сульфатных и карбонатных осадках. Поскольку отношение в них Rb/Sr очень низкое, изотопный состав стронция в сульфатах и карбонатах обычно используется для восстановления геохимической истории морской воды. Трудности на этом пути опять-таки связаны с постседиментационными преобразованиями пород. Подземные воды в контакте с силикатными или силикатсодержащими (мергели) породами обогащаются радиогенным стронцием и затем могут заразить им безрубидиевые карбонаты и сульфаты. Поэтому постседиментационные изменения пород, как правило, направлены в сторону увеличения отношения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ по сравнению с его исходным значением. При восстановлении исходного состава океанического стронция приходится ориентироваться на самые низкие значения. С этим связана некоторая неопределенность в оценках разных авторов. На рис.3 границы такой неопределенности выделены (опять-таки с некоторой долей условности) цветовой полосой. Хотя в венд-кембрийском разрезе Иркутского амфитеатра резко преобладают именно сульфатные и карбонатные породы, и, следовательно,

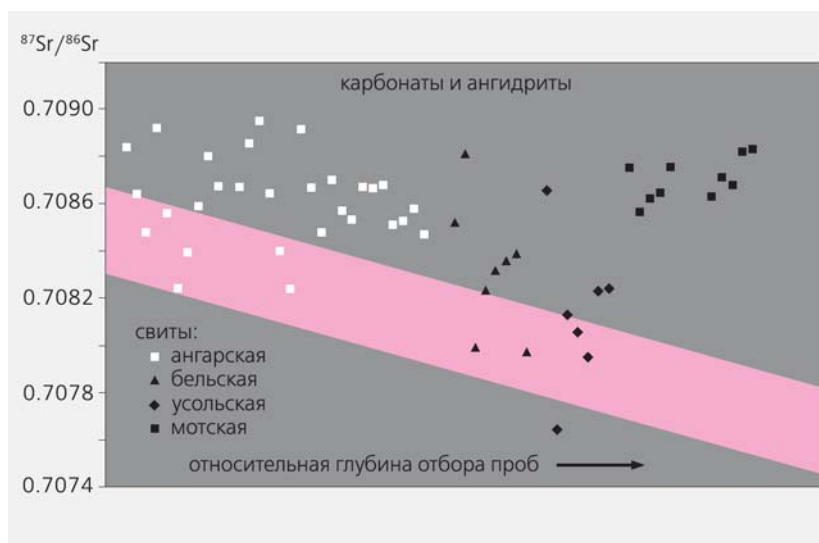


Рис.3. Распределение изотопного состава стронция в сульфатных и карбонатных породах по разрезу Иркутского амфитеатра. Двумя наклонными линиями на графике выделена область вероятных первичных изотопных отношений. Видно, что большая часть образцов заражена радиогенным стронцием. Это означает, что сульфатные и карбонатные породы всего разреза обменяли свой стронций с раствором, т.е. прошли через стадию растворения—осаждения. Сказанное может относиться и к пробам, которые находятся в зоне первичных отношений. Отсутствие смещения первичного изотопного состава в них объясняется сильной буференностью системы.

стронциевая изотопная система в них должна быть устойчива к заражению радиогенным стронцием, тем не менее подавляющая часть образцов оказывается зараженной им [5].

Изотопный состав углерода и кислорода карбонатных пород. Значительно сложнее обстоит дело с интерпретацией изотопных данных по карбонатам, хотя причины этому, как мне представляется, скорее субъективны [6]. Одна из главных задач литогенеза состоит в выяснении палеогеографических условий осадконакопления, эволюции климата, состава атмосферы, океанической воды, соотношения поверхности суши и моря и т.п. Принципиально подобные проблемы разрешимы для относительно молодых, мезокайнозойских отложений, существенно сложнее они решаются для палеозойского времени и крайне трудно и неоднозначно для протерозоя—нижнего палеозоя. Большие на-

дежды здесь возлагаются на помощь изотопных методов исследования, и в первую очередь исследования карбонатных пород. Особый интерес представляют неопротерозой-кембрийские породы, среди которых, как нигде больше в земной истории, обнаружены самые сильные вариации изотопного состава карбонатного углерода. К тому же именно в верхнем протерозое зафиксированы наиболее яркие ледниковые отложения, часто перекрытые слоем карбонатных пород (сар гок). Именно в этих карбонатах отмечены характерные вариации изотопного состава углерода. Картина кажется настолько выразительной, что возникли представления об этапах полностью оледенелой Земли (snowball), и в поддержку этой сомнительной гипотезы привлекаются данные по изотопному составу карбонатного углерода, причем изотопный состав кислорода во внимание не берется.

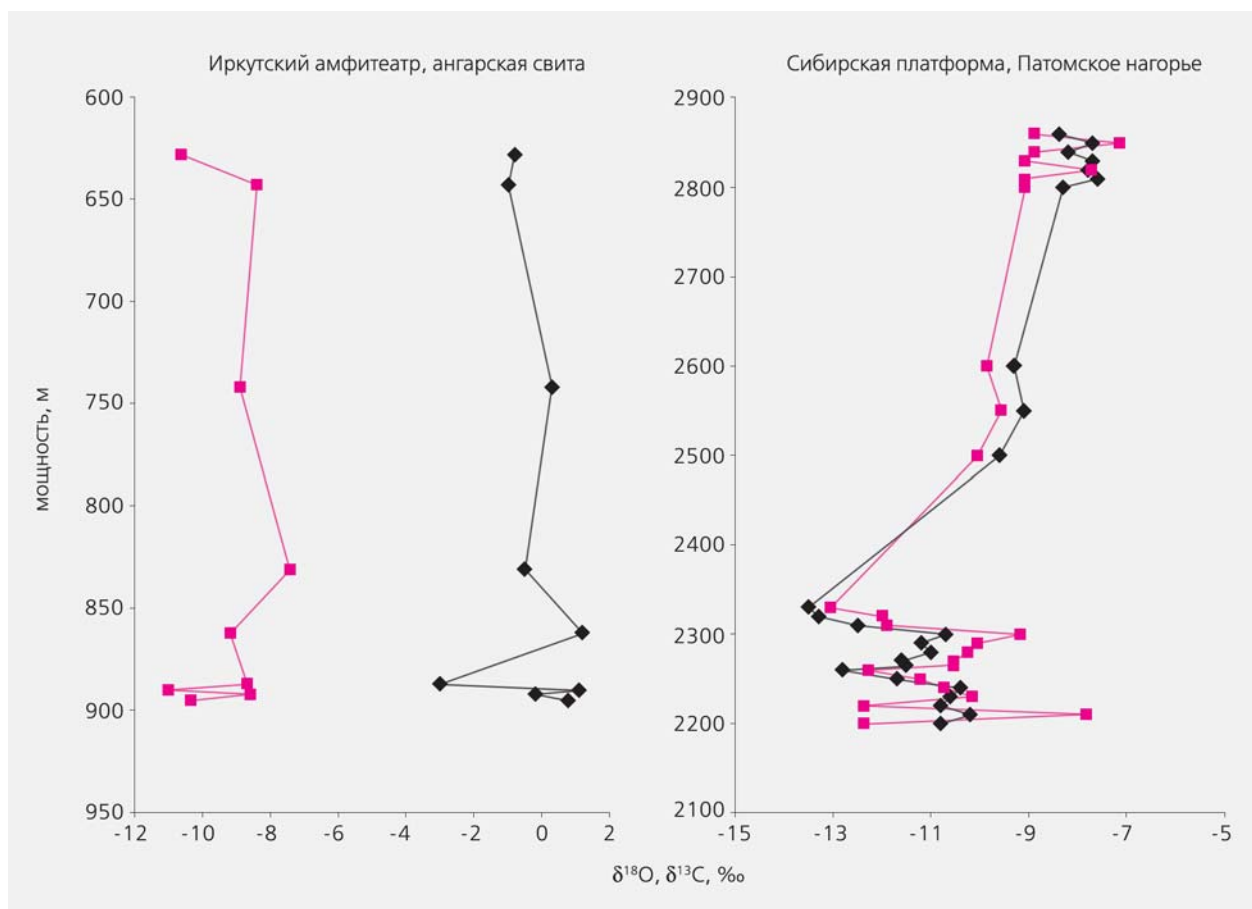


Рис. 4. Изотопные соотношения углерода и кислорода (красные квадратики) в карбонатах нижнего кембрия [2] и верхнего протерозоя [7] в двух разрезах Восточной Сибири. Видна четкая обратная зависимость значений $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ в 300-метровом интервале отложений ангарской свиты. Именно в этой части разреза широко проявлены брекчии подземного выщелачивания. Еще более четко прямая зависимость выражена в 700-метровой части верхнепротерозойского разреза Патомского нагорья (для него счет мощности идет снизу вверх по разрезу).

Углеродный цикл. Экзогенный цикл углерода связан с перераспределением этого элемента между его двумя основными резервуарами: углеводородным (органическое вещество) и карбонатным. Обмен между резервуарами происходит через углекислый газ атмосферы и растворенные формы углекислоты в океанической воде. Обмен сопровождается изотопным фракционированием, в результате которого органическое вещество (ОВ) обогащается легким изотопом ^{12}C , а карбонатное тяжелым ^{13}C . В принятой во всем мире шкале PDB среднее значение $\delta^{13}\text{C}$ осадочных карбонатов составляет $0 \pm 2\%$, а углеводородного вещества — $22 \pm 5\%$. Изменения

в относительных объемах резервуаров должны приводить к изменению изотопного состава углерода в каждом из них. Проследить эти изменения во времени надежнее по карбонатам. Понижение значений $\delta^{13}\text{C}$ в карбонатах соответствующего времени свидетельствует о сокращении резервуара ОВ, о дополнительном окислении накопленных ранее углеводородов. Наоборот, увеличение значений $\delta^{13}\text{C}$ говорит о повышении скорости захоронения и объема ОВ, временно удаляемого из активного круговорота. Количество захороняемого или окисляемого ОВ так или иначе связано с климатом, и изучение изотопного состава древних карбонатов да-

ет, казалось бы, прямую информацию о палеогеографических условиях времени карбонатонакопления. Кроме того, считается, что смещение изотопного состава карбонатного углерода в ходе эпигенетических преобразований пород маловероятно.

Кислородный цикл. Кислород относится к самым распространенным элементам. На его долю приходится около 50% атомов вещества земной коры. Поэтому изотопный состав кислорода в его основных резервуарах довольно устойчив. В первую очередь это относится к Мировому океану. Большой объем и высокая скорость перемешивания океанической воды обеспечивают высокую степень по-

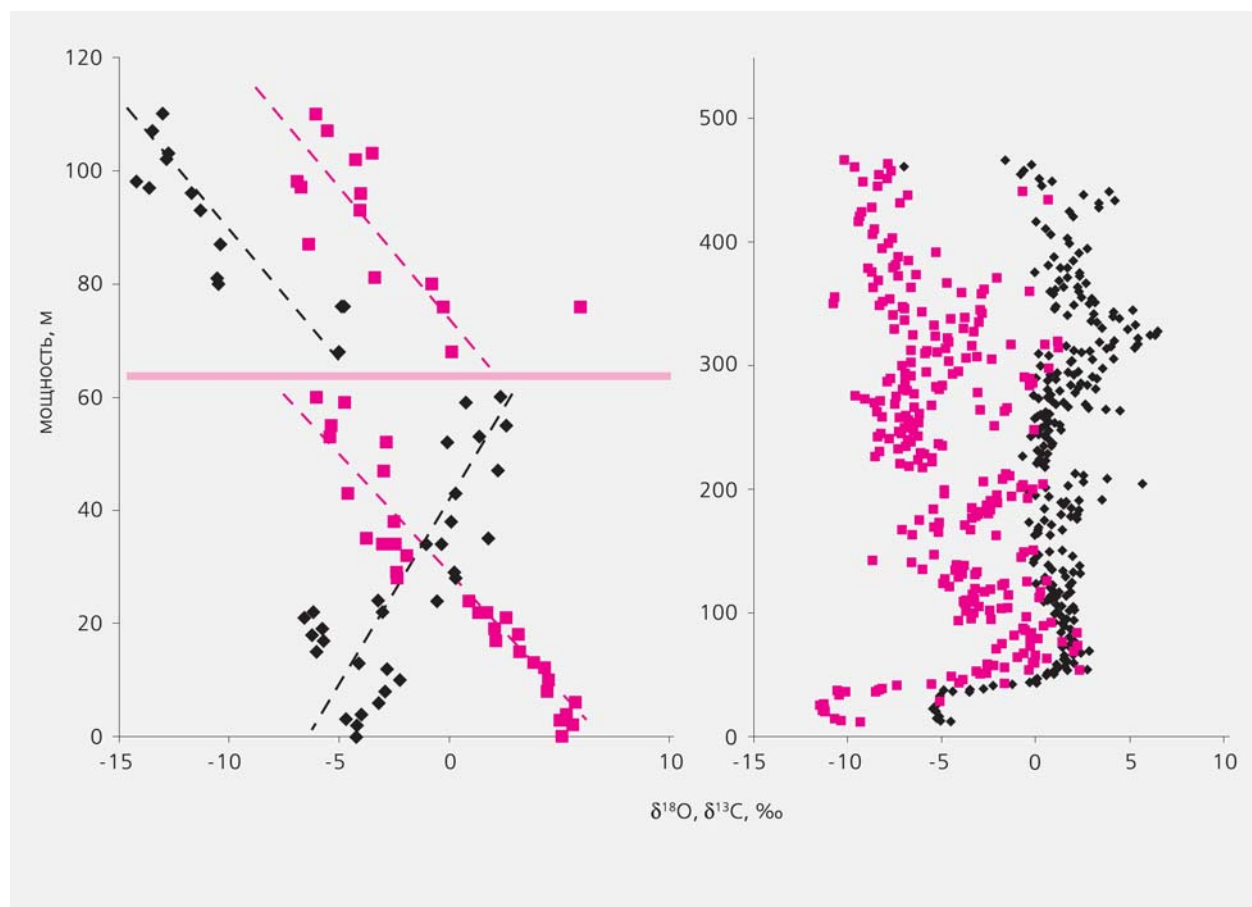


Рис.5. Изотопные отношения углерода и кислорода (красные квадратики) в неопротерозойских разрезах Омана (слева) и Намибии. Для Омана [8] характерна смена знака зависимости $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ с прямой в верхней части разреза на обратную в нижней. Это можно объяснить изолированностью потоков двух уровней подземных вод и особенностями эпигенетических процессов на каждом из уровней. Разрез Намибии [9] представлен огромным количеством измерений и четко выраженным прямым соответствием изотопных отношений углерода и кислорода. Соответствие в изменении значений $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ наиболее четко видно в нижней части разреза в пределах перекрывающих диамиктиты карбонатов (сар госк) мощностью около 70 м. Это обстоятельство особенно ярко свидетельствует против унаследованного со времени осадкообразования изотопного состава карбонатного углерода.

стоянства изотопного состава кислорода океанических вод. Для численного выражения изотопного состава кислорода используются две шкалы — PDB и SMOW. В первой шкале за нулевую точку отсчета ($\delta^{18}\text{O} = 0$) принимается изотопный состав кислорода белемнита из меловых отложений, а в шкале SMOW — средний изотопный состав кислорода океанической воды.

Разница в значениях $\delta^{18}\text{O}$ морской воды и равновесного с ней карбоната близка к 30‰. С повышением температуры воды она сокращается примерно на 0.2‰ на 1° температуры. Не-

большие отклонения в сторону отрицательных значений $\delta^{18}\text{O}$ (на минус 3 — минус 4‰) связаны с опреснением воды внутренних морей за счет континентального стока. Испарительная концентрация морской воды приводит к положительному смещению значений $\delta^{18}\text{O}$. В воде закрытых испаряющихся бассейнов смещение может достигать 8—10‰. Разница в изотопном составе кислорода океанической воды в ледниковые и неледниковые периоды не выходит за пределы $\pm 1\%$. Относительное постоянство изотопного состава морских вод предо-

пределяет такое же постоянство кислорода в карбонатах, которые образуются в равновесии с водой. При работе с карбонатным материалом удобнее пользоваться шкалой PDB. В этой шкале равновесный с современной морской водой карбонат имеет значение $\delta^{18}\text{O} = 0$.

Кислород (как и углерод) — породообразующий элемент карбонатов. Однако широкая распространенность этого элемента в других породах и в воде определяет более легкую изменчивость его изотопного состава под влиянием различных процессов.

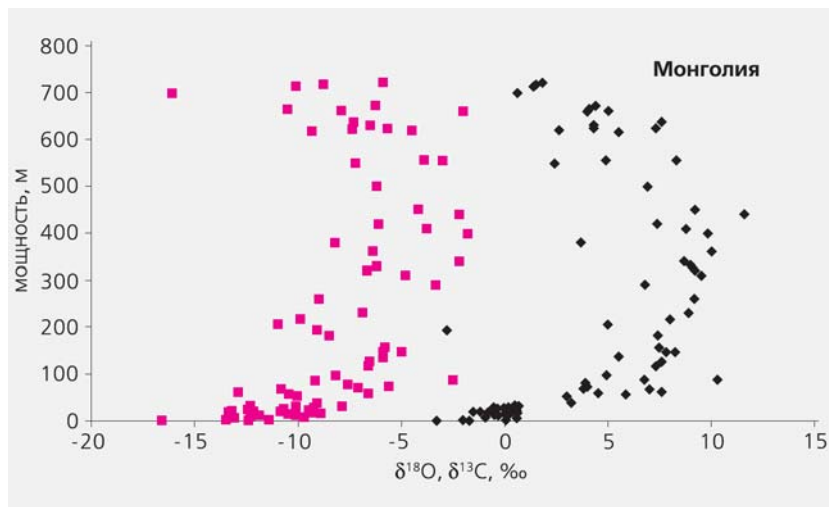


Рис.6. Соотношения $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ в неопротерозойских карбонатах провинции Тсагаан Гол, Западная Монголия [10]. Видно четкое прямое соответствие в изменении изотопного состава углерода и кислорода по разрезу. Счет мощности идет снизу вверх по разрезу.

Таким образом, изотопный состав углерода и кислорода осаждаемого карбоната определяется совершенно разными причинами. Не приходится ожидать никакой взаимосвязи значений $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ в неизменных процессах эпигенеза карбонатных породах.

Во всех известных мне работах, посвященных палеогеографическим реконструкциям, постулируется и утверждается на основе полученных данных отсутствие соответствия между этими значениями. Пересмотр опубликованных данных приводит, однако, к обратному заключению.

Приведем несколько примеров, количество которых можно умножить.

На рис.4–6 видно, что изотопный состав углерода и кислорода неопротерозой-кембрийских карбонатов изменяется по глубине синхронно друг с другом, иногда в прямом, иногда в обратном направлениях. Почему-то многие исследователи предпочитают не замечать такой зависимости. Это позволяет им, опираясь только на результаты измерений $\delta^{13}\text{C}$ и оставляя вне детального рассмотрения данные по $\delta^{18}\text{O}$, выстраивать картины палеогеографических обстановок прошлого. Реально наблюдаемые ковариационные связи, однако, заставляют искать причины изотопных вариаций в процессах эпигенетических преобразований пород.

Изотопные данные открывают, таким образом, новую область литологических проблем, связанную с расширением представлений о масштабах и значимости геохимической трансформации вещества осадочных пород и процессов, приводящих к такой трансформации. ■

Литература

1. Зверев В.П. Роль подземных вод в миграции химических элементов. М., 1982. С.155.
2. Виноградов В.И., Беленицкая Г.А., Буякайте М.И. и др. // Литология и полез. ископаемые. 2006. №6. С.655–668.
3. Виноградов В.И., Беленицкая Г.А., Буякайте М.И. и др. // Литология и полез. ископаемые. 2006. №1. С.96–110.
4. Виноградов В.И. // Литология и полез. ископаемые. 2007. №1. С.3–17.
5. Виноградов В.И., Беленицкая Г.А., Буякайте М.И. и др. // Литология и полез. ископаемые. 2006. №2. С.183–192.
6. Виноградов В.И., Беленицкая Г.А., Буякайте М.И. и др. // Литология и полез. ископаемые. 2006. №3. С.301–310.
7. Покровский Б.Г., Мележик В.А., Буякайте М.И. // Литология и полез. ископаемые. 2006. №5. С.505–530.
8. Le Guerroué T., Allen P.A., Cozzi A. // Precambrian Res. 2006. V.146. №1–2. P.68–92.
9. Halverson G.P., Hoffman P.F., Schrag D.P. et al. // GSA Bulletin. 2005. V.117. №9/10. P.1181–1207.
10. Shields G.A., Brasier M.D., Stille P., Dorjnamjaa D. // Earth and Planetary Science Letters. 2002. V.196. P.99–111.