

**ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ ($\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$) ДОЛОМИТОВ ИЗ ПЕРМСКИХ
ЭВАПОРИТОВЫХ ТОЛЩ ВОСТОКА РУССКОЙ ПЛИТЫ
(НА ПРИМЕРЕ СЮКЕЕВСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ ГИПСА)**

© 2013 г. Р. Х. Сунгатуллин, В. Н. Кулешов*, Р. И. Кадыров

Казанский (Приволжский) федеральный университет

420008 Казань, ул. Кремлевская, 18;

E-mail: Rafael.Sungatullin@ksu.ru

**Геологический институт РАН*

119017 Москва, Пыжевский пер., 7;

E-mail: kuleshov@ginras.ru

Поступила в редакцию 2012 г.

Изучен изотопный состав углерода и кислорода в доломитах Сюкеевского месторождения гипса, которое является примером пермского сульфатного галогенеза на востоке Русской плиты. Значения $\delta^{13}\text{C}$ в доломитах варьируют от 0.3 до 6.6 ‰, а $\delta^{18}\text{O}$ - от 28.0 до 36.6 ‰. Показано, что образование доломитов происходило в эпиконтинентальном эвапоритовом бассейне в разных палеоэкологических обстановках. Это привело к формированию разных литологических типов доломитов с характерными изотопно-геохимическими особенностями.

Наиболее распространенными эвапоритовыми (солеродными, галогенными) бассейнами первичного соленакпления являются прибрежно-морские и континентальные. В первом случае водно-солевое питание осуществляется за счет притока морской воды, во втором - за счет метеорных (пресных) вод, солевой состав которых определялся продуктами выветривания пород на прилегающих водосборах. В климатическом отношении подавляющее большинство эвапоритовых бассейнов седиментации относится к аридному типу литогенеза [Страхов, 1962].

Главной особенностью развития эвапоритовых бассейнов является ярко выраженная стадильность минералообразования, которая в ходе прогрессирующего испарения воды фиксируется в строгой последовательности выпадения солей из раствора (рапы): карбонаты (кальцит, доломит) – сульфаты (гипс, ангидрит) – хлориды натрия (галит) – хлориды калия и магния (карналлит, бишофит). При этом процесс галогенеза в каждом конкретном бассейне седиментации может «обрываться» на любой из стадий, формирование которых определяется набором палеоклиматических, тектонических и седиментационных факторов [Страхов, 1962; Холодов, 2006].

Хорошо известно [Жарков, 1978], что пермский этап галогенеза является одним из наиболее продуктивных в геологической истории Земли и характеризуется огромной площадью развития солеродных бассейнов и мощностью соленосных отложений. Так, например, на Русской плите площадь эпиконтинентальных солеродных, преимущественно, хлоридно-сульфатных водоемов приуральской (ранней) и биармийской (средней) эпох пермского периода достигала 2 млн. км², а мощность отложений – 1.5-2 тыс. м [Жарков, 1978].

Геологическое строение, литологические особенности, палеогеография, минералогия, геохимия и минерагения отложений пермской эвапоритовой формации востока Русской плиты изучены достаточно полно [Головкинский, 1868; Ноинский, 1924; Игнатьев, 1976; Холодов, 2006; Тихвинский и др., 1977; Королев и др., 2008; Сунгатуллин и др., 2011 и др.]. Установлена уникальность всех осадочных бассейнов по гидрологическим, геохимическим, биологическим, гидродинамическим, морфологическим и другим особенностям [Алиев и др., 2002]. В то же время, изотопные исследования в эвапоритах рассматриваемого района до сих пор не проводились.

Не вызывает сомнения, что изотопные исследования, наряду с другими методами изучения, способствуют более полному познанию палеогеографии морских водоемов и процессов седиментации. Данные по изотопному составу карбонатных пород из разрезов эвапоритовых толщ дают дополнительную информацию при выяснении их генезиса и эволюции процессов карбонатообразования в солеродных бассейнах.

В настоящей работе приводятся результаты изотопных исследований в доломитах из разреза эвапоритовой толщи Сюкеевского месторождения гипса. Мы полагаем, что изученный объект представляет собой характерный пример сульфатного галогенеза средней перми на востоке Русской плиты (рис. 1).

ОБЪЕКТ ИССЛЕДОВАНИЙ

На востоке Русской плиты основные месторождения гипса приурочены к отложениям приуральской и биармийской эпох пермского периода [Игнатьев, 1976; Даровских, Кудряшов, 2001]. Они формировались во внутриконтинентальных солеродных морских водоемах с меняющейся соленостью вследствие периодического водообмена («прорыва» морских вод) с юга (Паратетис) и с севера (Арктика) [Игнатьев, 1976].

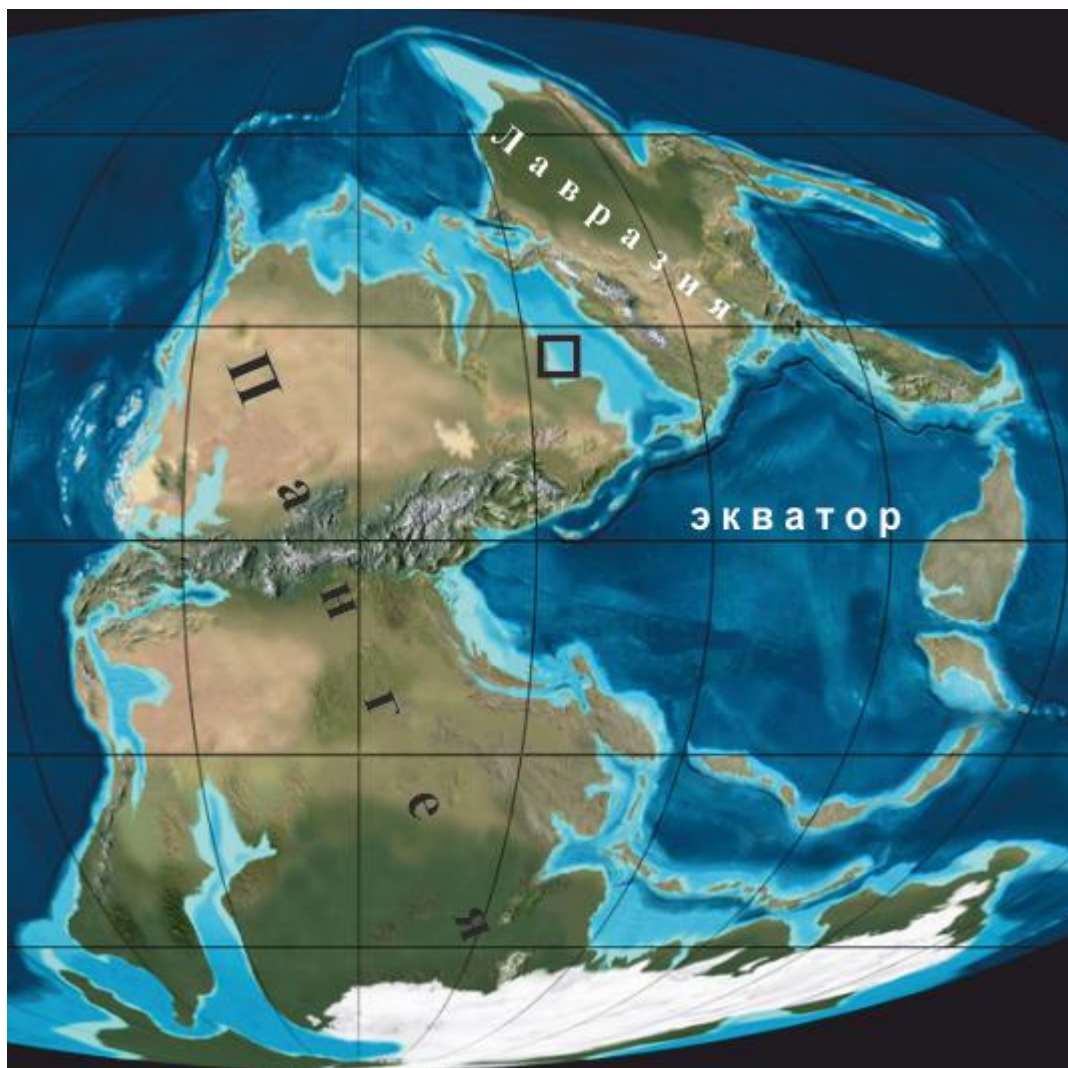


Рис. 1. Реконструкция пермского периода. 280 млн. лет назад

[<http://jan.ucc.nau.edu.com>]

Квадрат – район расположения Сюкеевского месторождения гипса.

Расположение галогенных формаций двух эпох пермского периода по площади в целом совпадает. Отмечается лишь небольшое смещение хлоридных и хлоридно-сульфатных бассейнов приуральской эпохи от Пермского края (долина р. Кама) к западу, где на территории Республики Татарстан (долина р. Волга) развиты карбонатно-сульфатные бассейны биармийской эпохи. Примером последних являются Сюкеевское, Камско-Устьинское и Антоновское месторождения гипса (рис. 2), залегающие в верхнеказанских отложениях. Первые два месторождения в настоящее время разрабатываются.

Сюкеевское месторождение гипса в тектоническом отношении приурочено к одноименной брахиантиклинали, входящей в состав Улеминского вала Казанско-

Кировского прогиба. Это положение обуславливает, по-видимому, преимущественную концентрацию залежей гипса в положительных тектонических структурах [Головкинский, 1868; Даровских, Кудряшов, 2001].

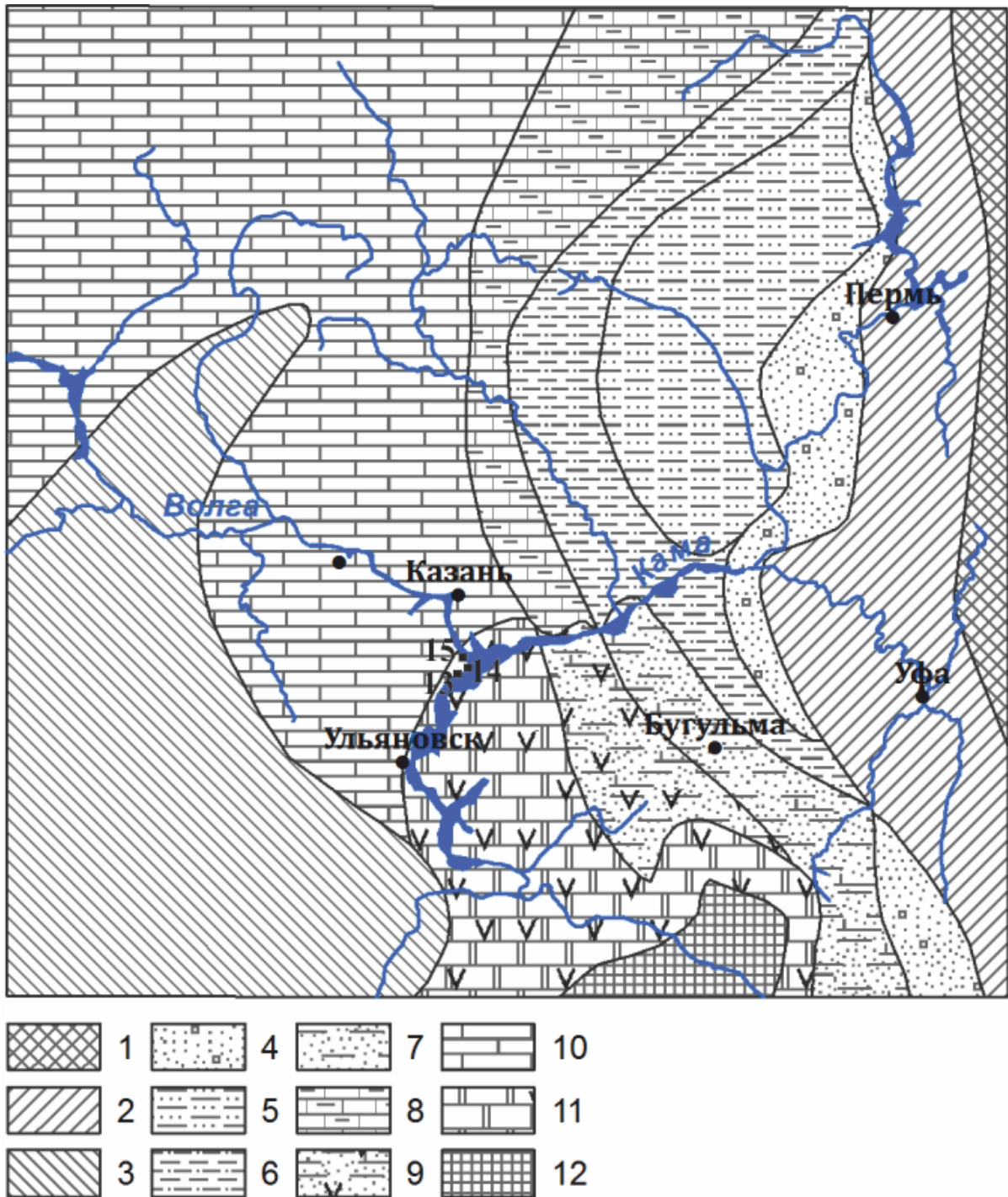


Рис. 2. Литолого-палеогеографическая карта Волго-Уральской области для позднеказанского времени, по [Игнатьев, 1976].

1 - горная суша складчатого Урала; 2 - низменная суша Предуралья; 3 - равнинная суша центральных областей Восточно-Европейской платформы; 4 - фации

всхолмленной аккумулятивной равнины: красноцветные пролювиальные и аллювиальные песчаники и конгломераты с кремнистой галькой; 5 - фации приморской аллювиально-озерной равнины: красноцветные глины, алевролиты (до 80 %) и полиминеральные песчаники; 6 - аллювиально-дельтовые и озерные красноцветные песчаники, алевролиты, глины, водорослевые известняки; 7 - чередование мелководно-морских и континентальных темно-серых меденосных глин, алевролитов, песчаников, известняков; 8 - морские мелководные фации подводных дельт и субмеридиональных (с севера на юг) морских течений; 9 - лагунно-баровые фации, чередование баровых зеленовато-серых, коричневатосерых мелкозернистых песчаников на гипс-доломитовом цементе, темно-серых гипсоносных глин и алевролитов; 10 - фации моря с несколько повышенной соленостью: известняки, доломиты, мергели; 11 - лагунно-морские фации: доломиты, доломитистые мергели, гипсы, ангидриты; 12 - лагунные фации: каменная соль, в краевых частях – переслаивание галита, гипса, ангидрита, доломита; 13-15 - месторождения гипса: 13 – Сюкеевское, 14 – Камско-Устьинское, 15 – Антоновское.

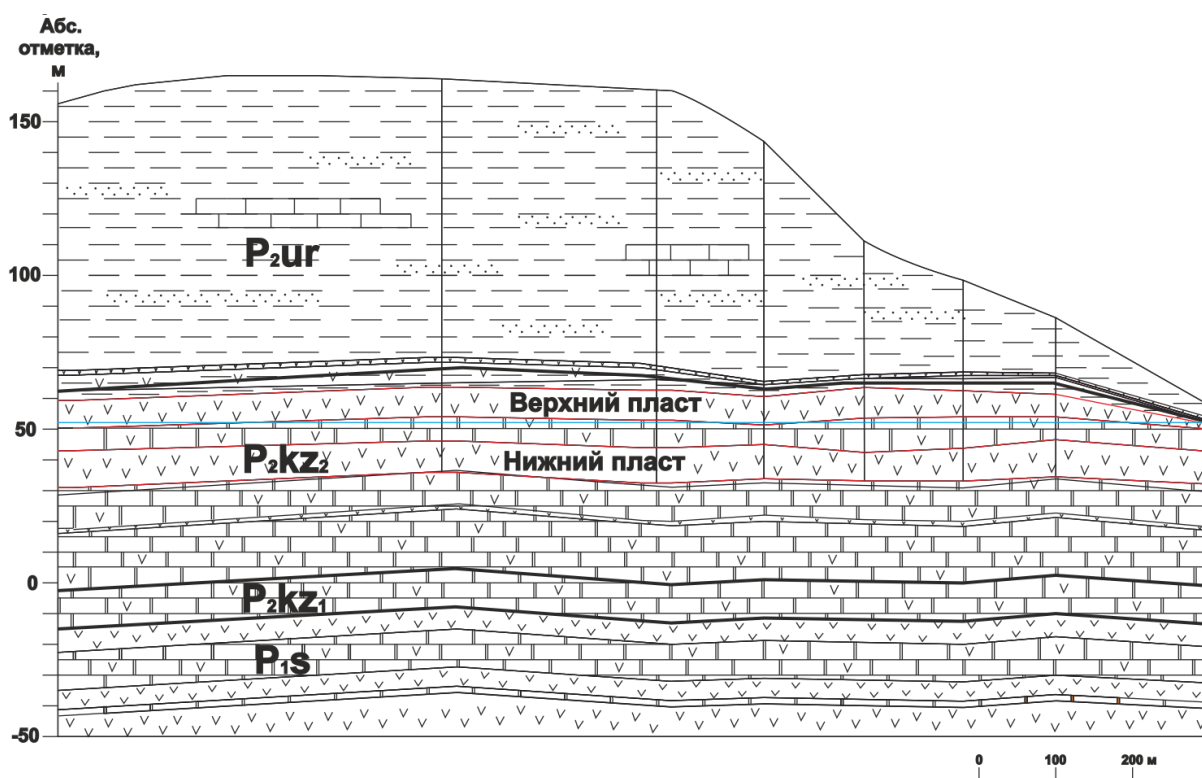


Рис. 3. Геологический разрез Сюкеевского месторождения гипса

Условные обозначения см. рис. 4.

Отложения рассматриваемого месторождения относятся к казанскому ярусу биармийского (среднего) отдела пермской системы, который подразделяется на нижний и верхний подъярусы (рис. 3). Первый слагается, преимущественно, доломитами серыми, крепкими с прожилками и гнездами гипса и глин, а второй в пределах месторождения включает приказанскую, печищенскую и верхнеуслонскую толщи; а отложения представлены, в основном, гипсами и доломитами с редкими прослоями мергелей и глин [Сунгатуллин и др., 2011]. Стратиграфическое расчленение верхнеказанского подъяруса приведено в таблице 1.

КРАТКАЯ ЛИТОЛОГИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

Отложения сакмарского яруса в районе месторождения распространены повсеместно и представлены доломитами, ангидритами, гипсами и глинами. Гипсы беловато-серые, кристаллические. Ангидриты голубовато-серые мелкокристаллические. Доломиты светло-серые, плотные, пелитоморфные, сильно загипсованные. Глины темно-серые, доломитовые. Мощность яруса колеблется от 20 до 79 м.

Породы нижнеказанского подъяруса залегают на сильно эродированной поверхности сакмарских отложений и представлены доломитом серым, светло-серым, крепким, с прожилками и гнездами гипса и глины. Средняя мощность подъяруса составляет 13 м.

Приказанская толща (P_2pk) присутствует на всей площади Сюкеевского месторождения и сложена доломитами с прожилками, гнездами и отдельными прослоями гипса мощностью до 4.5 м. Доломиты серые, плотные, часто сильно пропитаны битумом. Встречаются включения кристаллической серы. Полная мощность отложений толщи составляет 35 м, и они подстилают нижний продуктивный пласт гипса Сюкеевского месторождения.

Печищенская толща ($P_2p\check{c}$) сложена выдержанными по мощности пластами гипса и доломита. На всей площади месторождения в основании разреза толщи находится нижний продуктивный пласт гипса мощностью 7.9-11.7 м (рис. 3). Гипс белый, кристаллический, массивный с тонкими прослойками доломитов и глин мощностью 0.1-0.7 м. Выше пласта гипса расположен слой доломитов буровато-серых плотных, участками трещиноватых, с включениями кристаллической серы, гнездами, линзами и желваками гипса и прожилками волокнистого гипса - селенита. Мощность доломитов печищенской толщи достигает 7-11 м, и они сильно битуминизированы.

Общая мощность отложений печищенской толщи в пределах месторождения достигает 22 м.

В верхнеуслонской толще (P₂vu) выделяются снизу-вверх три пачки пород: доломитово-гипсово-глинистая, гипсовая и глинистая. Первая пачка присутствует не на всей площади месторождения и представлена переслаиванием доломита светло-серого, гипса белого кристаллического и глин зеленовато-серых, содержащих прожилки и линзы гипса. Мощность пачки составляет 1.2-5.7 м. Гипсовая пачка (верхний продуктивный пласт) присутствует повсеместно и сложена гипсом белым, кристаллическим, содержащим небольшие прожилки и включения доломитов и глин. Мощность пласта гипса составляет 9.3-11.0 м. Глинистая пачка слагается глинами серыми с включениями гипса и мергелем серым, трещиноватым с прожилками гипса; мощность пачки небольшая (1.75-5.60 м). Общая мощность отложений верхнеуслонской толщи составляет 8.2-15.4 м.

Гипсоносные отложения на Сюкеевском месторождении представлены, как отмечалось выше, двумя продуктивными пластами (рис. 3), которые приурочены к печищенской (пачка «опоки») и верхнеуслонской (пачка «подбой») толщам верхнеказанского подъяруса (см. табл. 1). На примере рассматриваемого месторождения Н. А. Головкинский еще в середине XIX века предложил химический вариант осаждения гипса в лагунной обстановке [Головкинский, 1868]. Он описал взаимоотношения и одновременность образования известняка (доломита) и гипса. Кроме того, Н. А. Головкинский предположил, что образование гипса здесь в значительной мере отражает тектонические особенности развития района - складкообразование в пермских отложениях и формирование антиклинальных структур.

В настоящей работе изучен изотопный состав углерода и кислорода в доломитах Сюкеевского месторождения. Для изотопных исследований из керна скважин было отобрано 28 проб из слоев, прожилков, включений в сульфатно-карбонатной субформации верхнеказанского подъяруса (приказанская, печищенская и верхнеуслонская толщи), карбонатной субформации нижнеказанского подъярусов и сульфатно-карбонатной субформации сакмарского яруса (табл. 2). Отбор материала для исследования производился при бурении разведочных скважин на гипсовое сырье. Поэтому карбонаты приказанской толщи, не имеющие промышленных пластов гипса в интервале глубин 10-32 м, проходились без отбора керна. Ниже данного интервала

отбор кернa был возобновлен с целью поисков продуктивных пластов гипса в нижнеказанских и сакмарских отложениях.

Особенности строения и состава изученных доломитов позволяют выделить разные их литологические типы.

1. Доломит крупнопористый, светлый, крепкий, оолитовый, местами битуминозный, с включениями гипса. Содержание оолитов достигает 15 %, их средний размер около 1 мм. Цемент базальный, представлен пелитоморфным доломитом. Поры представлены в основном выщелоченными оолитами, пористость составляет 10-15 %.

2. Доломит мелкозернистый, массивный, крепкий, серый, с многочисленными линзами и включениями гипса.

3. Доломит глинистый, темно-серый, в основной массе пелитоморфный, с темными прослоями органического вещества и включениями гипсов.

4. Доломит песчанистый, серый, крепкий. Содержание обломочной компоненты незначительное - 5-10 %. Цемент базальный.

5. Доломит слоистый, светлый, крепкий, массивный, глинистый, мелкозернистый с включениями и прослоями гипса.

6. Доломит переотложенный, серый, глинистый, пелитоморфный. Встречается в гипсовой массе, часто окаймляет селенитовые жилы.

В целом следует отметить, что литологические особенности пермских отложений свидетельствуют о достаточно стабильных мелководных лагунно-морских условиях седиментации в застойных водоемах аридной климатической зоны. Характерные черты такой палеогеографической ситуации – относительное однообразие пород, трещины усыхания, отсутствие ископаемых органических остатков и др. Все это подтверждает данные В. И. Игнатьева [1976], что в позднеказанское время на данной территории существовал узкий лагунно-морской бассейн, расположенный между горно-складчатым сооружением Урала и сушей центральной части Восточно-Европейской платформы (см. рис. 1 и 2).

Ранее в рассматриваемом регионе были проведены работы по изучению изотопного состава карбонатных пород пермских разрезов, не содержащих эвапоритовых (сульфатных) отложений [Кулешов, Седаева, 2009; Нургалиева, 2005]. Поэтому авторы настоящей работы поставили перед собой задачу с помощью изотопных данных по Сюкеевскому месторождению гипса получить дополнительную информацию об условиях формирования гипсов и доломитов в пермском эвапоритовом бассейне на востоке Русской плиты.

ИЗОТОПНЫЕ ДАННЫЕ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Изученные пробы доломитов Сюкеевского месторождения в целом характеризуются тяжелым изотопным составом углерода ($\delta^{13}\text{C}$ варьируют от 0.3 до 6.6 ‰) и кислорода ($\delta^{18}\text{O}$ занимают предел от 28.0 до 36.6 ‰) (табл. 2; рис. 4, 5). Такие значения характерны для пермских карбонатов эвапоритовых формаций [Botz, Muller, 1987; Vaud et al., 1989; Peryt, Magaritz, 1990 и др.].

Одной из характерных особенностей изученных пород является то, что изотопные отношения углерода и кислорода в доломитах по разрезу неравномерные, наблюдаются экскурсы значений $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ как в сторону отрицательных, так и положительных величин (рис. 4). Так, в нижней части изученного разреза при переходе от сакмарского яруса к верхнеказанскому подъярсу прослеживается постепенное облегчение изотопного состава углерода (от 5-6 до 3 ‰) и резкое – кислорода; для сакмарских доломитов величины $\delta^{18}\text{O}$ составляют 35,0-36,6 ‰, а для казанских - не выше 33,2 ‰. На этом уровне отмечается также перерыв в осадконакоплении. Эти данные свидетельствуют о резкой смене условий седиментации в раннепермском эвапоритовом бассейне.

Можно полагать, что образование сакмарских доломитов происходило в морском бассейне, характеризовавшемся высокой степенью эвапоритизации и наиболее тяжелым изотопным составом кислорода воды.

Доломиты вышележащего нижнеказанского подъяруса и свиты А казанского яруса в целом характеризуются более легкими значениями $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ по отношению к доломитам сакмарского яруса. Это обусловлено, вероятно, притоком новых порций

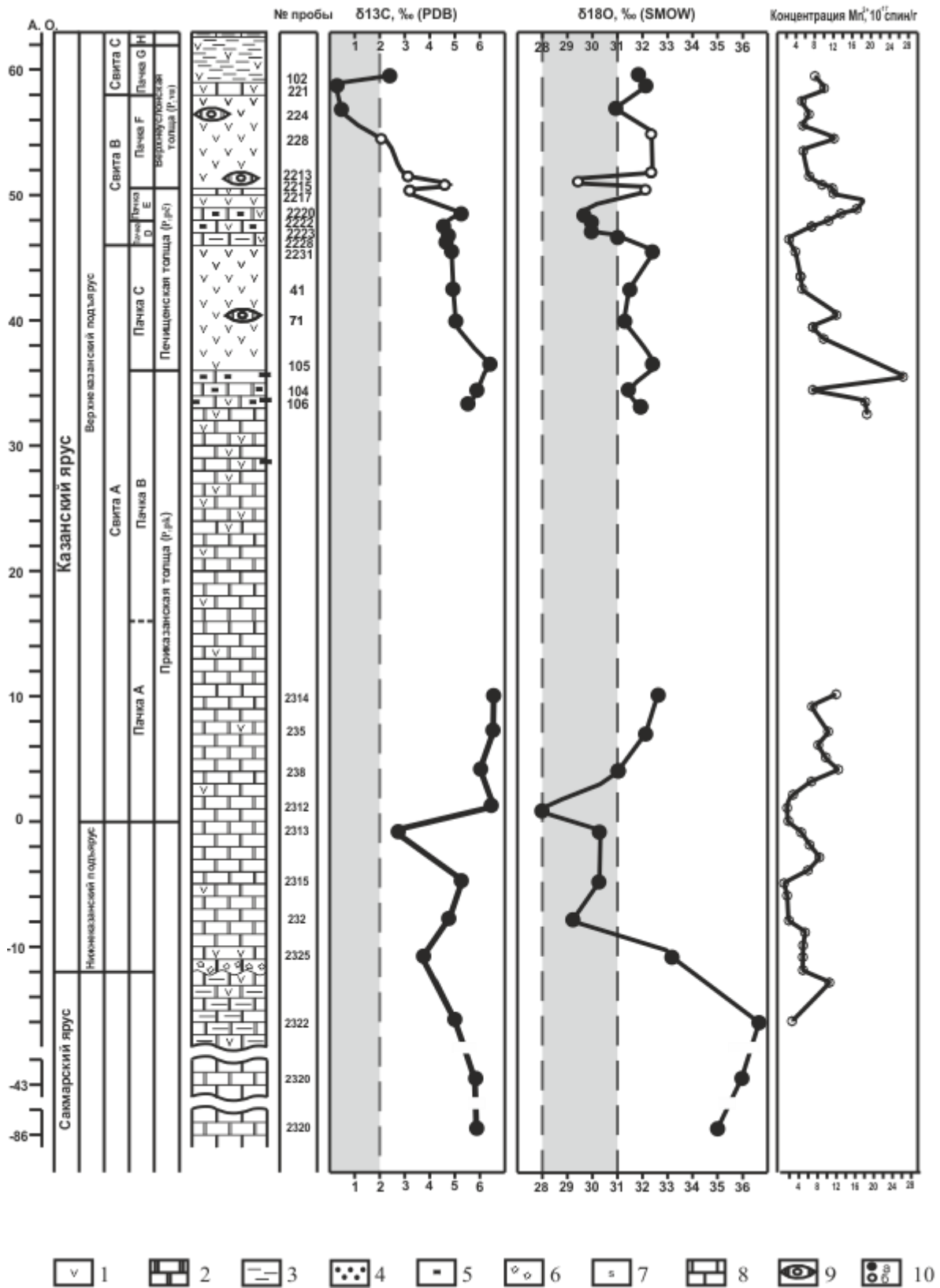


Рис. 4. Распределение значений $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ в доломитах Сюевского месторождения (сводный разрез).

Заштрихованные области соответствуют современным нормально-осадочным морским карбонатам.

1 – гипс, 2 – доломит, 3 – глина, 4 – песчаник, 5 – битум, 6 – брекчия, 7 – самородная сера, 8 – известняк, 9 – доломит в гипсах (линзы и трещины заполнения), 10 – данные изотопного состава доломитов: а – первичных, б – вторичных.

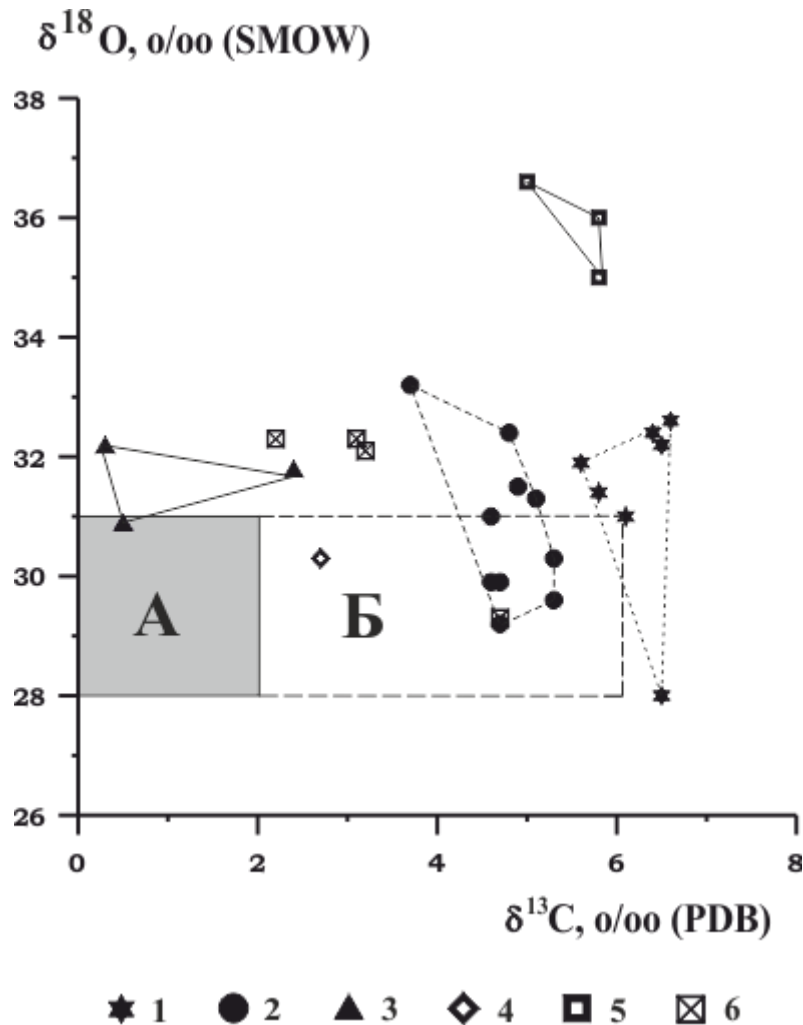


Рис. 5. $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ в доломитах разных литологических типов Сюкеевского месторождения.

Область «А» - современные нормально-осадочные морские карбонаты; область «Б» - мелководные морские карбонаты зоны интенсивной аэрации. Литотипы доломитов: 1 – светлый крупнопористый, 2 – серый мелкозернистый, 3 – глинистый. 4 – песчанистый, 5 – светлый слоистый, 6 – вторичный (переотложенный).

эвапоритовых рассолов в бассейн седиментации, характеризующихся более легкими изотопным составом и углерода, и кислорода. Следует отметить при этом, что для доломитов нижнеказанского подъяруса характерны наиболее низкие значения $\delta^{18}\text{O}$.

Доломиты пачек приказанской толщи (пачки А и В) в нижней и верхней части разреза в целом имеют близкий изотопный состав углерода и кислорода. Так, значения $\delta^{13}\text{C}$ - тяжелые, составляют 5...6 ‰, аналогичные сакмарским, а значения $\delta^{18}\text{O}$ также высокие (31...32 ‰) - более тяжелые по сравнению современными морскими осадочными карбонатами (рис. 5, область В).

В линзах доломитов, заключенных в гипсах пачки С (печищенская толща), изотопный состав углерода незначительно облегчается; а вверх по разрезу (свита В, рис. 5) в загипсованных доломитах и глинах нижней части пачки G свиты С отмечается постепенное снижение значений $\delta^{13}\text{C}$ вплоть до 0...1 ‰.

Необходимо отметить, что изученные доломиты нижней части пачки F (фигура на графике рис. 4 и 5 - перечеркнутый квадрат) являются вторичными по отношению к гипсам и заполняют в них трещины.

Облегчение изотопного состава углерода в этой части разреза обязано, по-видимому, более активному участию углекислоты органического происхождения (окисление $\text{C}_{\text{орг}}$) в процессе доломитообразования. На этом уровне (подстилающие и перекрывающие горизонты доломитов и глин гипсов пачки С печищенской толщи) отмечается сильная битуминизация и выделения самородной серы. Изотопный состав кислорода в доломитах этой части разреза также непостоянен и меняется в пределах 29...33 ‰.

Одной из особенностей изотопного состава изученных доломитов является то, что синхронной зависимости в вариациях величин $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ не отмечается. Это может свидетельствовать о том, что наблюдаемые тренды величин изотопного состава обусловлены, главным образом, первичными условиями седиментации, а не являются следствием вторичных (гипергенных, при участии метеорных вод) процессов преобразования и образования доломитов.

Однако вторичные изменения в породах изученного разреза нельзя исключать полностью. Такие преобразования могли происходить, по-видимому, во время перерывов в осадкообразовании, поскольку в процессе накопления пород эвапоритовой формации биармийской и приуральской эпох отмечается перерыв продолжительностью 15-20 млн. лет [Стратиграфический ..., 2006].

Таким образом, изотопные данные и их распределение по разрезу свидетельствуют о неоднократной смене условий седиментации в эвапоритовом бассейне. Это приводило к формированию разных литологических типов доломитов, которые должны характеризоваться своими изотопными особенностями.

Отличия в изотопном составе карбонатов разных фациальных областей и разных литотипов ранее были установлены для доломитов цехштейна северной Польши и Германии. Было показано [Botz, Muller, 1987; Perit, Magaritz, 1990], что наиболее тяжелым изотопным составом углерода характеризуются осадки прибрежных фаций, в особенности фации себхи (до 6-8 ‰), в то время как более отдаленным от области суши отложениям, например, в области глубокого рамп – свойственны более низкие величины $\delta^{13}\text{C}$.

Зависимость изотопного состава углерода и кислорода от состава и литологических особенностей ранее была установлена для казанских отложений Севера России [Кулешов и др., 2011_а] и Волго-Вятского региона [Кулешов, Седаева, 2009; Кулешов и др., 2011_б]. Было показано, что наиболее высокими значениями $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ характеризуются мелководные отложения полу- и изолированных бассейнов.

Литологические разновидности Сюкеевского месторождения также отличаются по изотопному составу. Это хорошо видно на графике рис. 5, где в координатах $\delta^{13}\text{C}$ - $\delta^{18}\text{O}$ они образуют обособленные «поля». Здесь область наиболее высоких значений $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ занимают доломиты сакмарского яруса. Можно полагать, что они отлагались в бассейне с высокой степенью сгущения рапы, которая характеризовалась наиболее тяжелым изотопным составом кислорода воды.

Вышезалегающие доломиты казанского яруса (разновидности доломитов: светлые крупнопористые, серые мелкозернистые, глинистые и песчанистые) характеризуются более легкими значениями $\delta^{18}\text{O}$. Это может быть следствием как более высокой степени эвапоритизации (сгущения рапы) бассейна седиментации, когда может происходить инверсия в изотопном составе кислорода воды [Валяшко и др., 1977; Gat, Bowser, 1991], так и быть обусловлено притоком в бассейн седиментации метеорных вод, характеризующихся более легким изотопным составом кислорода. В последнем случае трансгрессия морских рассолов, претерпевших эвапоритизацию и «разбавление» пресными водами, приходила, по-видимому, с севера. В качестве подтверждения этого предположения могут служить изотопные данные для казанских отложений севернее расположенных разрезов Волго-Вятского бассейна [Кулешов, Седаева, 2009]. Здесь известняки и доломиты казанского яруса, за исключением

отдельных интервалов ($P_2kz^1_2$ – разрез у с. Печищи и карьера Кремешки) также характеризуются значениями $\delta^{18}O$ в пределах 28-32‰, и даже ниже (карьеры Поповцевский, Чимулатский и Печищи; $P_2kz^2_2$ - $P_2kz^3_2$). Поступление аналогичных, т.е. разбавленных пресными водами рассолов в эвапоритовый бассейн седиментации описано также и в Припятском прогибе Беларуси девонского возраста для карбонатных пород верхнесолевого толщи [Махнач и др., 2013].

Выделенные литотипы доломитов казанского яруса Сюкеевского месторождения в целом характеризуются широкими вариациями изотопного состава углерода. Наиболее тяжелыми из них представлены светлыми крупнопористыми разностями, слагающими приказанскую толщу. Значения $\delta^{13}C$ в них близки к сакмарским. Такие значения характерны, как уже выше отмечалось, для хорошо аэрируемых мелководных бассейнов с высокой биопродуктивностью. Примером такого бассейна может служить, по нашему мнению, озеро Киву, расположенное в зоне рифтов в Восточной Африке. Р. Ботц с соавторами [Botz et al., 1988] на основании изучения изотопного состава углерода и кислорода карбонатов этого озера пришли к выводу, что кальцит, находящийся в изотопном равновесии с растворенной CO_2 водоема ($\delta^{13}C = -6...-5$ ‰ [Tietze et al., 1980]) при температуре 20°C должен характеризоваться величиной $\delta^{13}C = +4.8$ ‰ [Emrich et al., 1970].

Наиболее легким изотопным составом углерода в разрезе Сюкеевского месторождения характеризуются глинистые доломиты верхнеуслонской толщи верхнеказанского подъяруса и песчанистый доломит верхней части разреза нижнеказанского подъяруса. Это обусловлено, как уже ранее отмечалось, наиболее активным участием в их образовании окисленного углерода органического вещества.

Вторичные доломиты, выполняющие трещины и пустоты в гипсах, на графике рис. 5 занимают промежуточное положение и не являются, по-видимому, вторичными гипергенными образованиями, связанными с изотопно-легкими метеорными водами. Они отлагались, по всей видимости, из рапы в засушливые периоды, в моменты пересыхания бассейна седиментации.

О высокой солёности эвапоритового бассейна седиментации в позднеказанское время может свидетельствовать характер поведения параметров метода электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). В доломитах Сюкеевского месторождения с помощью данного метода ранее были изучены их кристаллохимические особенности [Сунгатуллин и др., 2011]. Наиболее распространенными парамагнитными центрами в карбонатах являются примесные ионы Mn^{2+} , изоморфно замещающие Ca^{2+} и Mg^{2+} в

доломите. Дополнительно применяется обобщающий параметр α , который представляет собой отношение интенсивности линии Mn^{2+} в Mg-позиции к интенсивности линии Mn^{2+} в Ca-позиции [Тимесков и др., 1983]: $\alpha = 15 \times IMn(Mg) / IMn(Ca)$. Анализ спектров ЭПР Mn^{2+} в образцах Сюкеевского месторождения показал следующее (см. рис. 4). В казанских отложениях преобладают доломиты, что подтверждается и результатами химических анализов для данного района [Сунгатуллин, 2005]. Например, в верхнеказанском подъярусе доля доломитов в разрезе достигает 85 % [Сементовский, 1973]. При формировании доломитов и сульфатов в соленых эвапоритовых бассейнах Mn^{2+} занимает позицию Mg^{2+} , тогда как в менее соленых водах ион марганца предпочитает занимать позицию Ca^{2+} . Минимальные значения содержания Mn^{2+} ($3-9 \times 10^{18}$ спин/г) установлены в линзовидных прослоях и включениях доломитов в гипсе. В непродуктивных толщах данный параметр значительно выше и изменяется от $2,6 \times 10^{19}$ до $1,92 \times 10^{20}$ спин/г. По-видимому, высокие концентрации Mn^{2+} указывают на меньшую соленость осадочного бассейна и его привнос в исходный карбонатный осадок (возможно, с суши).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, проведенные изотопные исследования в доломитах Сюкеевского месторождения, являющимся примером одного из эвапоритовых бассейнов биармийской эпохи пермского периода на востоке Русской плиты, позволяют сделать следующие выводы.

1. Условия седиментации в эвапоритовом бассейне при образовании доломитов Сюкеевского месторождения существенно менялись. Наиболее значимые палеоэкологические перестройки приходятся на раннепермскую эпоху (сакмарский век), когда прекратил свое существование эвапоритовый бассейн с высокой степенью сгущения рапы (наиболее тяжелый изотопный состав кислорода рассолов). В конце раннепермской эпохи в рассматриваемом районе существовал перерыв в осадкообразовании и происходил, по-видимому, размыв накопившихся соленосных толщ. В казанском веке среднепермской эпохи отмечается прорыв с севера (трансгрессия) опресненных рассолов, приведший к образованию в мелководном эвапоритовом бассейне сульфатных отложений. Незначительное изотопно-геохимическое явление зафиксировано также на границе ранне- и позднеказанского

времени, которое может быть связано с поступлением в бассейн седиментации новой «порции» морских или «добавления» незначительного количества пресных вод.

2. В верхней части изученного разреза верхнеказанских отложений в доломитах отмечается облегчение изотопного состава углерода. Это возможно связано с участием углекислоты окисленного органического вещества ($C_{орг.}$) в их образовании, которое может представлять собой результат процессов сульфатредукции в подстилающих и перекрывающих сульфатные горизонты доломитах пачек С, D и F.

3. Палеофациальные особенности седиментации в эвапоритовом бассейне привели к формированию разных доломитов. Эти особенности отразились также и в их изотопном составе - различные литотипы доломитов в координатах $\delta^{13}C$ - $\delta^{18}O$ образуют обособленные «изотопные поля».

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, гранты № 07-05-97624 и № 11-05-00584а.

Литература

Алиев С.А., Варол Б., Али-заде А. и др. Корреляция изотопного состава кислорода и углерода карбонатов раковин моллюсков и распределения редких металлов в верхнечетвертичных осадках шельфа Южного Мраморного моря // *Геохимия*. 2002. № 7. С. 742-758.

Валяшко М.Г., Ветштейн В.Е., Жеребцова И.К. и др. Изменение изотопного состава водорода и кислорода морских рассолов в процессе галогенеза по экспериментальным данным // *Проблемы соленакопления*. Новосибирск: Наука, Сибирское отделение, 1977. С 120-124.

Головкинский Н.А. О пермской формации в центральной части Камско-Волжского бассейна // *Материалы по геологии России*. Т. 1, 2. Санкт-Петербург, 1868. 146 с.

Даровских Н. А., Кудряшов А. И. Геология и поиски месторождений поделочного гипса. Пермь: ГИ УрО РАН, 2001. 161 с.

Жарков М.А. История палеозойского соленакопления. – Новосибирск: Наука, 1978. – 272 с.

Игнатьев В.И. Формирование Волго-Уральской антеклизы в пермский период. Казань: Изд-во Казанского университета, 1976. 256 с.

Королев Э.А., Хузин И.А., Леонова Л.В., Галеев А.А. Минералогические особенности аутигенных кальцитов Сюжеевского месторождения битумов как результат взаимодействия биогенных и абиогенных факторов // Ученые записки КГУ. Естественные науки. 2008. Т. 150, кн. 3. С. 162-168.

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 полезн. ископаемые. 2009. № 5. С. 508-526.

Кулешов В.Н., Седаева К.М., Строганова Ю.Ю. Геохимия изотопов ($\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$) и условия образования нижне-среднепермских отложений р. Сояны (Архангельская обл.) // Литология и полезн. ископаемые, 2011а. № 3. С. 298-316.

Кулешов В.Н., Седаева К.М., Строганова Ю.Ю. Изотопные особенности ($\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$) мелководных карбонатных отложений верхнего палеозоя (на примере пород севера России и Предуралья) // Концептуальные проблемы литологических исследований в России. Мат. 6-го Всеросс. литол. сов. Казань: Казанский ун-т, 2011б. Т. I. С. 458-461.

*Махнач А.А., Кулешов В.Н., *, В.И. Виноградов*, М.И. Буякайте*, Б.Г. Покровский*, Н.С. Петрова, С.В. Антипенко, О.В. Мурашко.* Изотопный состав углерода, кислорода и серы в карбонатных и сульфатных образованиях фаменской калиеносной субформации Припятского прогиба // Литология и полезн. ископаемые, 2013. № ...

Ноинский М.Э. Некоторые данные относительно строения и фациального характера казанского яруса в Приказанском районе // Известия Геологического Комитета. 1924. Т. 43, № 6. С. 565-622.

Нурғалиева Н.Г. Соотношения стабильных изотопов углерода и кислорода в карбонатных породах востока Русской плиты // Ученые записки Казанского государственного университета. Естественные науки. 2005. Том 147, кн. 3. С. 38-48.

Сементовский Ю.В. Условия образования месторождений минерального сырья в позднепермскую эпоху на востоке Русской платформы. Казань: Таткнигоиздат, 1973. 255 с.

Стратиграфический кодекс России. Издание третье. СПб: Изд-во ВСЕГЕИ. 2006. 96 с.

Страхов Н.М. Основы теории литогенеза. Том III. Закономерности состава и размещения аридных отложений. М.: Изд-во АН СССР, 1962. 550 с.

Сунгатуллин Р.Х. Литохимические параметры при исследовании геологического пространства // Ученые записки КГУ. Естественные науки. 2005. Т. 147, кн. 1. С. 62–75.

Сунгатуллин Р.Х., Кадыров Р.И., Тюрин А.Н., Игнатъев С.В. Строение и условия разработки Сюжеевского месторождения гипса // Ученые записки Казанского университета. Естественные науки. 2011. Т. 153, кн. 3. С. 247-261.

Тимесков В.А., Крутиков В.Ф., Богданов Н.Г. Геохимия марганца в карбонатных породах магнезитовых месторождений СССР // Советская геология. 1983. № 12. С. 93-101.

Тихвинский И.Н., Мерзляков Г.А., Сементовский Ю.В., Сувейздис П.И. Строение и условия формирования пермских соленосных отложений на территории СССР // Проблемы соленакопления. Т. 2. Новосибирск: Наука, 1977. С. 84-93.

Холодов В.Н. Геохимия осадочного процесса. М.: ГЕОС, 2006. 608 с.

Baud A., Holser W.T., Magaritz M. Permian-Triassic of the Tethys: Carbon isotope studies // Geol. Rundschau. 1989. Bd. 78. S. 1-25.

Botz R., Muller G. Geochemical Investigations of Upper Permian (Zechstein) Carbonates and Associated Organic Matter in the NW-German Basin // Chem. Erde. 1987. V. 46. № 1-2. P. 131-143.

Botz R., Stoffers P., Faber E., Tietze K. Isotope geochemistry of carbonate sediments from lake Kivu (East-Central Africa) // Chemical Geology. 1988. V. 69. № 3-4. P. 299-308.

Emrich K., Ehhalt D.H., Vogel J.C. Carbon isotope fractionation during the precipitation of calcium carbonate // Earth. Planet. Sci. Letters. 1970. V. 8. № 2. P. 363-371.

Gat J.R., Bowser C. The heavy isotope enrichment of water in coupled evaporative systems // (eds: H.P.Taylor, Jr., J.R.O'Neil, I.R.Kaplan) Stable Isotope Geochemistry: A Tribute to Samuel Epstein. Geochim. Society. Special Publication, 1991. No 3. P. 159-168.

Perit T.M., Magaritz M. Genesis of evaporite-associated platform dolomites: case study of the Main Dolomite (Zechstein, Upper Permian), Leba elevation, Northern Poland // Sedimentology, 1990. V. 37. No 4. P. 745-761.

Tietze K., Geih M., Schroder L. et al. The genesis of the methane in Lake Kivu (Central Africa) // Geol. Rundschau, 1980. Bd. 69. № 3. S. 452-472.

Таблица 1. Сопоставление стратиграфических схем
верхнеказанских отложений Предволжья

Ярус	Подъярус	Схема М. Э. Ноинского [Ноинский, 1924]		Легенда к крупномасштабной геологической карте масштаба 1:50 000
		Свита	Пачка	Толща
Казанский	Верхний	С	Н (переходная)	Морквашинская
			Г (подлужник)	Верхнеуслонская
		В	Ф (опоки)	
			Е (шиханы)	
			Д (серый камень)	
		А	С (подбой)	Приказанская
			В (слоистый камень)	
			А (ядренный камень)	

Таблица 2. Изотопный состав углерода и кислорода
в доломитах Сюкеевского месторождения

№ анализа	№ образца	Абсолютная отметка, м	Характеристика породы	Возраст	Пачка	$\delta^{13}\text{C}$, ‰ (PDB)	$\delta^{18}\text{O}$, ‰ (SMOW)
6435	102	59	Доломит глинистый с прожилками селенита	P ₂ vu	G	2,4	31,8
6440	221	58	Доломит массивный, мелкозернистый, битуминозный с включениями гипса	P ₂ vu	G	0,3	32,2
6441	224	56	Гипс с включениями доломита	P ₂ vu	F	0,5	30,9
6442	228	54	Гипс с включениями доломита	P ₂ vu	F	2,2	32,3
6443	2213	51	Гипс с включениями карбонатных глин	P ₂ рџ	F	3,1	32,3
6444	2215	50	Гипс с включениями доломитов по трещинам	P ₂ рџ	F	4,7	29,3
6445	2217	50	Гипс с доломитовой глиной по трещинам	P ₂ рџ	E	3,2	32,1
6446	2220	48	Доломит битуминозный с гипсовыми линзами	P ₂ рџ	E	5,3	29,6
6439	2222	47	Доломит битуминозный с гипсовыми линзами	P ₂ рџ	D	4,6	29,9
6447	2223	46	Гипс с включениями доломита глинистого	P ₂ рџ	D	4,7	29,9
6449	2228	46	Доломит крепкий, массивный	P ₂ рџ	D	4,6	31,0
6448	2231	45	Гипс с включениями доломита и селенита	P ₂ рџ	C	4,8	32,4
6433	41	43	Гипс светло серый с прослоями и линзами доломитов светлых	P ₂ рџ	C	4,9	31,5
6434	71	39	Гипс с линзами доломита	P ₂ рџ	C	5,1	31,3

Таблица 2. Окончание

№ анализа	№ образца	Абсолютная отметка, м	Характеристика породы	Возраст	Пачка	$\delta^{13}\text{C}$, ‰ (PDB)	$\delta^{18}\text{O}$, ‰ (SMOW)
6436	105	37	Доломит крепкий, массивный, битуминозный с включениями гипса	P ₂ pč	С	6,4	32,4
6437	104	35	Доломит крепкий, битуминозный	P ₂ pk	В	5,8	31,4
6438	106	34	Доломит с включениями гипса и битума	P ₂ pk	В	5,6	31,9
6450	2314	10	Доломит крепкий, массивный	P ₂ pk	А	6,6	32,6
6451	235	7	Доломит крепкий, массивный	P ₂ pk	А	6,5	32,2
6452	238	4	Доломит крепкий, массивный, мелкозернистый	P ₂ pk	А	6,1	31,0
6453	2312	1	Доломит известковистый, мелкопористый с включениями гипса	P ₂ pk	А	6,5	28,0
6454	2313	-2	Доломит песчанистый, крепкий, с включениями марьиного стекла	P ₂ kz 1		2,7	30,3
6455	2315	-5	Доломит крепкий, массивный, мелкозернистый	P ₂ kz 1		5,3	30,3
6456	232	-8	Доломит крепкий, массивный, мелкозернистый	P ₂ kz 1		4,7	29,2
6457	2325	-11	Доломит крепкий, массивный с окремнением	P ₂ kz 1		3,7	33,2
6458	2322	-16	Карбонатная глина с прожилками селенита	P ₁ s		5,0	36,6
6459	2320	-43	Доломит с прослоями селенита и гипса	P ₁ s		5,8	36,0
6460	2329	-86	Доломит крепкий, массивный, слоистый	P ₁ s		5,8	35,0