

**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 ариднему 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. км<sup>2</sup>, 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].

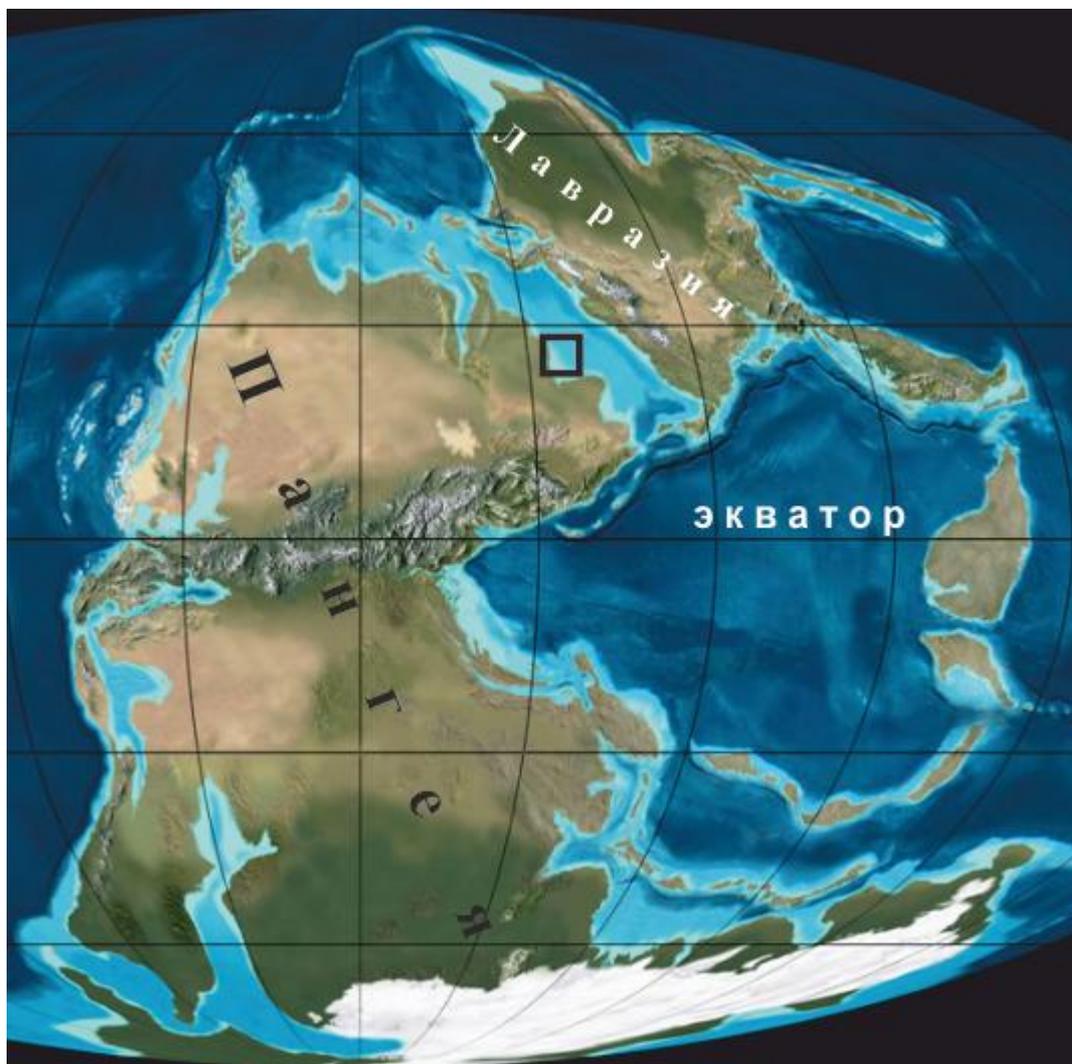


Рис. 1. Реконструкция пермского периода. 280 млн. лет назад

[<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].

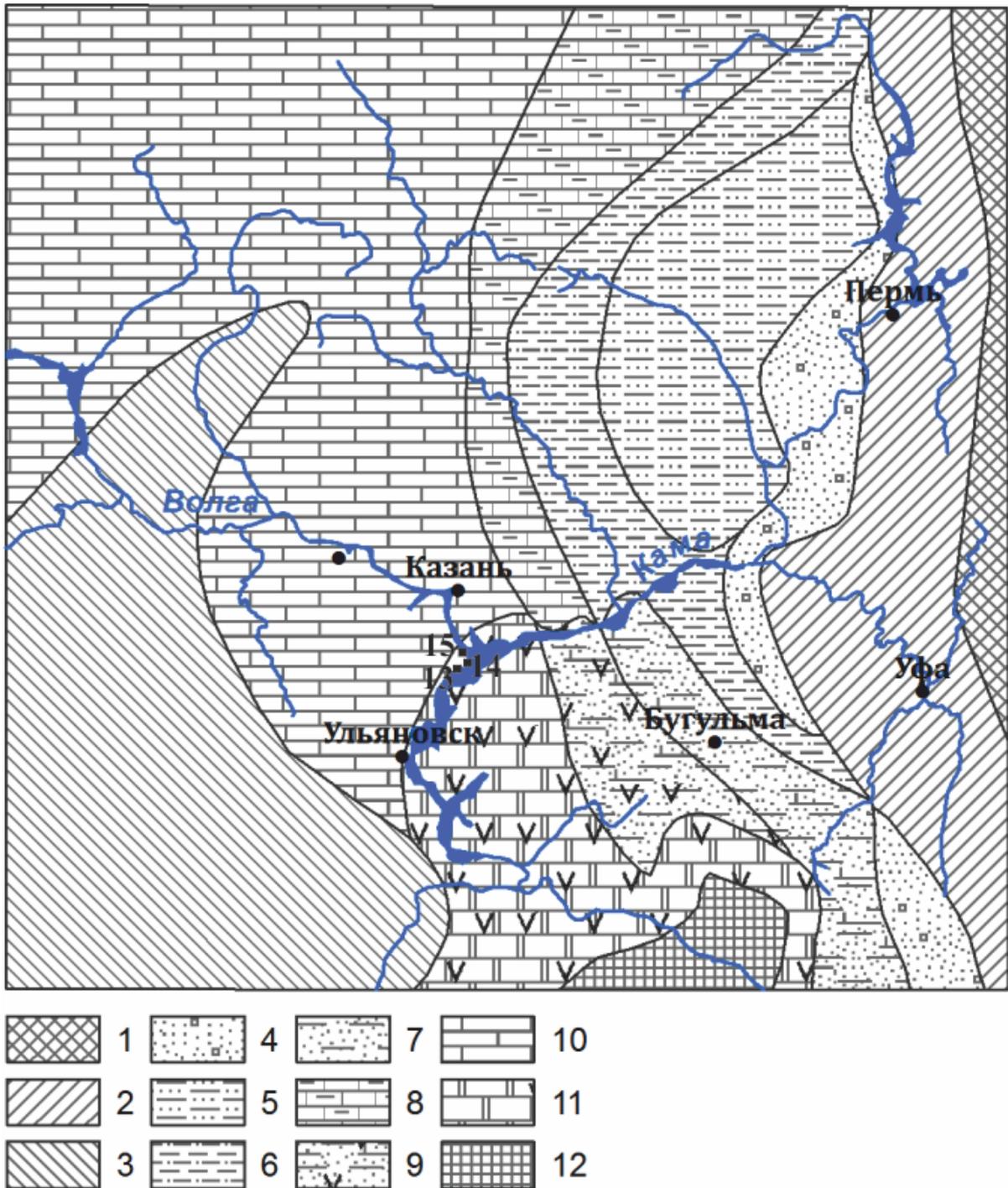


Рис. 2. Литолого-палеогеографическая карта Волго-Уральской области для позднеказанского времени, по [Игнатьев, 1976].

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.

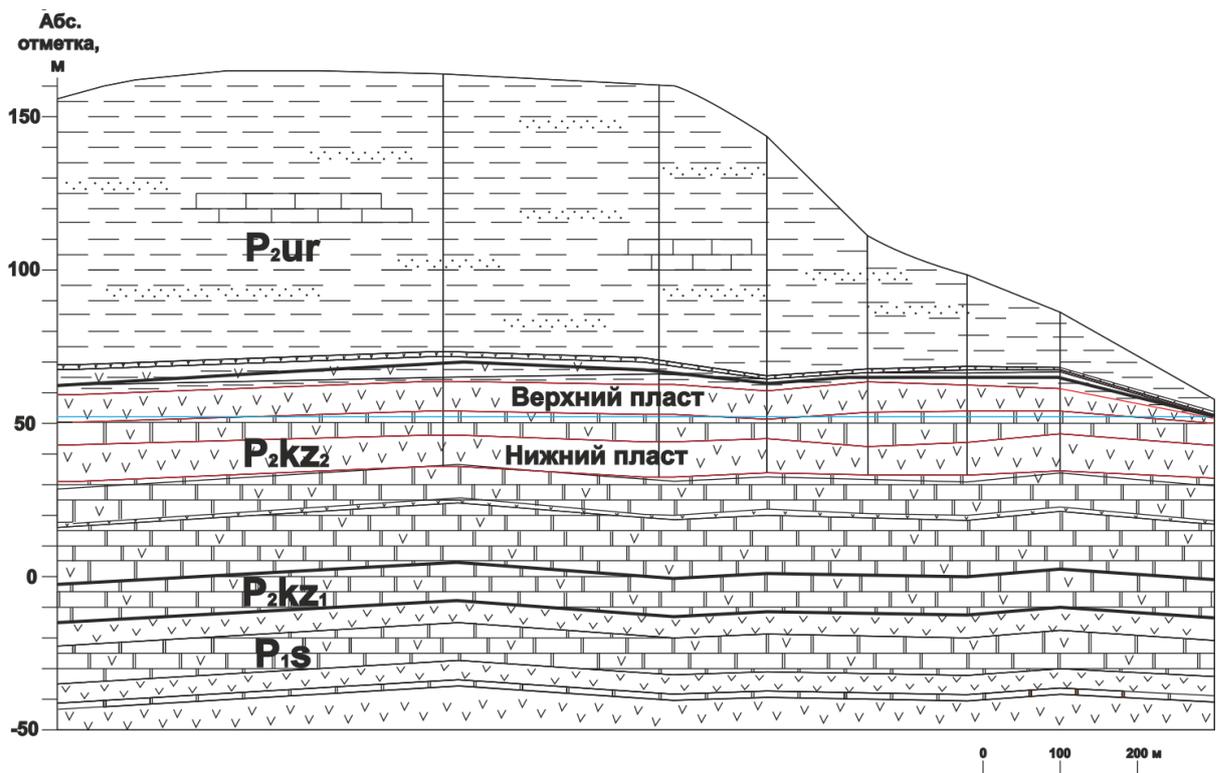


Рис. 3. Геологический разрез Сюкеевского месторождения гипса

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 (P<sub>2</sub>vu) 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

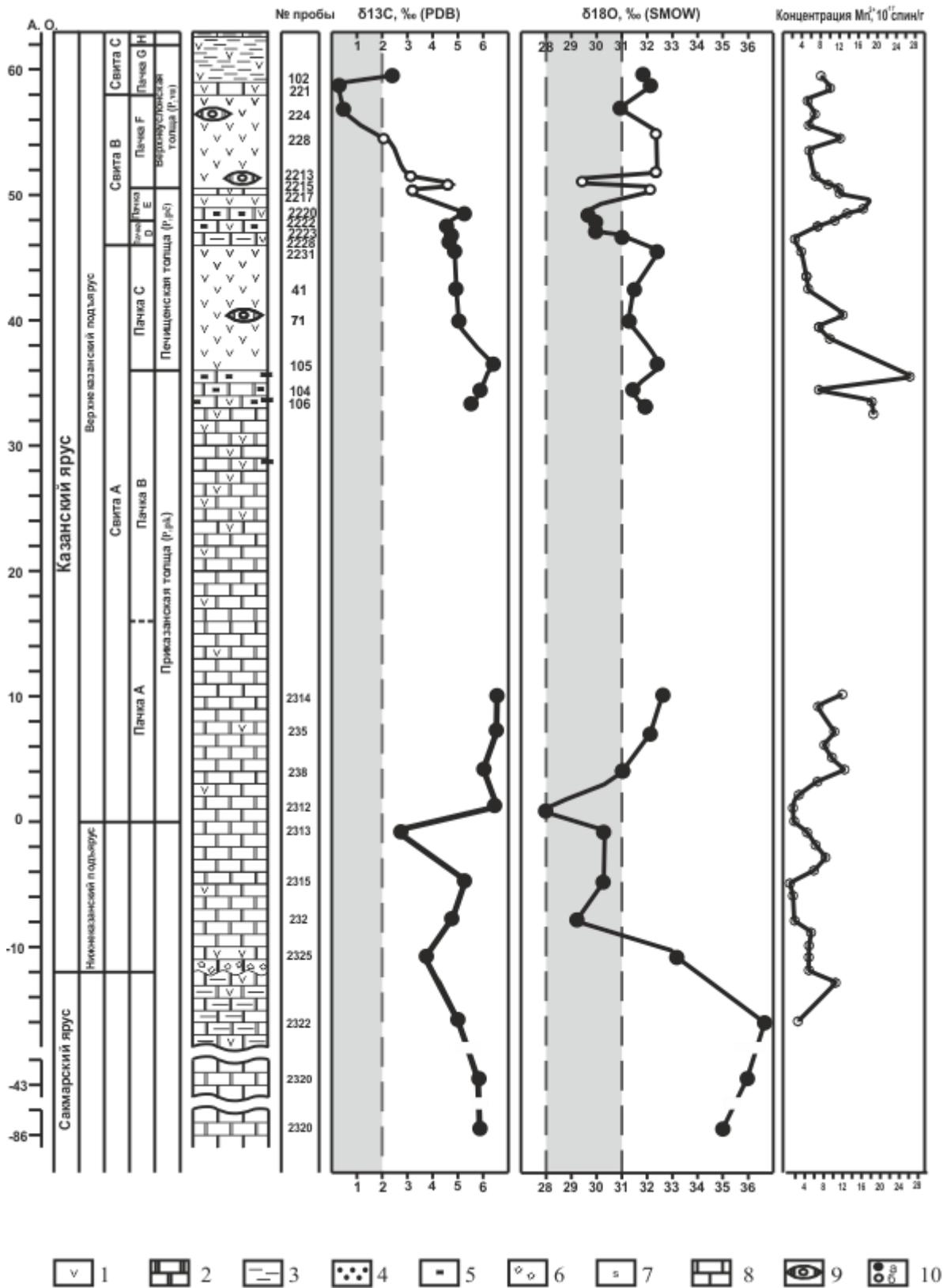


Рис. 4. Распределение значений  $\delta^{13}\text{C}$  и  $\delta^{18}\text{O}$  в доломитах Сюевского месторождения (сводный разрез).

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.

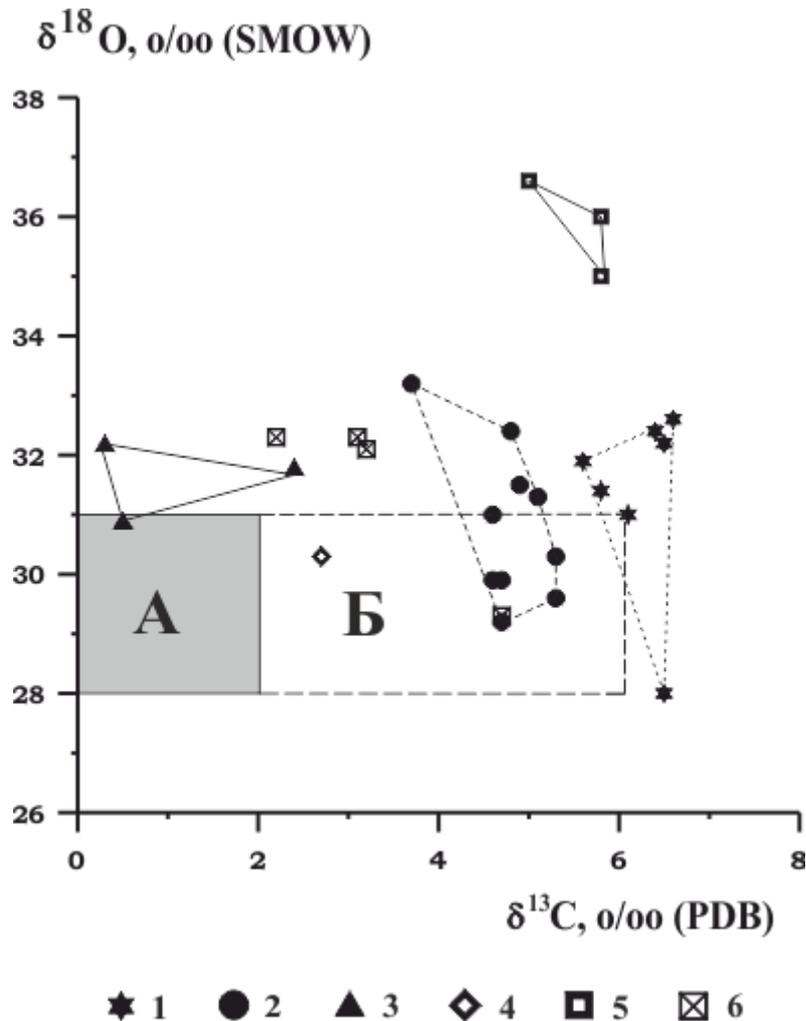


Рис. 5.  $\delta^{13}\text{C}$  и  $\delta^{18}\text{O}$  в доломитах разных литологических типов Сюкеевского месторождения.

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 рапы – 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<sub>а</sub>] и Волго-Вятского региона [Кулешов, Седаева, 2009; Кулешов и др., 2011<sub>б</sub>]. 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  $\alpha$ , 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 % [Семеновский, 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 Сюкеевского 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 Сюкеевского 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 <sub>2</sub> vu	G	2,4	31,8
6440	221	58	Доломит массивный, мелкозернистый, битуминозный с включениями гипса	P <sub>2</sub> vu	G	0,3	32,2
6441	224	56	Гипс с включениями доломита	P <sub>2</sub> vu	F	0,5	30,9
6442	228	54	Гипс с включениями доломита	P <sub>2</sub> vu	F	2,2	32,3
6443	2213	51	Гипс с включениями карбонатных глин	P <sub>2</sub> рџ	F	3,1	32,3
6444	2215	50	Гипс с включениями доломитов по трещинам	P <sub>2</sub> рџ	F	4,7	29,3
6445	2217	50	Гипс с доломитовой глиной по трещинам	P <sub>2</sub> рџ	E	3,2	32,1
6446	2220	48	Доломит битуминозный с гипсовыми линзами	P <sub>2</sub> рџ	E	5,3	29,6
6439	2222	47	Доломит битуминозный с гипсовыми линзами	P <sub>2</sub> рџ	D	4,6	29,9
6447	2223	46	Гипс с включениями доломита глинистого	P <sub>2</sub> рџ	D	4,7	29,9
6449	2228	46	Доломит крепкий, массивный	P <sub>2</sub> рџ	D	4,6	31,0
6448	2231	45	Гипс с включениями доломита и селенита	P <sub>2</sub> рџ	C	4,8	32,4
6433	41	43	Гипс светло серый с прослоями и линзами доломитов светлых	P <sub>2</sub> рџ	C	4,9	31,5
6434	71	39	Гипс с линзами доломита	P <sub>2</sub> 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 <sub>2</sub> pč	С	6,4	32,4
6437	104	35	Доломит крепкий, битуминозный	P <sub>2</sub> pk	В	5,8	31,4
6438	106	34	Доломит с включениями гипса и битума	P <sub>2</sub> pk	В	5,6	31,9
6450	2314	10	Доломит крепкий, массивный	P <sub>2</sub> pk	А	6,6	32,6
6451	235	7	Доломит крепкий, массивный	P <sub>2</sub> pk	А	6,5	32,2
6452	238	4	Доломит крепкий, массивный, мелкозернистый	P <sub>2</sub> pk	А	6,1	31,0
6453	2312	1	Доломит известковистый, мелкопористый с включениями гипса	P <sub>2</sub> pk	А	6,5	28,0
6454	2313	-2	Доломит песчанистый, крепкий, с включениями марьиного стекла	P <sub>2</sub> kz 1		2,7	30,3
6455	2315	-5	Доломит крепкий, массивный, мелкозернистый	P <sub>2</sub> kz 1		5,3	30,3
6456	232	-8	Доломит крепкий, массивный, мелкозернистый	P <sub>2</sub> kz 1		4,7	29,2
6457	2325	-11	Доломит крепкий, массивный с окремнением	P <sub>2</sub> kz 1		3,7	33,2
6458	2322	-16	Карбонатная глина с прожилками селенита	P <sub>1</sub> s		5,0	36,6
6459	2320	-43	Доломит с прослоями селенита и гипса	P <sub>1</sub> s		5,8	36,0
6460	2329	-86	Доломит крепкий, массивный, слоистый	P <sub>1</sub> s		5,8	35,0