



Арктический вектор геологических исследований Arctic vector of geological research

УДК 551.83

DOI: 10.19110/geov.2024.3.1

Изотопный состав углерода и кислорода нижнепермских карбонатных пород лосиноостровской свиты (Приполярный Урал, р. Кожым)

Н. С. ИнкинаИнститут геологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар
nsinkina@geo.komisc.ru

Представлены первые сведения по изотопному составу углерода и кислорода в нижнепермских известняках лосиноостровской свиты разреза на р. Кожым, в районе устья руч. Нортничаель (Приполярный Урал). Дана краткая характеристика типов известняков свиты и их распространение по разрезу. Полученные данные изотопного состава на диаграмме в координатах $\delta^{13}\text{C}$ – $\delta^{18}\text{O}$ визуальнo обособились в три кластера. Первый кластер представлен наиболее интенсивно кремненными породами, демонстрирующими самые низкие значения $\delta^{13}\text{C}$ (–0.3...1.1 ‰) и $\delta^{18}\text{O}$ (23.5...25.0 ‰). Третий кластер, характеризующийся самыми высокими значениями $\delta^{13}\text{C}$ (3.9...5.1 ‰) и $\delta^{18}\text{O}$ (26.0...26.8 ‰), состоит из биокластовых и пелоидно-микритовых известняков. При этом значения $\delta^{13}\text{C}$ соответствуют интервалу вариаций изотопного состава углерода, указанному в обзорных работах по хемостратиграфической корреляции пермских отложений. Второй кластер занимает промежуточное положение и характеризуется значениями $\delta^{13}\text{C}$ – 2.0...2.8 ‰ и $\delta^{18}\text{O}$ – 24.3...25.4 ‰. Этот кластер представлен преимущественно известняками, обогащенными терригенной примесью. Приведено сравнение изотопного состава известняков лосиноостровской свиты с одновозрастными известняками органогенной постройки, расположенной непосредственно на противоположном берегу р. Кожым.

Ключевые слова: *изотопы углерода и кислорода, Приполярный Урал, верхнекаменноугольно–нижнепермские породы, лосиноостровская свита*

Isotopic composition of carbon and oxygen in Upper Carboniferous-Lower Permian carbonate rocks of the Losinoostrov Formation (Subpolar Urals, Kozhim River)

N. S. Inkina

Institute of Geology FRC Komi SC UB RAS, Syktyvkar

The Paleozoic section on the Kozhim River of the Subpolar Urals is the best sequence of the northern Urals. The border of Carboniferous-Permian deposits are observed on the opposite banks of the Kozhim River and are represented by two types of sections: on the right bank – the Kozhim skeletal mound, on the left bank – depression deposits of mixed composition (Losinoostrov Fm.). The article presents the first information on the isotopic composition of carbon and oxygen in the Lower Permian limestones of the Losinoostrov Fm. It is shown that the obtained data on the isotopic composition on the $\delta^{13}\text{C}$ – $\delta^{18}\text{O}$ diagram are visually separated into three clusters. The first cluster with the lowest values of $\delta^{13}\text{C}$ (–0.3...1.1 ‰) and $\delta^{18}\text{O}$ (23.5...25.0 ‰) included the most intensively silicified rocks (siliceous bioclastic limestones, secondary silicitolites, siliceous-carbonate- argillaceous mixtolites and siliceous- argillaceous limestone). The third cluster, with the highest values of $\delta^{13}\text{C}$ (3.9...5.1 ‰) and $\delta^{18}\text{O}$ (26.0...26.8 ‰), includes bioclastic and peloid-micritic limestones. In this case, the $\delta^{13}\text{C}$ values correspond to the range of variations in the carbon isotopic composition indicated in review works on the chemostratigraphic correlation of Permian deposits. The second cluster occupies an intermediate position and is characterized by the values of $\delta^{13}\text{C}$ (2.0...2.8 ‰) and $\delta^{18}\text{O}$ (24.3...25.4 ‰). This cluster is predominantly represented by limestones enriched with terrigenous materials.

A comparison is made of the isotopic composition of the limestones of the Losinoostrov Formation with the coeval limestones of the Kozhim skeletal mound, which showed higher values of $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ in the latter.

Keywords: *carbon and oxygen isotopes, Subpolar Urals, Upper Carboniferous–Lower Permian rocks, Losinoostrov Formation*

Для цитирования: Инкина Н. С. Изотопный состав углерода и кислорода нижнепермских карбонатных пород лосиноостровской свиты (Приполярный Урал, р. Кожым) // Вестник геонаук. 2024. 3(351). С. 3–14. DOI: 10.19110/geov.2024.3.1

For citation: Inkina N. S. Isotopic composition of carbon and oxygen in Upper Carboniferous-Lower Permian carbonate rocks of the Losinoostrov Formation (Subpolar Urals, Kozhim River). Vestnik of Geosciences, 2024, 3(351), pp. 3–14, doi: 10.19110/geov.2024.3.1

Введение

Палеозойский разрез на р. Кожым Приполярного Урала является опорным разрезом севера Урала. Здесь в естественных выходах вскрыты границы между всеми системами палеозоя, которые хорошо обоснованы многочисленными и разнообразными остатками фауны. Поэтому данный разрез является объектом международных и всероссийских экскурсий (Антошкина и др., 2010; Путеводитель..., 1995). Пограничные каменноугольно-пермские отложения наблюдаются на противоположных берегах р. Кожым в районе устья руч. Нортничаель и представлены двумя типами разрезов: на правом берегу рифогенными известняками (Кожимская органогенная постройка), на левом — «депрессивными» отложениями смешанного состава (лосиноостровская свита) (рис. 1).

Такое расположение двух разнофациальных разрезов на сегодняшний день объясняется по-разному. По одной из версий, весь левобережный разрез р. Кожым, включая карбонатные породы среднего и верхнего карбона, был перемещен на несколько километров на запад в направлении рифовых толщ, а формирование лосиноостровских отложений происходило в глубоком

водном трюге Предуральяского краевого прогиба (Путеводитель..., 1995). Другая версия, базирующаяся на взаимоотношении верхнекаменноугольно-нижнепермских маломощных «депрессивных» отложений и рифогенных образований на Полярном, Приполярном и Северном Урале, предполагает накопления этих отложений в пределах одного бассейна в непосредственной близости друг к другу до заложения краевого прогиба (Салдин, 2002; Салдин, Инкина, 2017).

Объектом наших исследований являлись известняки лосиноостровской свиты. Данная свита вскрыта в единственном разрезе на левом берегу р. Кожым и слагает небольшую обрывистую скалу (высота около 10 м). Граница с подстилающими касимовско(?)-гжельскими биокластовыми известняками проходит по тектоническому контакту, а с вышележащими отложениями границы не наблюдается. Лосиноостровская свита была выделена в 1991 г. Б. И. Чувашовым и др. (Путеводитель..., 1995). Отметим, что ранее изучаемые отложения относили к сезымской свите (Кузькокова и др., 1980).

В строении лосиноостровской свиты выделено две подсвиты — нижняя и верхняя (Антошкина и др., 2010;

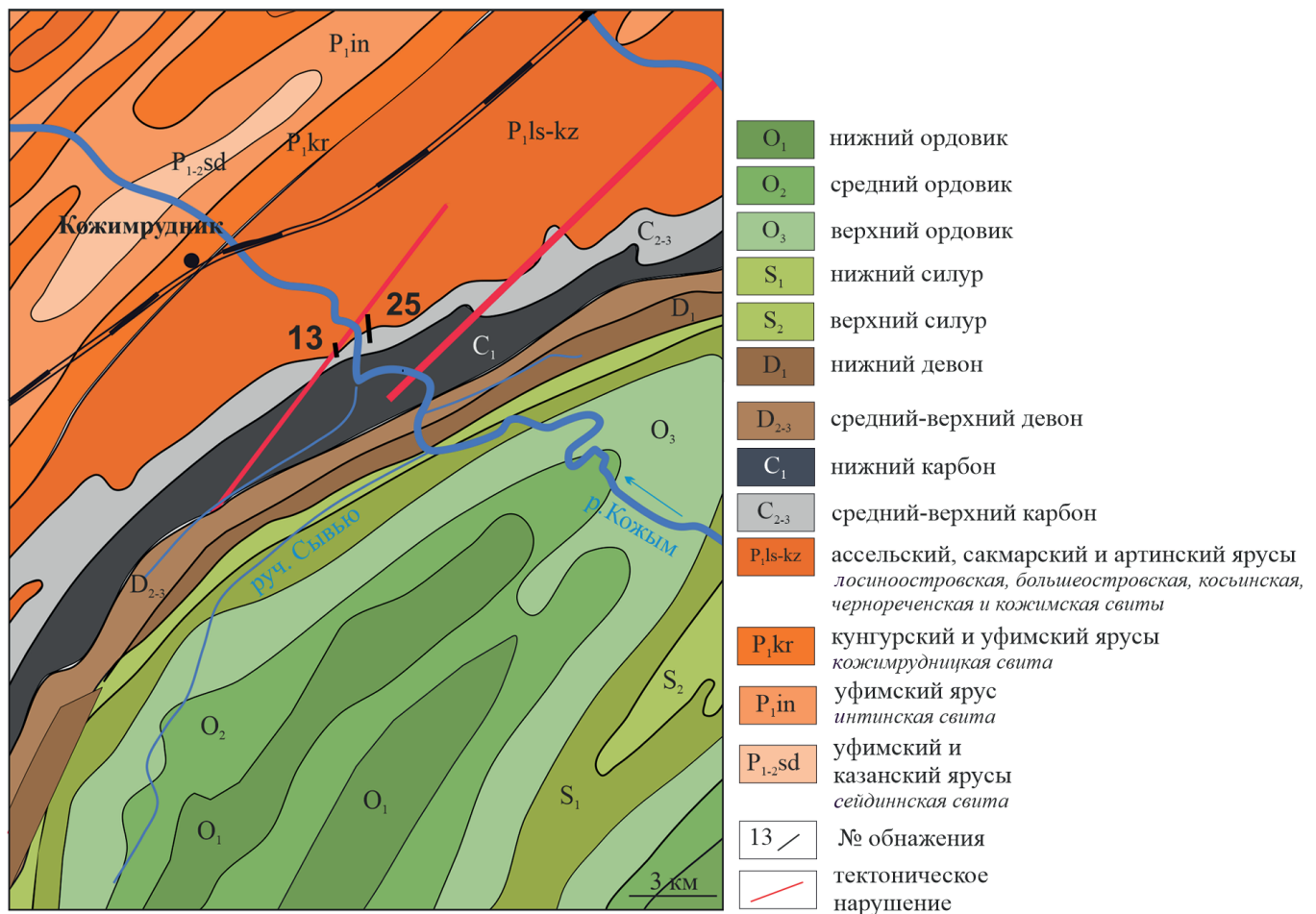


Рис. 1. Местоположение изученного разреза на фрагменте геологической карты района исследований (составлена по материалам А. М. Шишкина, 2000): обн. 13 — лосиноостровская свита; обн. 25 — кожимская органогенная постройка. Номера обнажений по: Антошкина и др., 2010

Fig. 1. Location of the studied section on a fragment of the geological map of the study area (according to A. M. Shishkin, 2000): 13 — natural outcrops of the Losinoostrov Fm.; 25 — natural outcrops of investigated buildups. Outcrop numbers according to Antoshkina et al., 2010



Путеводитель..., 1995; Салдин, 2002). Нижняя подсвита общей мощностью около 13 м сложена силицитолитами и микстолитами с несколькими маломощными слоями биокластовых известняков. Верхняя подсвита видимой мощностью около 12 м сложена преимущественно известняками (рис. 2). Силицитолиты представлены радиоляритами и радиоляриевыми спонголитами, а также встречен слой окремненного биокластового известняка (вторичные силициты). Микстолиты состоят из четырех породообразующих компонентов: карбонатного (кальцит), алевролитистого (обломочный кварц и полевые шпаты), глинистого (иллит и хлорит) и кремнистого (аутигенный кварц), из которых ни один не достигает 50 %. Среди известняков выделены биокластовые, пелоидно-микритовые, а также кремнисто-алевритисто-глинистые разновидности. Вероятно, отложения нижней подсвиты накапливались в более глубоководных обстановках, чем отложения верхней подсвиты.

Наличие стилолитовых швов не только в карбонатных породах, но и в радиоляритах из нижней части свиты указывает на то, что породы лосиноостровской свиты претерпели значительные постседиментационные изменения. На основании изучения органического вещества в более молодых породах артинского яруса этого района определена стадия изменения, соответствующая катагенезу МК₃ (Анищенко и др., 2004).

По последним данным, граница каменноугольной и пермской систем проводится внутри свиты, ближе к ее основанию. Основная часть свиты датирована среднеассельскими конодонтами (верхний подгоризонт холодноволжского горизонта), верхние 3.5 м — верхнеассельскими (низы шиханского горизонта) и лишь в основании свиты (первый метр) обнаружены конодонты средней части гжельского яруса (Путеводитель..., 1995; Салдин, 2002).

В последние десятилетия изучение изотопного состава карбонатных пород все чаще используется как дополнительный метод для выяснения условий осадконакопления и/или диагенеза (например: Кулешов, 2001; Preto et al., 2009; Swart, Oehlert, 2018; Антошкина и др., 2021 и мн. др. работы). Кроме этого, на сегодняшний день существует ряд публикаций, посвященных «изотопной хемотратиграфии» (Korte et al., 2005; Grossman et al., 2008; Buggisch et al., 2011; Saltzman et al., 2012).

Цель статьи — показать вариации изотопного состава углерода и кислорода в разных типах известняков по разрезу, сопоставить с результатами литологических исследований, а также сравнить с данными изотопного состава в известняках одновозрастной Кожимской органогенной постройкой.

Методика

Изучение изотопного состава углерода и кислорода валовых образцов проводилось на аналитическом комплексе, включающем в себя систему подготовки и ввода проб GasBench II, соединенную с масс-спектрометром DELTA V Advantage фирмы Thermo Fisher Scientific (Бремен, Германия) (аналитик И. В. Смолева). Значения $\delta^{13}\text{C}$ даны в промилле относительно стандарта V-PDB, $\delta^{18}\text{O}$ — относительно стандарта V-SMOW. При калибровке использованы международные стан-

дарты МАГАТЭ NBS18 (calcite) и NBS19 (TS-limestone). Ошибка определения для $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ составляет ± 0.1 ‰ (аналитик И. В. Смолева). Исследования осуществлялись в ЦКП «Геонаука» Института геологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН.

Для выяснения химического состава пород были использованы силикатный 14-компонентный («мокрая химия», аналитик Н. В. Туленкова), рентгенофлуоресцентный спектральный (РФА, аналитик С. Т. Неверов), 8- и 4-компонентный карбонатный (аналитик Т. В. Шахова) химические анализы. На основе силикатных анализов был сделан количественный расчет минерального состава пород по стандартному алгоритму обработки данных силикатного анализа, предложенному Я. Э. Юдовичем и М. П. Кетрис (Юдович, Кетрис, 2000). Результаты химических анализов и нормативного минерального пересчета представлены в массовых %, но в дальнейшем по тексту для краткости будут обозначены просто «%».

Характеристика исследуемых пород и результаты исследований

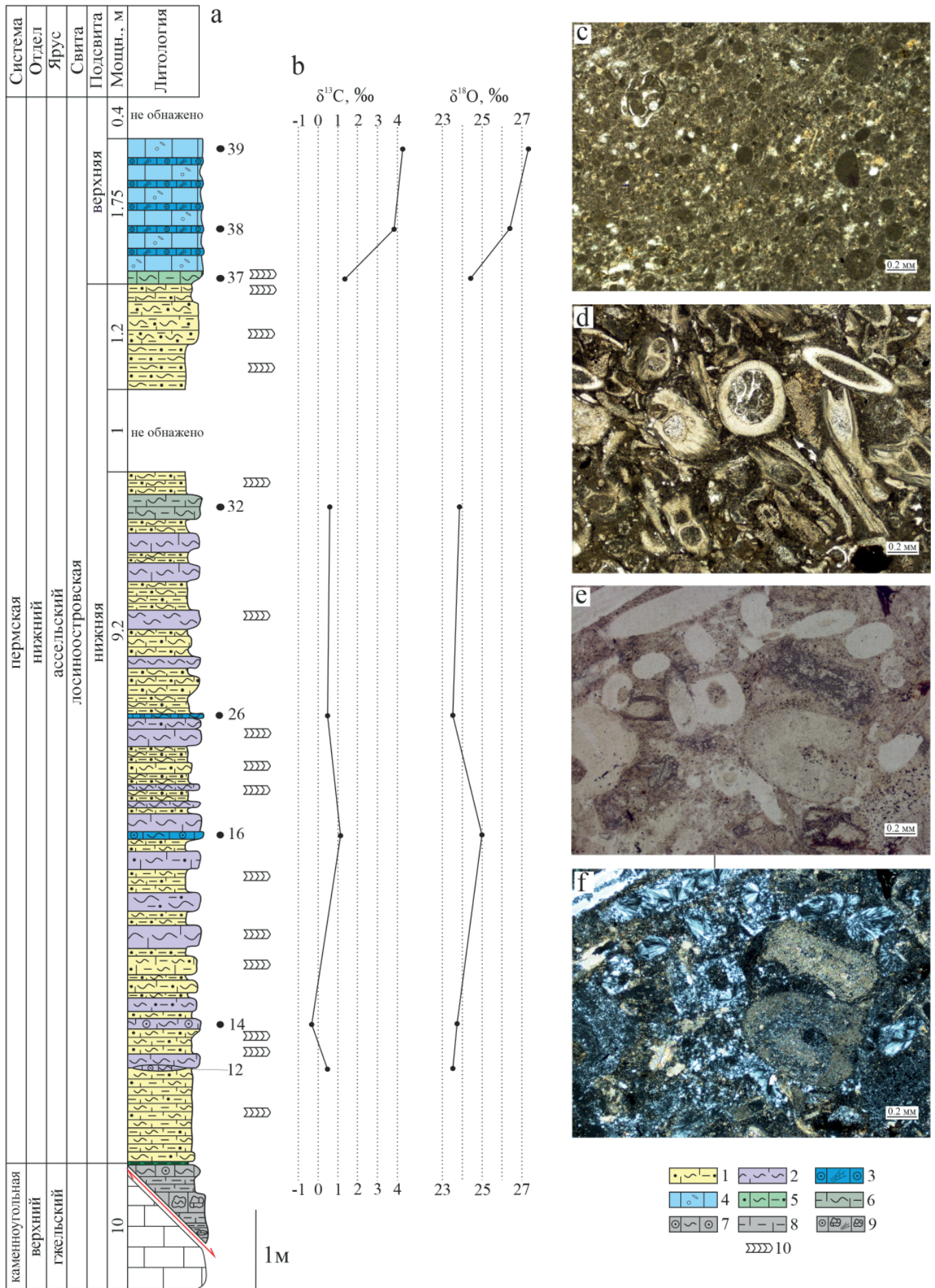
Для изучения изотопного состава были отобраны валовые образцы всех разновидностей известняков, вторичных силицитолитов и кремнисто-карбонатно-глинистых микстолитов, краткое описание которых приводится ниже.

Известняки встречены по всему разрезу лосиноостровской свиты. Они слагают слои мощностью от 0.05 до 1.7 м (рис. 2). Большая часть известняков имеют цвет от светло- до темно-серого и массивную текстуру. Для глинистых разновидностей известняков характерны зеленоватый оттенок и сланцеватая текстура, а также в некоторых из них отмечены следы биотурбации.

По вещественному составу выделены относительно чистые известняки и известняки, обогащенные терригенной примесью. Относительно чистые известняки по преобладающим форменным элементам разделены на биокластовые и пелоидно-микритовые типы.

Биокластовые известняки (рис. 2, а, d, h) распространены преимущественно в верхней подсвите, но также отмечены и в нижней. Они сложены биокластовым материалом на 70–90 %, остальная часть приходится на связующую массу. Среди органических остатков наиболее распространены мшанки и иглокожие, реже встречаются фрагменты брахиопод, гастропод, остракод, двухстворок и фораминифер, а также отмечены микробиальные образования (типа Tubiphytes). Большинство органических остатков наблюдаются в виде обломков от шламовой (< 0.1 мм) до крупнобиокластовой (> 1 мм) размерности. Также отмечаются и целые раковины микро- и макрофауны. Иногда органические остатки частично или даже полностью окремнены или микритизированы, но еще с распознаваемыми структурными особенностями. Распределение органических остатков хаотичное, сортировка не наблюдается. Связующая масса представлена как ясно-кристаллическим (спаритовый цемент), так и микритовым кальцитом. Соотношение их очень изменчиво даже в пределах одного шлифа.

Согласно результатам карбонатного анализа (табл. 1) в биокластовых известняках на CaO в среднем прихо-



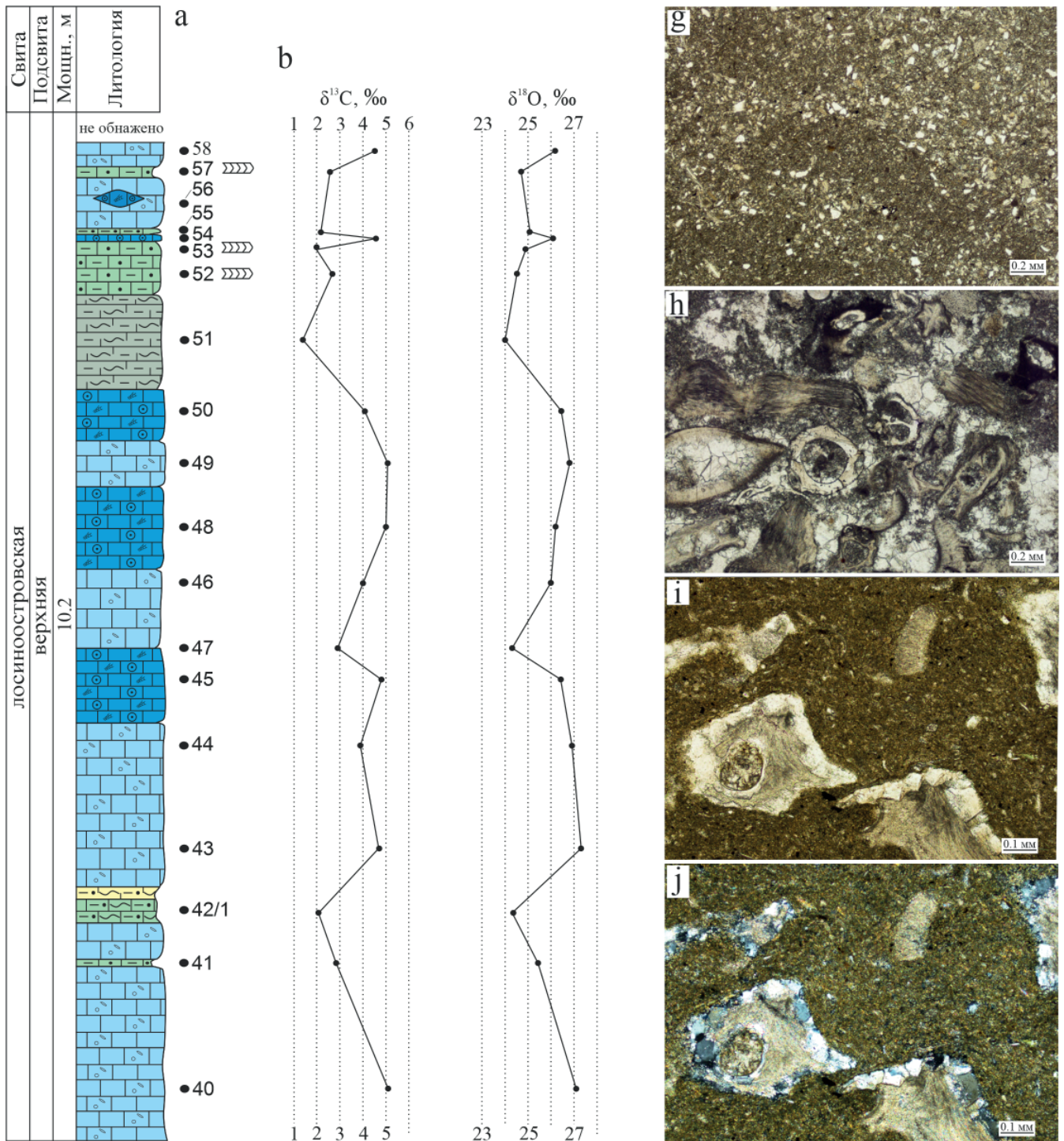


Рис. 2. Литолого-стратиграфическая колонка с положением изученных образцов (а); кривые распределения значений $\delta^{13}C$ и $\delta^{18}O$ (b); типы изученных пород, фотографии шлифов (с-j): с – пеллоидно-микритовый известняк, обр. 39; d – биокластовый известняк нижней подсвиты, обр. 26; e, f – вторичный силицитолит, обр. 14 (e – без анализатора; f – с анализатором); g – алевритисто-глинистый известняк, обр. 52; h – биокластовый известняк верхней подсвиты, обр. 48; i-j – кремнисто-карбонатно-глинистый микстолит, обр. 51 (i – без анализатора; j – с анализатором). Условные обозначения: 1 – микстолиты; 2 – силицитолиты; 3–5 – известняки (3 – биокластовые, 4 – пеллоидно-микритовые, 5 – кремнисто-алевритисто-глинистые); 6 – кремнисто-глинисто-карбонатная порода; 7–9 – породы, слагающие пачку, срезанную тектоническим нарушением (7 – кремнистый биокластовый известняк, 8 – глинисто-известковая порода, 9 – литобиокластовый известняк); 10 – биогенные текстуры

Fig. 2. Lithological–stratigraphic column with the position of the studied samples (a); distribution curves of $\delta^{13}C$ and $\delta^{18}O$ values (b); types of rocks studied, photographs of thin sections (c–j): c – peloid–micritic limestone, sample 39; d – bioclastic limestone of the lower subformation, sample 26; e, f – secondary silicytolite, sample 14 (e – without analyzer, f – with analyzer); g – silty–argillaceous limestone, sample 52; h – bioclastic limestone of the upper subformation, sample 48; i–j – siliceous–carbonate–argillaceous mixtolit, sample 51 (i – without analyzer, j – with analyzer). 1 – mixtolites; 2 – silicytolites; 3–5 – limestones (3 – bioclastic, 4 – peloid–micrite, 5 – siliceous–silty–argillaceous); 6 – siliceous–argillaceous–calcareous rock; 7–9 – rocks composing a packet cut by a tectonic fault (7 – siliceous bioclastic limestone, 8 – argillaceous–calcareous rock, 9 – bio–lithoclastic limestone); 10 – biogenic textures

дится около 50.7 %, а на CO_2 — 40.5 % (при пересчете на кальцит составляет примерно 90 %). И лишь в кремнистом известняке (обр. 26) из нижней подсвиты содержания CaO и CO_2 уменьшаются до 41.9 и 32 % соответственно (при пересчете на кальцит это составляет примерно 73 %). Согласно оптико-микроскопическим данным, нерастворимый остаток (НО) в биокластовых известняках представлен преимущественно аутигенным кварцем, а зерна обломочного кварца и глинистые минералы очень редки.

Биокластовые известняки нижней подсвиты характеризуются значениями $\delta^{13}\text{C}$ 0.4...1.1 ‰ и $\delta^{18}\text{O}$ 23.5...25 ‰. Биокластовые известняки верхней подсвиты демонстрируют более высокие величины как $\delta^{13}\text{C}$ (3.9...5.0 ‰), так и $\delta^{18}\text{O}$ (24.3...26.4 ‰) (табл. 1).

Пелоидно-микритовые известняки (рис. 2, а, с) встречаются только в верхней подсвите. В них на фоне основной пелитоморфной массы среди форменных элементов преобладают пелоиды. Они имеют более темный цвет и форму от идеально округлой до комковатой. Иногда границы пелоидов становятся размытыми и они больше напоминают сгустковые образования. Часто в пелоидах отмечаются фрагменты органических остатков и их реликты. Встречаются участки, выполненные яснокристаллическим кальцитом. Кроме пелоидов наблюдаются органические остатки, занимающие не более 20–30 % от площади шлифа, некоторые из них окремнены. Также распространены кальциферы и участки с яснокристаллической структурой кальцита. Следует отметить наличие среди ор-

ганических остатков спикул губок и микробильных образований типа Tubiphytes. Часто в известняках наблюдаются тонкие (до нитевидных) трещины, выполненные кальцитом.

Согласно результатам карбонатного анализа в пелоидно-микритовых известняках содержания CaO варьируют от 45.0 до 51.1 %, а CO_2 — от 35.1 до 41.2 % (при пересчете на кальцит это примерно составляет от 80 до 90 %). Количество НО меняется от 5 до 15 % (табл. 1). Оптико-микроскопическими исследованиями установлено, что НО в пелоидно-микритовых известняках представлен преимущественно терригенной примесью. Только в образце 47, отобранном на границе биокластовых и пелоидно-микритовых известняков, кроме зерен обломочного кварца и глинистых минералов наблюдаются окремненные органические остатки.

Пелоидно-микритовые известняки характеризуются вариациями значений $\delta^{13}\text{C}$ (3.9...5.1 ‰) и $\delta^{18}\text{O}$ (26.0...27.3 ‰) и лишь в одном образце (обр. 47) определены более низкие значения $\delta^{13}\text{C}$ (2.9 ‰) и $\delta^{18}\text{O}$ (24.3 ‰) (табл. 1).

Алевритисто-глинистые известняки (рис. 2, а, г) встречаются только в верхней подсвите. Породы имеют зеленоватый оттенок и сланцеватую текстуру, часто наблюдаются следы биотурбации — как визуально, так и при оптико-микроскопических исследованиях. В этом типе известняков, по сравнению с вышеописанными, установлено значительное количество терригенной примеси (обломочный кварц, мусковит, хлорит, биотит). Основная масса сложена пелитоморфно-

Таблица 1. Химический и изотопный состав углерода и кислорода известняков и силицитолитов

Table 1. Chemical and isotope composition of carbon and oxygen of limestones and silicitolites

| Тип породы Rock type | № образца Sample No. | Химический состав, мас.% Chemical composition, wt. % | | | | | | | | | Изотопный состав, ‰ Isotope composition, ‰ | | |
|---|-------------------------|---|------|-------|--------------------------------|-------------------------------|-------|-----------------|-------|--------------|---|-----------------------|------|
| | | CaO | MgO | MnO | Fe ₂ O ₃ | P ₂ O ₅ | НО | CO ₂ | FeO | Сумма Sum | $\delta^{13}\text{C}$ | $\delta^{18}\text{O}$ | |
| Биокластовые известняки Bioclastic limestones | ЛС-16 | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | 1.1 | 25.0 |
| | ЛС-26 | 41.85 | 0.16 | н. о. | н. о. | н. о. | 19.36 | 32.03 | н.о. | 93.4 | 0.4 | 23.5 | |
| | ЛС-38 | 49.26 | 1 | 0.21 | 0.58 | 0.06 | 6.46 | 40.17 | 0.53 | 98.26 | 3.9 | 26.3 | |
| | ЛС-45 | 49.93 | 1.23 | 0.08 | 0.3 | 0.05 | 5.76 | 40.54 | 0.26 | 98.15 | 4.8 | 26.4 | |
| | ЛС-48 | 52.38 | 0.56 | н. о. | н. о. | н. о. | 3.68 | 40.81 | н.о. | 97.43 | 5.0 | 26.2 | |
| | ЛС-50 | 50.73 | 0.56 | – | – | 0.07 | 6.8 | 39.86 | 0.66 | 98.68 | 4.1 | 26.4 | |
| ЛС-54 | 51.22 | 1.05 | – | – | н. о. | 4.72 | 41.12 | н. о. | 98.11 | 4.6 | 26.1 | | |
| Пелоидно-микритовые известняки Peloid-micrite limestones | ЛС-39 | 51.11 | 0.56 | – | – | – | 5.12 | 40.73 | – | 97.52 | 4.2 | 27.3 | |
| | ЛС-40 | 50.48 | 0.1 | 0.07 | 0.33 | 0.04 | 5.16 | 41.24 | 0.32 | 97.74 | 5.1 | 27.1 | |
| | ЛС-43 | 47.54 | 0.48 | н. о. | н. о. | н. о. | 11.9 | 37.15 | – | 97.07 | 4.7 | 27.3 | |
| | ЛС-44 | 47.59 | 1.08 | 0.07 | 0.38 | 0.05 | 10.38 | 38.28 | 0.32 | 98.15 | 3.9 | 26.9 | |
| | ЛС-46 | 44.9 | 0.48 | н. о. | н. о. | н. о. | 15.48 | 35.05 | н. о. | н. о. | 4.0 | 26.0 | |
| | ЛС-47 | – | – | – | – | – | – | – | – | – | 2.9 | 24.3 | |
| | ЛС-49 | 47.04 | 0.99 | 0.09 | 0.29 | 0.04 | 11.34 | 37.78 | 0.27 | 97.84 | 5.1 | 26.8 | |
| ЛС-58 | 45.7 | 0.67 | 0.24 | 0.5 | 0.05 | 12.24 | 36.9 | 0.37 | 96.67 | 4.5 | 26.2 | | |
| Силицитолиты вторичные Secondary Silicitolites | ЛС-12 | 15.12 | 0.32 | – | – | – | 68.39 | 12.82 | – | 96.65 | 0.4 | 23.5 | |
| | ЛС-14 | 18.86 | 0.32 | – | – | – | 63.18 | 14.69 | – | 97.05 | –0.3 | 23.7 | |

Примечания: н. о. — не обнаружено / Notes: н. о. — not detected



микрозернистым кальцитом. Органические остатки редки и занимают не более 10 % от площади шлифа, часто они ориентированы вдоль напластования. Некоторые остатки окремнены. Встречаются единичные пелоиды и сгустки пелитоморфного кальцита.

Для алевролитисто-глинистых известняков был сделан силикатный анализ, результаты которого были пересчитаны на минеральный состав по стандартному алгоритму обработки данных силикатного анализа, предложенному Я. Э. Юдовичем и М. П. Кетрис (Юдович, Кетрис, 2000). Согласно полученным данным, на долю кальцита приходится от 52 до 65 % (табл. 2). Но представлен в основном глинистыми минералами (в среднем иллит — 10.3 %, хлорит — 8.9 %) и зернами обломочного кварца (10–15 %), на ПШ приходится менее 4 %, а аутигенный кварц занимает примерно от 2 до 9 %. Лишь в известняке (обр. 37, рис. 2, а), отобранном на границе нижней и верхней частей свиты, наряду с глинистыми минералами распространен аутигенный кварц, а доля обломочного не превышает 5 % (табл. 2). Отметим, что в этом же образце количество органических остатков увеличивается \approx до 30 % (от площади шлифа), большая часть которых фрагментарно замещена аутигенным кварцем. Алевролитисто-глинистые известняки характеризуются значениями $\delta^{13}\text{C}$ 1.3...2.8 ‰ и $\delta^{18}\text{O}$ 24.3...25.4 ‰ (табл. 2).

Во всех рассмотренных выше типах известняков наблюдаются органические остатки, частично, а иногда и полностью (видны только реликты) микритизированные. Распространены отдельные зерна пирита, их агрегаты и фрамбоиды. В некоторых известняках наблюдаются следы сверления (?), как в форменных элементах, так и в спаритовом цементе. Отмечены микростилитовые швы и тонкие трещины, выполненные кальцитом.

Подчеркнем, что доломит в известняках лосиновской свиты не установлен. Поэтому полученные при аналитических исследованиях содержания MgO (от 0.1 до 1.2 % в биокластовых и пелоидно-микритовых известняках и от 1.4 до 2.4 % в известняках, обогащенных терригенной примесью; табл. 1, 2) связываются нами в большей степени с алюмосиликатами. Но все же часть MgO может находиться в структуре кальцита, что установлено микрозондовым анализом (отдельные кальцитовые зерна содержат MgO до 1.1 %).

Вторичные силицитолиты (рис. 2, а, е, ф) встречаются только в нижней подсвите и слагают небольшую линзу и слой мощностью 0.13 м. Породы представлены окремненными биокластовыми известняками, сходными с типом, описанным выше. Распознаваемые преимущественно криноидно-мшанковые фрагменты частично или полностью окремнены, но сохранили первичную микроструктуру, а некоторые остались известковыми. Связующая масса в них практически нацело замещена халцедоном. Согласно результатам карбонатного анализа (табл. 1) содержания CaO варьируют от 15.1 до 18.9 %, а CO₂ — от 12.8 до 14.7 % (что при пересчете на кальцит примерно составляет от 27 до 33 %). Для вторичных силицитолитов установлены значения $\delta^{13}\text{C}$ (–0.3...1.4 ‰) и $\delta^{18}\text{O}$ (23.5...23.7 ‰) (табл. 1).

Кремнисто-карбонатно-глинистые микстолиты (рис. 2, а, i, j) встречаются как в нижней, так и в верхней подсвите. Они слагают слои мощностью 0.3 и 1 м. Данные породы зеленовато-серого цвета, с виду мас-

сивные, но при ударе молотком раскалываются на отдельные плиточки. В них на фоне пелитоморфно-микрозернистой глинисто-карбонатно-кремнистой основной массы выделяются более крупные фрагменты органических остатков, чешуйки мусковита и отдельные зерна кварца. Органические остатки представлены преимущественно криноидеями и мшанками, часто окремненными. Результаты пересчета силикатного анализа на минеральный состав показали, что на кальцит приходится 26.4–29.4 %, глинистые минералы занимают около 28.7–35.2 %, а аутигенный кварц \approx от 22 до 27 % (табл. 2). Роль обломочного кварца становится незначительной. Таким образом, данные породы наиболее схожи с глинистыми известняками, претерпевшими окремнение, за счет которого уменьшилась доля кальцита и увеличилось содержание аутигенного кварца, но при этом ни один породообразующий компонент не достиг 50 %. Кремнисто-карбонатно-глинистые микстолиты характеризуются значениями $\delta^{13}\text{C}$ 0.6...1.4 ‰ и $\delta^{18}\text{O}$ 23.8...24.0 ‰ (табл. 2).

Вероятнее всего, биокластовые известняки накапливались в активной гидродинамической среде. Процессы микритизации в карбонатных породах имеют биогенную природу и могли начаться в синседиментационную стадию и продолжаться на протяжении всего диагенеза. Пелоидно-микритовые известняки, возможно, являются результатом более интенсивной микритизации. Кремнисто-алевролитисто-глинистые известняки, вероятно, образовались в периоды, когда на фоне преобладающего карбонатного осадконакопления усиливалось поступление терригенного материала. Основная масса в них представлена пелитоморфно-микрозернистым кальцитом, повидимому образованным биохемогенным путем на седиментационной стадии. Присутствие органических остатков со следами сверления в этих известняках указывает на процесс микритизации, в результате которой мог образоваться пелитоморфный кальцит. Осаждение (и дальнейшее сохранение) тонкого глинистого материала и распространение текстур биотурбации в этом типе известняков может свидетельствовать об относительно спокойных гидродинамических режимах и замедленной скорости осадконакопления.

Обсуждение

Изотопный состав в карбонатных минералах обусловлен множеством факторов. Значение $\delta^{18}\text{O}_{\text{карб}}$ главным образом зависит от температуры и изотопного состава среды карбонатообразования. Величина $\delta^{13}\text{C}_{\text{карб}}$ в первую очередь контролируется значением растворенного в окружающей среде неорганического карбоната (DIC) (Nelson, Smith, 1996; Кулешов, 2001; McFadden, Kelly, 2011; Swart, 2015). При этом большинство исследователей признают, что на окончательный состав стабильных изотопов сильное влияние оказывают постседиментационные процессы (Виноградов, 2009; Swart, 2015). Считается, что $\delta^{18}\text{O}$ является чувствительным индикатором постседиментационных преобразований. Также существует тенденция к снижению значений $\delta^{18}\text{O}$ во время глубокого захоронения из-за повышения температуры с глубиной (McFadden, Kelly, 2011; Swart, 2015), тогда как $\delta^{13}\text{C}$ значительно в меньшей степени подвержен влиянию вторичных про-



цессов, и по мере захоронения пород значения $\delta^{13}\text{C}$ становятся изотопно защищенными от дальнейших диагенетических изменений (McFadden, Kelly, 2011; Swart, 2015, Immenhauser, 2022). Известны исследования, в которых указывается на сохранение исходных значений изотопного состава углерода даже в сильно измененных постседиментационными процессами карбонатных породах, включая мрамор (Immenhauser, 2022).

Положительная корреляция (или ковариация) $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ в морских карбонатах обычно рассматривается как свидетельство диагенетических изменений, но также может возникнуть в морских отложениях во время разрушения клатрата метана и в некоторых озерных отложениях (Preto, 2009). Также в настоящее время разработаны диаграммы $\delta^{18}\text{O}-\delta^{13}\text{C}$, которые являются распространенным и удобным способом различения условий осадконакопления и/или диагенетической

Таблица 2. Химический, нормативный минеральный и изотопный состав углерода и кислорода алевритисто-глинистых известняков и кремнисто-карбонатно-глинистых микстолитов

Table 2. Chemical, standard mineral and isotopic composition of carbon and oxygen of silty-argillaceous limestones and siliceous-carbonate-argillaceous mixtolites

| Компоненты Components | № образцов / Sample No. | | | | | | | | |
|---|--|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|---|----------------|
| | Кремнисто-алевритисто-глинистые известняки Silico-aleuritic-clay limestones | | | | | | | Кремнисто-карбонатно-глинистые микстолиты Silico-carbonate-clay mixtolites | |
| | ЛС-37 | ЛС-41 | ЛС-42/1 | ЛС-52 | ЛС-53 | ЛС-55 | ЛС-57 | ЛС-32 | ЛС-51 |
| Химический состав, мас. % / Chemical compositions, wt. % | | | | | | | | | |
| SiO ₂ | 29.55 | 27.92 | 29.71 | 21.39 | 25.08 | 25.15 | 27.32 | 46.57 | 43.30 |
| TiO ₂ | 0.25 | 0.37 | 0.25 | 0.19 | 0.22 | 0.22 | 0.34 | 0.29 | 0.34 |
| Al ₂ O ₃ | 7.39 | 5.71 | 7.17 | 5.66 | 6.55 | 6.46 | 5.54 | 10.37 | 10.65 |
| Fe ₂ O ₃ | 1.95 | 0.49 | 1.88 | 1.14 | 1.27 | 1.3 | 0.6 | 2.31 | 3.35 |
| FeO | 1.66 | 1.38 | 1.61 | 1.35 | 1.29 | 1.27 | 1.12 | 1.72 | 3.05 |
| MnO | 0.14 | 0.074 | 0.08 | 0.15 | 0.12 | 0.12 | 0.15 | 0.04 | 0.06 |
| MgO | 1.94 | 1.36 | 2.39 | 2.2 | 1.99 | 1.97 | 1.73 | 2.24 | 3.50 |
| CaO | 29.78 | 31.94 | 29.73 | 36.61 | 33.85 | 33.98 | 32.86 | 16.65 | 16.01 |
| Na ₂ O | 0.21 | 0.2 | 0.18 | 0.33 | 0.25 | 0.17 | 0.24 | 0.21 | 0.18 |
| K ₂ O | 1.21 | 1.75 | 1.82 | 1.26 | 1.46 | 1.46 | 1.29 | 2.49 | 2.81 |
| P ₂ O ₅ | 0.15 | 0.085 | 0.07 | 0.06 | 0.06 | 0.06 | 0.08 | 0.04 | 0.06 |
| CO ₂ | 22.86 | 24.62 | 22.35 | 27.35 | 24.96 | 25.2 | 25.44 | 11.96 | 12.39 |
| H ₂ O | 0.89 | 0.58 | 0.53 | 0.46 | 0.43 | 0.43 | 0.7 | 1.18 | 0.77 |
| Нормативный минеральный состав, мас. % / Normative mineral composition, wt. % | | | | | | | | | |
| Cal | 53.2 | 58.2 | 52.3 | 64.5 | 59.7 | 59.9 | 59.5 | 29.4 | 26.4 |
| Il | 10.5 | 9 | 12.1 | 9.6 | 11.3 | 11.3 | 8.9 | 18.0 | 19.5 |
| Chl | 10.4 | 6.9 | 10.2 | 8.7 | 9.1 | 9.1 | 7.7 | 10.7 | 15.7 |
| Q обл. | ≈ 5 | ≈ 15 | ≈ 10 | ≈ 10 | ≈ 10 | ≈ 10 | ≈ 15 | ≈ 5 | <5 |
| Q аут. | ≈ 14.3 | ≈ 3.6 | ≈ 8.7 | ≈ 1.9 | ≈ 5 | ≈ 5.7 | ≈ 3.7 | ≈ 27.4 | ≈ 22 |
| Alb | 1.6 | 1.6 | 1.6 | 2.6 | 2.1 | 1.6 | 2.1 | 1.6 | 1.8 |
| Ort | не обн. n/d | 2.9 | 1.7 | ед. зн. | ед. зн. | ед. зн. | 1.1 | 1.7 | 2.3 |
| Bt | ед. зн. | 1.8 | 0.9 | 1.3 | 1.3 | 0.9 | 0.9 | 0.9 | 1.8 |
| Fe ₂ O ₃ * | 1.9 | 0.5 | 1.9 | 1.1 | 1.3 | 1.3 | 0.7 | 2.3 | 3.4 |
| Kln | 2.9 | не обн. n/d | не обн. n/d | не обн. n/d | не обн. n/d | не обн. n/d | не обн. n/d | 2.7 | не обн. n/d |
| Rut | 0.2 | 0.4 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.3 | 0.3 | 0.3 |
| Изотопный состав, ‰ / Isotope composition, ‰ | | | | | | | | | |
| $\delta^{13}\text{C}$ | 1.3 | 2.8 | 2.1 | 2.7 | 2.0 | 2.2 | 2.6 | 0.6 | 1.4 |
| $\delta^{18}\text{O}$ | 24.4 | 25.4 | 24.3 | 24.5 | 24.9 | 25.1 | 24.7 | 23.8 | 24 |

Примечания: * — под Fe₂O₃ условно принимаются минералы оксидов и гидроксидов железа.

Cal — кальцит, Il — иллит, Chl — хлорит, Q — кварц (обл. — обломочный, аут. — аутигенный), Alb — альбит, Ort — ортоклаз, Bt — биотит, Kln — каолинит, Rut — рутил.

Notes: * — these are conditionally minerals of iron oxides and hydroxides.

Cal — calcite, Mus — muscovite, Chl — chlorite, Q — quartz, Alb — albite, Ort — orthoclase, Bt — biotite, Kln — kaolinite, Rut — rutile.



(палео)обстановки, ответственных за образование карбонатов. Одна из первых информативных диаграмм была построена Н. Хадсоном (1977), выделившим ряд характерных изотопных полей для карбонатов различного происхождения. Его диаграмма в дальнейшем была использована, адаптирована и расширена многими исследователями (Nelson, Smith, 1996). Хотя диаграммы зависимости $\delta^{18}\text{O}$ – $\delta^{13}\text{C}$ полезны для качественной оценки постседиментационных изменений, необходимо знать диапазон изотопных значений древней морской воды, чтобы полностью понять и оценить эффекты этих изменений (McFadden, Kelly, 2011).

Полученные значения изотопного состава углерода и кислорода карбонатных пород лосиноостровской свиты приведены в таблицах (табл. 1, 2), показаны на диаграмме $\delta^{13}\text{C}$ – $\delta^{18}\text{O}$ (рис. 3.) и на кривой распределения по разрезу (рис. 2, b). В целом для карбонатных пород лосиноостровской свиты выявлена сильная положительная корреляция с коэффициентом корреляции (r), равным 0.9 (количество образцов (n) = 26). Однако на диаграмме $\delta^{13}\text{C}$ – $\delta^{18}\text{O}$ изученные породы визуальнo обособились в три кластера с разным коэффициентом корреляции.

Первый кластер объединяет биокластовые известняки и вторичные силицитолиты нижней подсвиты, а также кремнисто-карбонатно-глинистые микстолиты и кремнисто-глинистый известняк (обр. 37). Породы этого кластера характеризуются вариациями значений $\delta^{13}\text{C}$ (–0.3...1.1 ‰) и $\delta^{18}\text{O}$ (23.5...25.0 ‰) (рис. 3). Внутри этого кластера наблюдается положительная корреляция ($r = 0.6$, $n = 7$). Важно отметить, что данный кластер объединяет породы, подвергшиеся наиболее интенсивному окремнению. Содержания аутигенного кварца, развитого в первую очередь по органическому остаткам и в меньшей степени по основной массе, изменяется от ≈ 14 % в кремнисто-глинистом известняке до > 60 % во вторичных силицитолитах.

Второй кластер (рис. 3) с вариациями значений $\delta^{13}\text{C}$ (2.0...2.8 ‰) и $\delta^{18}\text{O}$ (24.3...25.4 ‰) объединяет известняки верхней пачки, обогащенные терригенной примесью, которая представлена преимущественно глинистыми минералами и в меньшей степени обломочным кварцем (алевритисто-глинистые известняки). В этих известняках также иногда наблюдается незначительное окремнение, содержание аутигенного кварца варьирует в пределах ≈ 2 –6 % и лишь в одной пробе (обр. 42/1) достигает ≈ 9 %. Следует отметить, что разброс величин $\delta^{13}\text{C}$ составляет 0.9 ‰, а $\delta^{18}\text{O}$ — 1.1 ‰ ($n = 7$). Корреляция между значениями $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ внутри данного кластера не наблюдается ($r = -0.02$). Также в эту группу попал известняк, отобранный на границе биокластового и пелоидно-микритового типов (обр. 47; рис. 2, а и 3). Как уже сказано выше, в этом образце распространены многочисленные окремненные органические остатки.

В третьем кластере (рис. 3) оказались все биокластовые и пелоидно-микритовые известняки верхней подсвиты, характеризующиеся величинами $\delta^{13}\text{C}$ — 3.9...5.1 ‰ и $\delta^{18}\text{O}$ — 26.0...26.8 ‰. Внутри этого кластера наблюдается очень слабая положительная корреляция ($r = 0.2$). Разброс величин $\delta^{13}\text{C}$ составляет 1.2 ‰, а $\delta^{18}\text{O}$ — 1.3 ‰ ($n = 12$).

Обособление кластеров на диаграмме $\delta^{13}\text{C}$ – $\delta^{18}\text{O}$ выявляет закономерную природу для изученных по-

род: I кластер — наиболее окремненные породы; II — известняки, обогащенные терригенной примесью; III — относительно «чистые» биокластовые и пелоидно-микритовые известняки.

В обзорных работах, посвященных изотопным характеристикам каменноугольно-пермских отложений, основанных в первую очередь на изучении неизмененных раковин брахиопод, приведены высокие значения $\delta^{13}\text{C}$ для ассельского яруса: 1) около 4.1...6.2 ‰ (Scholle, 1995); 2) 3.5...5 ‰ (Korte et al., 2005); 3) в среднем ≈ 4.7 ‰; для Русской платформы — ≈ 3.2 ...5.8 ‰ (Grossman et al., 2008); 4) ≈ 4.5 ...6 ‰ (Buggisch, et al., 2011); 5) ≈ 1.5 ...3 ‰ (Saltzman, Thomas, 2012). Значения изотопного состава кислорода для ассельского яруса установлены в пределах 28.5...30.0 ‰ (Korte et al., 2005; Grossman et al., 2008).

Анализируя все вышесказанное и сравнивая полученные значения изотопного состава в породах лосиноостровской свиты с приведенными выше литературными данными для ассельского века, можно отметить следующее.

Наиболее измененные, в нашем случае окремненные, карбонатные породы имеют самые низкие значения $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ и положительную корреляцию (рис. 3, кластер I). Осаждение кремнезема и растворение кальцита могут происходить практически одновременно, такое явление часто встречается в летописи горных пород, поскольку кремнезем обычно транспортируется во флюидах со слабощелочным или кислым pH (Rogala et al., 2010). Наличие в нижней части свиты осадочных силицитолитов с многочисленными кальцитизированными фрагментами радиолярий и спикул губок свидетельствует о биогенном источнике кремнезема. Кроме того, высокая степень окремнения некоторых карбонатных пород может указывать на высокие скорости потока флюидов на этапе диагенеза (Buggisch, et al., 2011). По-видимому, воздействие данных флюидов способствовало снижению величин $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$.

Биокластовые и пелоидно-микритовые известняки верхней подсвиты (рис. 3, кластер III) характеризуются самыми высокими значениями $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ среди проанализированных пород. Полученные величины $\delta^{13}\text{C}$ (3.9...5.1 ‰) соответствуют интервалу вариаций изотопного состава углерода, характерного для неизмененных диагенетическими процессами пород ассельского времени, по литературным данным (Scholle, 1995; Korte et al., 2005; Grossman et al., 2008). Или же полученные значения являются более высокими по сравнению с данными, приведенными на одной из последних кривых распределения изотопного состава углерода для пермского периода в работе М. R. Saltzman и Е. Thomas (2012). Величины $\delta^{18}\text{O}$ в известняках третьего кластера также остаются более низкими (минимум на 2 ‰) по сравнению с данными по неизмененным раковинам брахиопод рассматриваемого интервала времени (Korte et al., 2005). Несмотря на то, что процессы микритизации, особенно обусловленные эндолитными организмами, могут сильно повлиять на изотопный состав углерода и кислорода исходных отложений (Swart, 2015), в изученных породах по полученным значениям $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ существенных различий между биокластовыми и пелоидно-микритовыми известняками не наблюдается (рис. 3, кластер III).

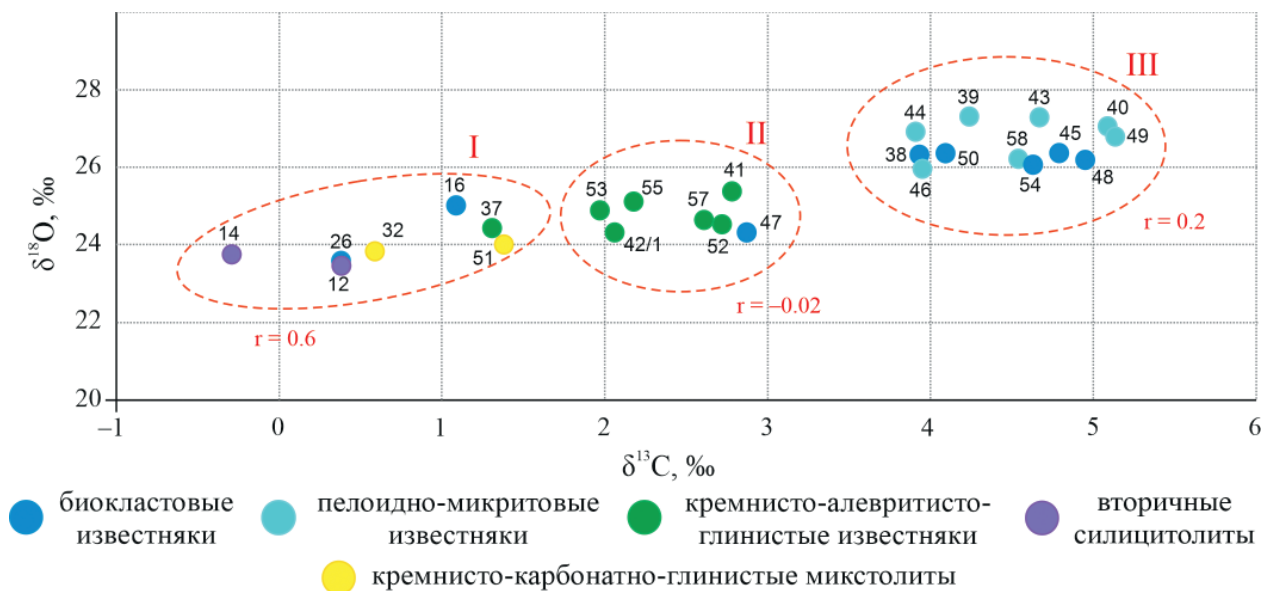


Рис. 3. Диаграмма распределения изотопного состава углерода и кислорода в известняках лосиноостровской свиты (I–III – номера кластеров; 12–58 – номера образцов; r – коэффициент корреляции)

Fig. 3. Carbon and oxygen isotope ratios in the limestones of the Losinoostrov Fm. (I–III – numbers of clusters; 12–58 – numbers of samples; r – correlation coefficient)

Известняки верхней подсвиты, обогащенные терригенной примесью, имеют более низкие значения $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$, чем биокластовые и пелоидно-микритовые разновидности. Корреляция между значениями $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ в данной группе пород не наблюдается. Теоретически, с одной стороны, облегчение изотопного состава углерода и кислорода может быть обусловлено поступлением в бассейн седиментации изотопно-легких пресных вод и растворенной в ней углекислоты (Кулешов, 2001; Юдович, Кетрис, 2010). С другой стороны, к одновременному уменьшению значений $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ в карбонатах может привести ранний метеорный диагенез (Swart, Oehlert, 2018).

Таким образом, как упоминалось выше, в строении лосиноостровской свиты выделены две подсвиты, отличающиеся составом, строением и условиями образования. Нижняя подсвита, вероятно образовавшаяся в более глубоководных обстановках, характеризуется более низкими значениями изотопного состава углерода и кислорода, тогда как карбонатные породы из верхней подсвиты демонстрируют более высокие величины. С одной стороны, такое утяжеление изотопного состава можно было объяснить сменой обстановок осадконакопления. Оптико-микроскопическими исследованиями установлено, что все известняки нижней подсвиты претерпели сильное окремнение, вплоть до образования вторичных силицитолитов. Теоретически даже такие карбонатные породы могли сохранить близкое к первичному значение изотопного состава углерода. Однако анализ литологических данных и полученных величин $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ склоняет нас к версии об изменении изотопного состава углерода и кислорода рассматриваемых пород вторичными процессами под воздействием флюидов, транспортировавших кремнезем. Этим же процессом можно объяснить облегчение изотопного состава углерода и кислорода в одном из известняков верхней пачки (обр. 47, рис. 3).

Если принять, что для ассельских пород характерны относительно высокие значения $\delta^{13}\text{C}$ (от 3.5 до 6 ‰),

то биокластовые и пелоидно-микритовые известняки верхней подсвиты демонстрируют первичный изотопный состав углерода. Небольшое облегчение $\delta^{18}\text{O}$ можно объяснить температурным фактором.

Облегчение изотопного состава углерода и кислорода в алевролитисто-глинистых известняках верхней подсвиты, скорее всего, можно объяснить потоком опресненных вод с суши, вероятно приносящих терригенный материал. В алевролитисто-глинистых известняках распространены следы биотурбации, которые также могут повлиять на изотопный состав пород. При исследовании гемипелагических окремненных известняков с нодулярной текстурой было отмечено, что во время ранней литификации кальцит осаждался в равновесии с поровой водой, а биотурбация поддерживала поровую воду в равновесии с морской водой (Preto et al., 2009). Этот механизм привел к сохранению первичного морского сигнала $\delta^{13}\text{C}$ в известняках (а именно в нодулях) (Preto et al., 2009). С другой стороны, биотурбация является признаком низкой скорости осадконакопления. Как отмечено в работе M. S. Fantle et al. по исследованию глубоководных карбонатных пород, низкая скорость седиментации позволяет медленным диагенетическим процессам влиять на геохимию отложений открытого океана; например, чистое растворение и осаждение потенциально вызывают значительную перекристаллизацию донных отложений по мере их захоронения (Fantle et al., 2020). Поэтому влияние постседиментационных процессов на изотопный состав углерода и кислорода в рассматриваемом типе известняков полностью исключить нельзя, тем более когда речь идет об известняках, обогащенных глинистым компонентом (McFadden, Kelly, 2011; Immenhauser, 2022).

Как указывалось ранее, на противоположных берегах р. Кожым вскрыты разрезы верхнекаменноугольно-нижнепермских разнофациальных отложений. Изотопный состав гжельско-сакмарской Кожимской органогенной постройки (скелетный холм) изучен



А. И. Антошкиной (Antoshkina, 2018). В работе приведены высокие значения $\delta^{13}\text{C}$: для биогермных известняков — 3.5–5.5 ‰, для биокластовых известняков — 6.9–7.1 ‰, для раковин брахиопод — 5.1–7.3 ‰. При этом значения $\delta^{18}\text{O}$ демонстрируют весьма широкий разброс по разрезу — от 22.5 до 30 ‰. Для среднеасельских известняков и брахиопод характерны значения $\delta^{18}\text{O}$ (27.5...30 ‰). На высокие значения изотопного состава углерода как в фоссилиях, так и в органических карбонатах скелетного холма, по мнению авторов, могли повлиять разные факторы, среди которых: 1) повышенная биопродуктивность морей в период образования скелетного холма; 2) ингрессия морских вод, насыщенных ОВ; 3) усиление процессов испарения при аридизации климата (Antoshkina, 2018; Антошкина и др., 2021).

Для корректного сравнения данных изотопного состава этих разнофациальных отложений были рассмотрены биокластовые и пелоидно-микритовые известняки лосиноостровской свиты (кластер III) и асельские известняки скелетного холма. Значения $\delta^{13}\text{C}$ известняков лосиноостровской свиты на 2–3 ‰ ниже. Причину такой разницы между разновозрастными отложениями, образовавшимися в пределах одного бассейна, точно установить пока не удалось. По-видимому, это связано с более глубоководными условиями образования лосиноостровских отложений, в меньшей степени или вовсе не затронутыми процессами (?), повлиявшими на утяжеление изотопного состава углерода скелетного холма. Наиболее вероятным фактором, по нашему мнению, является различие биопродуктивности вод этих разных участков бассейна.

Выводы

Полученные результаты изучения стабильных изотопов углерода и кислорода в асельских известняках лосиноостровской свиты демонстрируют широкий разброс значений как по $\delta^{13}\text{C}$ от (–0.3 до 5.1 ‰), так и по $\delta^{18}\text{O}$ (от 23.5 до 27.3 ‰). На диаграмме стабильных изотопов $\delta^{13}\text{C}$ – $\delta^{18}\text{O}$ они обособились в три кластера.

Кластер I объединил породы, претерпевшие интенсивное окремнение (кремнистые биокластовые известняки и вторичные силицитолиты нижней подсвиты, кремнисто-карбонатно-глинистые микстолиты, кремнисто-глинистый известняк). Породы данного кластера показывают самые низкие значения $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$, что связано с процессами растворения/осаждения, приводящими к перераспределению карбонатного и кремнистого вещества на постседиментационной стадии.

В кластеры II и III попали породы только из верхней подсвиты. Кластер III составляют относительно «чистые» биокластовые и пелоидно-микритовые известняки. Они характеризуются самыми высокими значениями $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ среди изученных пород. При этом значения $\delta^{13}\text{C}$ соответствуют интервалу вариаций изотопного состава углерода, указанному в обзорных работах по хемостратиграфической корреляции пермских отложений. Кластер II представлен преимущественно алевритисто-глинистыми известняками, которые демонстрируют облегчение изотопного состава углерода и кислорода, обусловленное потоком опресненных вод с суши и/или влиянием постседиментационных процессов.

Автор благодарен сотрудникам ЦКП «Геонаука» Института геологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН за аналитические работы, а также к. г.-м. н. В. А. Салдину за обсуждение полученных результатов и ценные советы при написании статьи. Особая благодарность выражается рецензентам за ряд полезных замечаний, способствовавших улучшению статьи.

Работа проводилась в рамках государственного задания ИГ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН (№ 122040600013-9, FUUU-2022-0054).

Литература / References

- Анищенко Л. А., Клименко С. С., Рябинкина Н. Н., Рябинкин С. В., Малышев Н. А., Куплевич И. Л., Захаров А. А., Прозоров С. Ф., Антонов В. И., Иванов В. В., Кузнецов Н. И., Юдин В. М. Органическая геохимия и нефтегазоносность пермских отложений севера Предуральяского прогиба. СПб.: Наука, 2004. 213 с.
- Anishchenko L. A., Klimenko S. S., Ryabinkina N. N., Ryabinkin S. V., Malyshev N. A., Kuplevich I. L., Zakharov A. A., Prozorov S. F., Antonov V. I., Ivanov V. V., Kuznetsov N. I., Yudin V. M. Organic geochemistry and oil and gas potential of Permian deposits in the north of the Cis-Ural foredeep. St. Petersburg: Nauka, 2004. 213 p. (In Russian)
- Антошкина А. И., Шмелева Л. А., Леонова Л. В., Добрецова И. Г., Смолева И. В. Генетически разные органические постройки в изотопных величинах $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ // Вестник геонаук. 2021. 11(323). С. 27–42. DOI: 10.19110/geov.2021.11.3.
- Antoshkina A. I., Shmeleva L. A., Leonova L. V., Dobretzova I. G., Smoleva I. V. Genetically different organogenic buildups in isotope values $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$. Vestnik of Geosciences. 2021. 11(323). pp. 27–42. DOI: 10.19110/geov.2021.11.3. (in Russian)
- Антошкина А. И., Салдин В. А., Сандула А. Н. Верхнепалеозойские отложения Приполярного Урала // Материалы полевой экскурсии 7–12 июля 2010 г. Всероссийского литологического совещания «Рифы и карбонатные псефитолиты». Сыктывкар, 2010. 27 с.
- Antoshkina A. I., Saldin V. A., Sandula A. N. Upper Paleozoic deposits of the Subpolar Urals // Materials of the field excursion July 7–12, 2010 of the All-Russian lithological meeting «Reefs and carbonate psephytolites». Syktyvkar, 2010, 27 p. (in Russian)
- Виноградов В. И. Возможности и ограничения изотопной хемостратиграфии // Литология и полезные ископаемые. 2009. № 3. С. 270–283.
- Vinogradov V. I. Possibilities and limitations of isotope chemostratigraphy. Lithology and mineral resources. 2009. No. 3, p. 270–283. (in Russian)
- Кузькокова Н. Н., Михайлова З. П., Чермных В. А. и др. Опорный разрез нижней перми р. Кожима. Сыктывкар, 1980. 53 с. (Научные доклады / Коми фил.АН СССР, вып. 58).
- Kuzkokova N. N., Mikhailova Z. P., Chermnykh V. A. et al. Reference section of the Lower Permian of the Kozhim River. Syktyvkar, 1980, 53 p. (Scientific reports / Komi Phil. of the USSR Academy of Sciences, issue 58). (in Russian)
- Кулеиов В. Н. Эволюция изотопных углекислотно-водных систем в литогенезе. Сообщ. 1. Седиментогенез и диagenез // Литология и полезные ископаемые, 2001 (5). С. 491–508.



- Kuleshov V. N. Evolution of isotope carbon dioxide-water systems in lithogenesis. Message 1. Sedimentogenesis and diagenesis. Lithology and mineral resources, 2001 (5), pp. 491–508. (in Russian)
- Путеводитель экскурсии на пермские отложения р. Кожим / А. Ю. Розанов, М. Ф. Богословская и др. // Проблемы эволюции пермской морской биоты: Междунар. симпозиум 15–25 августа 1995 г. Палеонтологический институт РАН. М., 1995. С. 45.
- Excursion guide to the Permian deposits of the Kozhim River. A. Yu. Rozanov, M. F. Bogoslovskaya et al. Paleontological Institute of the Russian Academy of Sciences, Moscow, 1995, p. 45. (International Symposium. «Problems of the evolution of the Permian marine biota» August 15–25, 1995). (in Russian)
- Салдин В. А., Инкина Н. С. Время заложения северной части Предуралья Краевого прогиба // Геодинамика, вещество, рудогенез Восточно-Европейской платформы и ее складчатого обрамления: Материалы науч. конф. с междунар. уч. Сыктывкар: ИГ Коми НЦ УрО РАН. 2017. С. 188–190.
- Saldin V. A., Inkina N. S. Time of formation of the northern part of the Cis-Ural foredeep. Geodynamics, substance, ore genesis of the East European Platform and its folded framing: Proceedings of a scientific conference with international participation. Syktyvkar: IG Komi SC UB RAS, 2017, pp. 188–190. (in Russian)
- Салдин В. А. Новые данные по геологии нижнепермских отложений р. Кожым (Приполярный Урал) // Литогенез и геохимия осадочных формаций Тимано-Уральского региона. 2002. № 4. С. 11–33. (Тр. Ин-та геологии Коми НЦ УрО РАН; вып. 111).
- Saldin V. A. New data on the geology of the Lower Permian deposits of the Kozhim River (Subpolar Urals). Lithogenesis and geochemistry of sedimentary formations of the Timan-Ural region. Syktyvkar, 2002, No. 4, pp. 11–33. (Proceedings of the Institute of Geology Komi SC UB RAS; 111). (in Russian)
- Юдович Я. Э., Кетрис М. П. Основы литохимии. СПб.: Наука, 2000. 479 с.
- Yudovich Ya. E., Ketris M. P. Fundamentals of lithochemistry. St. Petersburg: Nauka, 2000. 479 p. (in Russian)
- Юдович Я. Э., Кетрис М. П. Соотношения изотопов углерода в стратиффере и биосфере: четыре сценария // Биосфера. 2010. Т. 2. № 2. С. 231–246.
- Yudovich Ya. E., Ketris M. P. Carbon isotope ratios in the stratisphere and biosphere: four scenarios. Biosphere, 2010, V. 2, No. 2, pp. 231–246. (in Russian)
- Antoshkina A. Justification of the unit boundaries by isotope data in the Gzhelian-Sakmarian carbonate massif in the Subpolar Urals // Kazan Golovkinsky Stratigraphic Meeting, 2017: Advances in Devonian, Carboniferous and Permian Research: Stratigraphy, Environments, Climate and Resources. Filodiritto intern. Procs., 2018. pp. 19–23.
- Buggisch, W., Wang, X., Alekseev A. S., Joachimski M. M. Carboniferous-Permian carbon isotope stratigraphy of successions from China (Yangtze platform), USA (Kansas) and Russia (Moscow Basin and Urals) // Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology. 2011. 301. pp. 18–38.
- Fantle M. S., Barnes B. D., Lau K. V. The role of diagenesis in shaping the geochemistry of the marine carbonate record // Annual review of earth and planetary sciences. 2020. 48. pp. 549–583. DOI: 10.1146/annurev-earth-073019-06002
- Grossman E. L., Yancey T. E., Jones T. E., Bruckschen P., Chuvashov B., Mazzullo S. J., Mii H.-S. Glaciation, aridification, and carbon sequestration in the Permo-Carboniferous: The isotopic record from low-latitudes // Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology. 2008. 268. pp. 222–233.
- Immenhauser A. On the delimitation of the carbonate burial realm // The Depositional Record. 2022. 8. pp. 524–574. DOI: 10.1002/dep2.173
- Kaufman A. J., Knoll A. H. Neoproterozoic variations in the carbon isotopic composition of seawater: stratigraphic and biogeochemical implications // Precambrian Research, 1995. 73. pp. 27–49
- Korte C., Jasper T., Kozur H. W., Veizer J. Delta O-18 and delta C-13 of Permian brachiopods: A record of seawater evolution and continental glaciation // Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology. 2005. 224. pp. 333–351.
- McFadden K. A., Kelly A. E. Carbon and sulfur stable isotopic systems and their application in paleoenvironmental analysis // Quantifying the Evolution of Early Life, Topics in Geobiology 36. 2011. chapter 15. pp. 403–439. DOI 10.1007/978-94-007-0680-4_15
- Nelson C. S., Smith A. M. Stable oxygen and carbon isotope compositional fields for skeletal and diagenetic components in New Zealand Cenozoic nontropical carbonate sediments and limestones: A synthesis and review // New Zealand Journal of Geology and Geophysics, 1996. pp. 93–107. DOI: 10.1080/00288306.1996.9514697
- Preto N., Spötl C. and Guaiumi C. Evaluation of bulk carbonate $\delta^{13}\text{C}$ data from Triassic hemipelagites and the initial composition of carbonate mud // Sedimentology, 2009, 56. pp. 1329–1345. doi: 10.1111/j.1365-3091.2008.01036.x
- Rogala B., James N. P., Calver C. R. Diagenesis of early Permian high-latitude limestones, Lower Parmeener Supergroup, Tasmania // Sedimentology. 2010. 57. pp. 1771–1790. DOI: 10.1111/j.1365-3091.2010.01167
- Saltzman M. R. and Thomas E. Carbon Isotope Stratigraphy / The Geologic Time Scale. 2012. pp. 221–237. DOI: 10.1016/B978-0-444-59425-9.00011
- Scholle P. A. Carbon and Sulfur Isotope Stratigraphy of the Permian and Adjacent Intervals / The Permian of Northern Pangea, volume 1: Paleogeography, Paleoclimates, Stratigraphy, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1995. pp. 133–153.
- Swart P. K., Oehlert A. M. Revised interpretations of stable C and O patterns in carbonate rocks resulting from meteoric diagenesis // Sedimentary Geology. 2018. 364. pp. 14–23. DOI: 10.1016/j.sedgeo.2017.12.005
- Swart P. K. The geochemistry of carbonate diagenesis: The past, present and future // Sedimentology. 2015. 62. pp. 1233–1304. DOI: 10.1111/sed.12205.

Поступила в редакцию / Received 06.10.2023