

## ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ СТРОНЦИЯ ОСАДОЧНЫХ КАРБОНАТНЫХ ПОРОД ДАШКИНСКОЙ СВИТЫ ЕНИСЕЙСКОГО КРЯЖА И БАЙКОНУРСКОЙ СВИТЫ ЦЕНТРАЛЬНОГО КАЗАХСТАНА (ПО ДАННЫМ ТЕРМОИОНИЗАЦИОННОЙ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ)

© 2014 г. И. А. Вишневецкая\*, Н. И. Писарева\*, Н. А. Каныгина\*, Н. Г. Солошенко

Современные стратиграфические исследования в значительной степени базируются на экспериментальных данных по изотопному составу Sr, полученных с использованием масс-спектрометрических методик. В бассейне седиментации изотопный состав Sr обломочного материала уравнивается как с изотопным составом Sr в воде, так и с изотопным составом Sr в материале, приносимом “мантийными” потоками. Впоследствии Sr, пришедший в изотопное равновесие со средой седиментации, фиксируется в кристаллической решетке био- и хемогенных минералов; изотопный состав Sr в последних соответствует таковому для воды океана на момент минералообразования. Вследствие высокой скорости перемешивания океанических вод и продолжительности пребывания Sr в воде разновозрастные хемогенные осадки (в большей части карбонатные) имеют близкие отношения  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  [7]. Глобальные процессы – коллизия континентов, рифтогенез, оледенения, гумидизация климата и др. – вызывают изменения в потоке Sr и соответственно в его изотопном составе в водах океана. Они фиксируются в полученных значениях  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ , что позволяет для геохронологически привязанных карбонатных разрезов восстанавливать вариации изотопного состава Sr в водах палеоокеана. Большое число публикаций (см., например, [2, 8, 10]) посвящено анализу данного вопроса. Тем не менее и сегодня актуальной остается задача расширения как методических работ, решающих проблемы в области пробоподготовки и стронциевой масс-спектрометрии, так и работ в сфере собственно изотопной хеометрической стратиграфии. В настоящей публикации с использованием приборной базы новой изотопной лаборатории Института геологии и геохимии УрО РАН предпринята попытка решить задачи как методического характера, так и изотопно-стратиграфического для двух малоизученных геологических объектов.

**Цель работы:** анализ по данным термоионизационной масс-спектрометрии изотопного состава Sr осадочных карбонатных пород дашкинской свиты Енисейского кряжа и байконурской свиты Центрального Казахстана.

### ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Объектами исследования являются карбонатные породы осадочной последовательности дашкинской свиты Енисейского кряжа и карбонатной гальки из ледниковых отложений байконурской свиты Центрального Казахстана.

Первый объект исследования – породы дашкинской свиты, сложенные темно-серыми и черными, иногда алевритистыми, песчанистыми косослоистыми с прослоями аргиллитов и алевролитов известняками. Выше по разрезу возрастает роль строматолитовых и оолитовых известняков. Осадочные породы со временем претерпевают ряд изменений. В ходе литификации уменьшается объем пород за счет удаления газово-жидкой составляющей и идет процесс перераспределения некоторых элементов. В дальнейшем при тектономагматических воздействиях также происходит привнос в осадочную породу флюидов. Все эти процессы в итоге ведут к изменению первоначального как химического, так и изотопного состава осадочных пород.

Изученный разрез дашкинской свиты представлен в основном известняками ( $\text{Mg}/\text{Ca} < 0.08$ ) и доломитистыми разностями ( $\text{Mg}/\text{Ca} < 0.12$ ) с редкими прослоями известковых доломитов ( $\text{Mg}/\text{Ca} > 0.35$ ). Для всех проб наблюдается отчетливая зависимость содержания Mn от Fe и доли глинистого вещества. Содержание Rb, измеренное методом изотопного разбавления, достаточно высокое для карбонатов и изменяется в широких пределах от 0.17 до 1.49 г/т. Значение  $\delta^{18}\text{O}$  варьирует от 20.6 до 27.1‰. По результатам геохимического анализа для исследованной изотопной свиты Sr (и C) были отобраны известняки с наименьшими значениями отношений Fe/Sr ( $< 9$ ), Mn/Sr ( $< 0.5$ ) и  $\delta^{18}\text{O} < 20\%$ .

Второй объект исследования – обломки карбонатных пород из тиллитового горизонта байконурской свиты Улутауского сиалического массива, расположенного на западе Центрального Казахстана. Верхний предел накопления ограничивается ранним кембрием. Нижний возрастной предел не известен. Карбонатные гальки в основном

\* ИГМ СО РАН, г. Новосибирск.

**Таблица 1.** Параметры настройки регистрирующей системы для изотопного анализа Sr

Коллектор	L1	C	H1	H2	H3
Регистрируемый ионный ток	$^{84}\text{Sr}$	$^{85}\text{Rb}$	$^{86}\text{Sr}$	$^{87}\text{Sr}$	$^{88}\text{Sr}$

представлены доломитом ( $\text{Mg}/\text{Ca} > 0.5$ ), реже известковистым доломитом ( $0.3 < \text{Mg}/\text{Ca} < 0.5$ ). Отмечено, что основная часть доломитов не удовлетворяет критериям сохранности, используемым при изотопных исследованиях, а именно  $\text{Mn}/\text{Sr} \leq 1.2$  и  $\text{Fe}/\text{Sr} \leq 3.0$  [3]. Для исследований нами отобраны образцы с наименьшим содержанием примесных элементов.

### МЕТОДИКА

Процедура пробоподготовки проходила в два этапа. На первом этапе для выявления наименее измененных образцов было определено содержание Mn, Fe, Sr, Mg и Ca в растворимой части (вытяжке) атомно-абсорбционным методом на приборе Thermo Scientific SOLAAR AA Spectrometr (погрешность не более 5%, ИГМ СО РАН). Для этого образцы (100 мг) в виде тонко истертого порошка обрабатывали 4.0 мл 1н HCl, после чего центрифугировали в течение 1 ч, а нерастворимый остаток заливали 1 мл пятидистиллированной воды и опять проводили центрифугирование и отбор растворимой части. Разложение продолжалось 72 ч. В ходе геохимического исследования было изменено содержание элементов в растворимой части (вытяжке), для этого были приготовлены растворы разной разбавленности: исходный, в 10, 100 и 1000 раз. Такая процедура позволяет увеличить точность при определении очень высоких (Ca) и низких (Mn, Fe) концентраций элементов. Второй этап – изучение изотопного состава карбонатов, удовлетворяющих геохимическим критериям сохранности изотопной системы, – проводили с использованием метода селективного растворения с первоначальным удалением эпигенетических карбонатных фаз, обогащением карбонатной вытяжки искомыми элементами и выделения Rb и Sr методом ионно-обменной хроматографии.

Измерения изотопных отношений Sr выполнены на термоионизационном масс-спектрометре Triton Plus (Thermo Fisher Scientific) с мультиколлекторной системой регистрации с 9 подвижными коллекторами Фарадея, динамическим диапазоном до 50 В и турелью на 21 образец. Использовали двухленточные сборки из рения; все ленты были предварительно дегазированы в вакууме. Стронций (100 нг) в форме нитрата наносили с активатором TaO на ленту-испаритель, первоначально просушивали при токе 0.5 А через ленту, далее при медленном увеличении тока на несколько секунд до 2 А (до слабого “красного свечения”). Впо-

следствии пробу помещали в турель для дальнейшей загрузки в масс-спектрометр. Калибровку усилителей производили ежедневно перед измерением стандартов и образцов. Первоначально ленту-ионизатор нагревали до температуры  $\sim 1300$  °С; затем подогревали ленту-испаритель, чтобы интенсивность ионного пучка  $^{88}\text{Sr}^+$  была 2–5 В, а  $^{85}\text{Rb}$  – менее 1 мВ. В общем случае Rb полностью “выжигали” на стадии нагревания лент, что контролировалось по сигналу  $^{85}\text{Rb}$ . При наличии остаточного Rb, требующего поправки наложения  $^{87}\text{Rb}$  на  $^{87}\text{Sr}$ , использовали приборную коррекцию по отношению  $^{87}\text{Rb}/^{85}\text{Rb} = 0.385041$ . Изотопные отношения измеряли в статическом режиме в течение 9 блоков из 10 циклов. Каждый цикл представлял собой 8-секундное измерение ионных токов одновременно на всех коллекторах Фарадея согласно конфигурации расстановки (табл. 1). Для оценки инструментальной стабильности во время измерений использовался международный стандарт SRM987. За период работы с объектами исследования среднее измеренное значение отношения  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  в SRM987 составило  $0.710257 \pm 18$  (2 SD, N = 8), что хорошо согласуется с опорным значением  $0.710240 \pm 20$  [NIST SRM987]. Ошибка внутри опыта была не более 0.000015 (2 SE). Фракционирование масс корректировали путем нормализации по экспоненциальному закону по отношению  $^{88}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 8.3752$ .

### РЕЗУЛЬТАТЫ

Ранее по комплексу микрофоссилий, найденному в породах дашкинской свиты, ее сопоставляли с разрезами юдомской серии Учуро-Майского района, тиннойвской свитой Патомского нагорья, старореченской свитой Анабарского массива [6] и относили к венду. В результате наших исследований было установлено, что изотопный состав стронция карбонатных отложений дашкинской свиты варьирует в интервале от 0.7057 до 0.7060. Столь низкие значения характерны для пород, отлагавшихся в рифейском океане. Сопоставление полученных данных с ранее изученными породами показали идентичность изотопных характеристик тунгусикской серии ( $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.7053\text{--}0.7061$ ,  $\delta^{13}\text{C} = +3.2\text{...}+5.2\text{‰}$ ) Енисейского кряжа, миньярской свиты (Pb–Pb-возраст доломитов  $780 \pm 85$  млн лет [4]) каратавской серии Южного Урала ( $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.7055\text{--}0.7056$ ,  $\delta^{13}\text{C} = +2.4\text{...}+3.0\text{‰}$ ), игниканской свиты ( $1020 \pm 25$  [5] –  $974 \pm 7$  [9] млн лет), лахандинской серии Учуро-Майского региона ( $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.7058$ ,  $\delta^{13}\text{C} = -0.1\text{...}+3.6\text{‰}$ ), которой отвечает разрез свиты буровой Туруханского поднятия ( $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}_{\text{cp}} = 0.7055$ ,  $\delta^{13}\text{C} = 0.3\text{--}4.6\text{‰}$ ). Следовательно, предположение о вендском времени накопления дашкинской свиты неправомерно; данные корреляции указывают на более древний возраст формирования этих отложений.

Полученные значения отношения  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  в карбонатной гальке из тиллитового горизонта байконурской свиты лежат в интервале от 0.71514 до 0.72087. Столь высокие значения отношения не характерны для докембрийских карбонатов, к которым они, по-видимому, относятся. Можно предположить, что **Rb–Sr-система была нарушена** в ходе преобразований по мере продвижения ледника и просачивании сквозь микстит вод, обогащенных продуктами разложения и преобразования минералов, находящихся в этой смеси. Данные породы нельзя рассматривать как перспективные для использования в изотопной хемотратиграфии при определении временного интервала седиментации.

Авторы выражают благодарность С.Л. Вотякову за полезное обсуждение материала.

*Работа выполнена в рамках базового проекта НИР ИГМ СО РАН, при финансовой поддержке РФФИ (гранты № 12-05-00569, 12-05-33076).*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зайцев Ю.А., Херасков Т.Н. Венд Центрального Казахстана. М.: МГУ, 1979. 251 с.
2. Кузнецов А. Б., Семихатов М. А., Горохов И.М., Мельников Н.Н., Константинова Г.В., Кутявин Э.П. Изотопный состав Sr в карбонатных породах Каратавской серии Южного Урала и стандартная кривая вариаций отношения  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  в позднеархейском океане // Стратиграфия. Геол. корреляция. 2003. Т. 11, № 5. С. 3–39.
3. Летникова Е.Ф., Кузнецов А.Б., Вишневская И.А., Терлеев А.А., Константинова Г.В. Геохимические и изотопные (Sr, C, O) характеристики венд-кембрийских карбонатных отложений хр. Азыр-Тал (Кузнецкий Алатау): хемотратиграфия и обстановки седиментогенеза // Геология и геофизика. 2011. Т. 52, № 10. С. 1466–1487.
4. Овчинникова Г.В., Васильева И.М., Семихатов М.А. и др. Возможности Pb–Pb датирования карбонатных пород с открытыми U–Pb системами: миньярская свита стратотипа верхнего рифея, Южный Урал // Стратиграфия. Геол. корреляция. 2000. Т. 8, № 6. С. 3–19.
5. Овчинникова Г.В., Семихатов М.А., Васильева И.М. и др. Pb–Pb возраст известняков среднерифейской малгинской свиты, Учуро-Майский регион Восточная Сибирь // Стратиграфия. Геол. корреляция. 2001. Т. 9, № 6. С. 3–16.
6. Стратотип рифея. Стратиграфия. Геохронология. М.: Наука, 1983. 184 с.
7. Banner J.L. Radiogenic isotopes systematics and applications to the earth surface processes and chemical stratigraphy // Earth- Sci. Rev. 2004. V. 65, № 3–4. P. 141–194
8. Halverson G.P., Wade B.P., Hurtgen M.T., Barovich K.M. Neoproterozoic chemostratigraphy // Precamb. Res. 2010. V. 182 (4). P. 337–350.
9. Rainbird R.H., Stern R.A., Khudoley A.K., Kropachev A.P., Heaman L.M., Sukhorukov V.I. U–Pb geochronology of Riphean sandstone and gabbro from south-east Siberia and its bearing on the Laurentia–Siberia connection // Earth Planet. Sci. Lett., 1998. V. 164. Iss. 3–4. P. 409–420
10. Sawaki Y., Ohno T., Tahata M., Komiya T., Hirata T., Maruyama S., Windley B.F., Han J., Shu D., Li Y. The Ediacaran radiogenic Sr isotope excursion in the Doushantuo Formation in the Three Gorges area, South China // Precamb. Res. 2010. V. 176. P. 46–64.