

А. В. МЕРЦ, Я. Э. ЮДОВИЧ, М. П. КЕТРИС, В. Л. ШТЕЙНЕР

К ВОПРОСУ О ГЕОХИМИИ УХТИНСКОГО ДОМАНИКА

A. V. MERTS, Ya. E. YUDOVICH, M. P. KETRIS, V. L. STEINER

ON THE GEOCHEMISTRY OF MIDDLE FRANIAN (D₃) UKHTA DOMANIC

Термин 'доманик' употребляют в нескольких смыслах [1, с. 92, 93]. В настоящей работе под домаником понимаются черносланцевые (горючесланцевые) отложения средней части франского яруса в стратотипической местности — по ручьям Чуть и Доманик (г. Ухта, Коми АССР).

Эти отложения были опробованы нами в 1986 г. с целью получить новую геохимическую информацию, которая помогла бы продвинуться в трактовке генезиса доманика. Дело в том, что хотя геохимии доманика посвящены три монографии [2—4], фациальные реконструкции представляются неоднозначными. Особые споры вызывает утверждение С. В. Максимовой [5] о мощных проявлениях эксгальтивно-гидротермальной деятельности, поставивших в доманиковый бассейн кремнезем и элементы-примеси. Сомнительность этой идеи нами уже отмечалась [1, с. 105]. Здесь мы приводим ряд новых данных, более полно характеризующих геохимию доманика.

Материал и методы исследования

В двух разрезах (по ручьям Чуть и Доманик) были отобраны 45 образцов, которые макроскопически представляют собой темные карбонатно-кремнистые породы и коричневые горючие сланцы (с той же карбонатно-кремнистой основой). Для привязки образцов к разрезу мы использовали сводную колонку, составленную Максимовой. Все образцы подвергли фазовому «карбонатному» и полуколичественному спектральному эмиссионному анализу методом просыпки. В 28 образцах определены содержания и качественный состав хлороформенного битумоида (ХБ), для 16 сделаны полные химические («силикатные») анализы, в 15 определен изотопный состав карбонатных углерода и кислорода. Два образца карбонатных конкреций подвергли мацерации на предмет изучения остатков микрофауны. Детали распределения ХБ в породе уточняли с помощью люминесцентной микроскопии. Большинство примененных методов были стандартными [6]. ХБ определяли путем холодной экстракции 2-граммовой навески породы, с весовым окончанием. Силикатный анализ дополняли определением свободной SiO₂ по методике, описанной Л. П. Павловым [7]. Изотопный состав С и О определяли на масс-спектрометре МИ-1309. Образцы, предварительно прокаленные в вакууме при 300 °С, раз-

лагали ортофосфорной кислотой. Изотопный состав выделенной CO_2 измеряли как минимум дважды со сходимостью параллельных измерений в пределах 0,8 ‰. Использовали лабораторные стандарты со значениями $\delta^{13}\text{C}$ 5,4 ‰ PDB и $\delta^{18}\text{O}$ 14,0 ‰ PDB, окончательные результаты приведены к международным стандартам PDB для углерода и SMOW для кислорода. Мацерацию раздробленных конкреций проводили 5 %-ной уксусной кислотой, из нерастворимого остатка (н. о.) готовили препараты для съемки на сканирующем электронном микроскопе MSM-5 "Akashi".

Следует иметь в виду, что при низкой карбонатности результаты фазового карбонатного анализа могут быть отягощены большой ошибкой вследствие поступления в HCl-вытяжку некарбонатных MgO и FeO; поэтому нормативный состав известковых кремней по малым компонентам не особенно достоверен.

Классификация пород по фазовому составу

Фазовые анализы (таблицы 1 и 2) показали, что большинство пород ухтинского доманика должны квалифицироваться как смешанные, кероген-кремнисто-карбонатные. То, что в некарбонатной фазе свободный кремнезем доминирует над глинистым веществом (и, следовательно, породы не должны именоваться «мергелями»), было правильно подчеркнуто Максимовой. Классификацию таких пород в соответствии с общепринятыми градациями Вишнякова-Теодоровича можно строить по составу карбонатного вещества (в ряду от известняка к доломиту). Последнее просто и удобно выражается отношением MgO/CaO [6, с. 27]. Значительный дефицит суммы в анализах табл. 2

Таблица 1. Классификация пород ухтинского доманика по двум параметрам фазового состава (в прографке — число соответствующих проб)

Table 1. Chemical classification of domanics on the basis of insoluble residue value and MgO/CaO ratio (figures are the number of the samples analysed)

Карбонатное вещество (отношение MgO/CaO)	Кремнистое вещество					
	А. Кре- мень	В. Кре- мень карбона- тистый	С. Кре- мень карбо- натный	Д. Кар- бонат крем- невый	Е. Кар- бонат крем- нистый	Ф. Кар- бонат
Выход нерастворимого остатка (1,89 %-ная HCl-вытяжка), %						
	100—96	95—76	75—51	50—26	25—6	5—0
1. Известковое (0,0—0,02)	—	2	2	8	11	4
2. Известковое, слабо доломитистое (0,03—0,09)	—	3	5	7	1	2
3. Известковое, доломитистое (0,10—0,16)	—	—	1	—	—	—
4. Известковое, сильно доломитистое (0,17—0,25)	—	1	—	—	—	—
5. Доломитовое, сильно известковое (0,26—0,36)	—	—	—	—	—	—
6. Доломитовое, известковистое (0,37—0,49)	—	—	1	—	—	—
7. Доломитовое, слабо известковистое (0,50—0,67)	—	—	—	—	—	—
8. Доломитовое (0,68—0,72)	—	—	—	—	—	—

Таблица 2. Фазовый, нормативный и нормативно-минеральный состав пород ухтинского доманика, %
 Table 2. Phase chemical (1.89 % HCl) and normative composition of domanics, %

Компонент или показатель	Класс (см. табл. 1)*												
	B1 (2)	B2 (3)	B4 (1)	C1 (2)	C2 (5)	C3 (1)	C6 (1)	D1 (1)	D2 (7)	E1 (11)	E2 (1)	F1 (4)	F2 (2)
Нерастворимый остаток	89,15	83,21	91,36	68,48	62,56	52,92	74,48	38,73	37,93	11,56	23,28	2,59	1,85
CO ₂	1,89	2,96	1,08	6,39	9,83	5,74	6,97	17,86	14,88	37,95	24,84	42,96	42,81
CaO	2,38	3,53	1,14	8,15	12,28	7,16	5,84	22,68	18,11	47,52	30,11	53,69	51,10
MgO	0,02	0,17	0,22	0,17	0,52	0,83	2,59	0,34	0,75	0,56	1,83	0,75	2,81
MnO	0,10	0,02	—	0,02	0,03	0,04	0,04	0,02	0,04	0,06	0,10	0,03	0,03
FeO	0,20	0,18	0,29	0,21	0,15	0,37	0,32	0,25	0,28	0,23	0,40	0,05	0,11
P ₂ O ₅	0,11	0,17	0,08	0,24	0,22	0,42	0,08	0,32	0,37	0,08	0,22	0,03	0,07
Сумма	93,76	90,84	94,17	83,66	85,59	67,48	90,32	80,20	72,36	97,96	80,88	100,10	98,78
MgO/CaO	0,008	0,048	0,19	0,02	0,04	0,12	0,44	0,015	0,04	0,01	0,06	0,01	0,05
Ca ₃ (PO ₄) ₂ ·CaF ₂	0,26	0,40	0,19	0,57	0,52	0,99	0,19	0,76	0,87	0,19	0,52	0,07	0,17
MnCO ₃	0,02	0,03	—	0,03	0,05	0,06	0,06	0,03	0,16	0,10	0,16	0,05	0,05
CaCO ₃	3,99	5,90	1,85	13,97	21,38	11,78	10,23	39,69	31,43	81,34	53,18	95,67	90,96
MgCO ₃	0,04	0,35	0,46	0,35	0,77	1,01	4,67	0,71	1,56	1,17	2,63	1,56	5,27
FeCO ₃	0,28	0,29	0,07	0,12	0,12	0,12	0,12	0,02	0,45	0,37	0,37	0,05	0,05
Кальцит	3,94	5,47	1,30	13,55	0,47	10,58	4,67	38,85	29,56	79,95	50,05	93,81	84,68
Доломит	0,09	0,78	1,00	0,78	1,68	2,22	10,22	1,55	3,42	2,56	5,75	3,42	11,55

* В скобках — число проб.

объясняется тем, что нерастворимый остаток прокаливался: этот дефицит в основном приходится на воду и органическое вещество (ОВ).

Как видно из табл. 1, в класс чистых кремней не попала ни одна проба, а чистые известняки (н. о. $< 10\%$) представлены только конкрециями. Большинство пород относится к классу кремнистых и кремневых карбонатов с известковым или со слабо-доломитовым составом карбонатного вещества; вторую по распространенности группу образуют кремни карбонатистые и карбонатные; среди них попадаются составы более магнезиальные. Вероятно, доломитовая фаза образовалась в диагенезе углеродистого осадка [1, с. 196]; об этом свидетельствует и заметная примесь доломита в некоторых конкрециях (табл. 2).

Все фациальные интерпретации доманика показывают, что это отложения планктоногенные. Тесная смесь кремнистого и карбонатного вещества указывает на одновременную седиментацию кремневого и карбонатного планктона.

В ряде образцов отмечено несколько повышенное содержание фосфора — до 1% нормативного апатита. Такие накопления можно считать характерными для многих черносланцевых толщ [1]. Как показала Максимова, фосфор в отложениях доманика тесно коррелирует с $C_{орг}$.

Химический состав пород

Полные силикатные анализы были сделаны для 16 наиболее битуминозных образцов с содержаниями ХВ от $1,5$ до $4,5\%$ (табл. 3). У нас не было возможности прямо определить содержания $C_{орг}$, поэтому они были оценены приблизительно, по результатам силикатного анализа. Вначале находили содержание органического вещества: $ОВ \approx \text{п. п. п.} - (CO_2 + H_2O)$ (п. п. п. — потери при прокаливании). Затем по содержанию ОВ находили приближенное содержание $C_{орг}$, исходя из соотношения $ОВ = 1,3 C_{орг}$. Коэффициент $1,3$, отвечающий 77% -ному содержанию углерода в ОВ, примерно соответствует стадиям катагенеза $МК_1 / МК_2$. Очевидно, что найденные таким образом содержания $C_{орг}$ определены не точнее чем $\pm 1\% C_{орг}$.

Как видно из табл. 3, для доманика характерны высокая карбонатность и кремнистость, низкие содержания глинозема и щелочей, явно повышенные содержания серы и (как уже отмечалось) несколько повышенные содержания фосфора. Уже одно сопоставление валовых содержаний SiO_2 и свободной SiO_2 показывает, что в некарбонатной части пород кремнезем резко преобладает над глинистым веществом. Более точно минеральный состав устанавливается путем нормативного пересчета. Контроль правильности пересчета — сравнение количества нормативного кварца и аналитически определенной $(SiO_2)_{св}$: расхождения между этими величинами не должны превышать ошибки анализа.

Для вычисления нормативного состава предварительно вычислили средний химический состав двух характерных литотипов доманика: известковых кремней и кремневых известняков. Нормативный пересчет этих составов выполняли по следующей схеме.

1. Весовые проценты окислов пересчитывали на атомные количества.
2. По содержанию S определяли содержание пирита FeS_2 . Если при этом оставался избыток серы, она трактовалась как $S_{орг}$.
3. По содержанию P_2O_5 определяли содержание F-апатита $P_2O_5 \cdot CaO \cdot CaF_2$.
4. По содержанию TiO_2 определяли содержание сфена $TiO_2 \cdot SiO_2 \cdot CaO$.
5. По CO_2 и остатку CaO определяли содержание кальцита $CaCO_3$.

Таблица 3. Химический состав типичных пород доманика, %
Table 3. Full chemical composition of typical domanics, %

Компонент или показатель	Кремни известковые						
	Образец						
	950	963	979	985	989	991	994
SiO ₂	63,72	46,68	60,50	55,36	65,52	58,40	65,64
TiO ₂	0,32	0,26	0,22	0,25	0,08	0,37	Сл.
Al ₂ O ₃	2,14	4,62	1,55	3,17	1,29	4,02	1,48
Fe ₂ O ₃	0,23	—	1,05	0,13	—	—	0,01
FeO	1,48	1,94	0,81	1,01	0,50	1,15	0,36
MnO	0,03	0,05	0,03	0,05	0,02	0,02	0,03
MgO	0,92	0,48	1,32	0,82	1,65	1,10	0,15
CaO	4,95	7,37	12,44	13,31	11,78	7,37	11,64
Na ₂ O	0,25	0,10	0,30	0,14	0,20	0,27	0,11
K ₂ O	0,54	0,76	0,55	0,61	0,30	0,88	0,26
П. п. п.	24,91	37,21	21,02	24,67	18,30	25,96	19,70
P ₂ O ₅	0,30	0,37	0,18	0,13	0,16	0,36	0,15
С у м м а	99,79	99,86	99,97	99,71	99,79	99,90	99,58
CO ₂	1,88	4,32	8,78	9,32	7,66	5,88	7,99
H ₂ O ⁻	1,31	1,96	0,94	1,34	0,69	1,65	0,80
S _{общ}	1,00	1,39	0,37	0,37	0,42	1,02	0,45
C _{орг}	17	24	9	11	8	14	8,5
(SiO ₂) _{св}	46,76	32,11	Не опр.	Не опр.	Не опр.	37,85	Не опр.
ХБ	4,3	2,7	1,6	1,6	3,1	2,2	3,9
βХБ	25	11	18	14	38	15	45
HM + KM = = $\frac{Na_2O + K_2O}{Al_2O_3}$	0,37	0,19	0,54	0,29	0,39	0,29	0,25
TM = $\frac{TiO_2}{Al_2O_3}$	0,150	0,056	0,142	0,070	0,062	0,092	0,007

В этих пересчетах, CO₂ на MgO и FeO уже не хватало; более того, иногда оставалось небольшое количество CaO (силикатный?)*.

6. По содержанию K₂O определяли содержание мусковита K₂O · 3Al₂O₃ · 6SiO₂ · 2H₂O.

7. По содержаниям MgO, Na₂O и остатку Al₂O₃ определяли содержание трех условных миналов монтмориллонита: Na-монтмориллонит Na₂O · 2MgO · 4SiO₂ · 4H₂O, Al-монтмориллонит Al₂O₃ · 4SiO₂ · 4H₂O и Mg-монтмориллонит 3MgO · 4SiO₂ · 4H₂O. Полученные миналы суммировали и получали монтмориллонит Na_x(Mg_xAl_{2-x})₂(OH)₂[Si₂O₅]₂(H₂O)₄.

8. Наконец, по остатку SiO₂ определяли содержание кварца.

Как видно из табл. 4, два основных литотипа доманика различаются содержанием кварца (в 2 раза) и кальцита (более чем в 2 раза). Содержание глинистого вещества (гидрослюда + монтмориллонит) в известняках в 1,5 раза больше, чем в кремнях. Известняки богаче пиритом и апатитом, зато кремни более титанистые.

*В отличие от фазовых анализов (табл. 2), здесь мы совсем не получили нормативного доломита; может быть, содержания CO₂, определенные при помощи силикатного анализа, несколько занижены(?).

Компонент или показатель	Известняки кремневые и кремнистые								
	Образец								
	956	961	968	970	972	974	990	995	969
SiO ₂	42,30	42,72	37,84	39,82	25,98	24,72	22,62	37,28	20,24
TiO ₂	0,23	0,37	0,17	0,09	0,02	Сл.	0,30	0,17	0,02
Al ₂ O ₃	2,34	3,36	2,84	3,10	2,09	1,92	3,79	2,75	1,67
Fe ₂ O ₃	—	—	0,06	0,46	0,58	0,46	—	—	0,23
FeO	2,06	1,71	1,01	1,72	0,65	1,01	1,22	0,72	1,26
MnO	0,04	0,03	0,05	0,10	0,06	0,10	0,03	0,05	0,10
MgO	1,17	1,33	0,82	0,79	0,65	0,79	1,41	0,65	1,82
CaO	20,05	14,86	19,48	19,97	26,14	29,04	24,21	20,20	29,94
Na ₂ O	0,21	0,38	0,14	0,11	0,14	0,13	0,23	0,11	0,17
K ₂ O	0,57	0,58	0,55	0,12	0,32	0,28	0,82	0,53	0,26
П. п. п.	30,89	33,80	35,55	36,55	41,27	41,27	44,82	35,68	42,20
P ₂ O ₅	0,29	0,44	0,31	0,22	0,26	0,30	0,34	0,34	0,21
С у м м а	100,15	99,58	98,87	98,53	98,22	98,81	99,79	98,54	98,49
CO ₂	16,80	8,70	14,16	11,32	20,17	21,16	19,72	13,93	24,20
H ₂ O ⁻	0,92	1,50	0,98	0,90	0,90	0,78	1,63	1,60	0,84
S _{общ}	0,58	1,09	1,21	1,96	1,43	1,28	1,27	1,10	1,38
S _{орг}	10	18,5	16	19	15,5	15	18	15,5	
(SiO ₂) _{кв}	30,08	Не опр.	Не опр.	30,17	Не опр.	Не опр.	14,11	Не опр.	16,44
ХВ	2,9	2,3	2,3	1,9	3,6	3,1	1,8	2,8	3,6
βХВ	29	12	15	10	23	21	10	18	27
$\text{HM} + \text{KM} = \frac{\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}}{\text{Al}_2\text{O}_3}$	0,33	0,29	0,24	0,20	0,22	0,21	0,28	0,23	0,26
$\text{TM} = \frac{\text{TiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3}$	0,098	0,110	0,060	0,029	0,010	0,005	0,079	0,062	0,012

В табл. 3 приведена также величина нормированной щелочности $\text{HM} + \text{KM} = (\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})/\text{Al}_2\text{O}_3$, которая служит хорошим показателем примеси пирокластического материала. Повышенному содержанию в породах полевых шпатов или малоглиноземистых смектитов соответствуют большие значения $\text{HM} + \text{KM}$ [6, с. 32] — выше нормы, ограниченной пределом 0,40. Как видно из табл. 3, все значения $\text{HM} + \text{KM}$, кроме одного, отвечают нормально-щелочным породам и, следовательно, не дают указаний на присутствие здесь пирокластического материала.

Обратим внимание на титановый модуль $\text{TM} = \text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. Известно, что его величина может зависеть от состава петрофонда (повышенная титанистость терригенного или вулканогенного обломочного материала), динамики среды седиментации (высокая динамика повышает TM) и биогенного концентрирования Ti , например в спонголитах [6]. Как видно из табл. 3, значения TM контрастны: они либо значительно ниже, чем в нормальных глинистых породах (то есть ~ 0,050 по А. А. Мигдисову), либо существенно выше, вплоть до 0,150 в обр. 950. Так как нет оснований считать, что в осадок поступал высокотитанистый обломочный материал, и поскольку все признают тихоходность доманиковского бассейна, то повышенные значения TM можно

Таблица 4. Средний нормативный минеральный состав двух основных литотипов доманика, %

Table 4. Average normative composition of two typical domanics, per cent

Нормативный минерал	Кремни известковые (n = 6)	Известняки кремневые (n = 8)
Кварц	55,92	24,78
Кальцит	15,70	35,80
Монтмориллонит	5,75	7,68
Мусковит	4,78	4,78
Пирит	1,08	1,80
Апатит	0,31	0,62
Сфен	0,59	0,39

приписать биогенному накоплению Ti кремневыми организмами* — в частности губками и радиоляриями. Напротив, сильно пониженные значения ТМ, вероятно, нужно связывать с диагенетическим окремнением.

Содержание элементов-примесей

В табл. 5 приведены средние содержания элементов-примесей в двух основных литотипах доманика.

Таблица 5. Среднее содержание элементов-примесей в кремневых и кремнистых известняках (1) и в известковых и известковистых кремнях (2), г/т

Table 5. Average contents of trace elements in siliceous limestones (1) and carbonate cherts (2), ppm

Порода	n	C _{орг} * %	Ba	Y	V	Mo	Cu	Pb	Cr	Mn	Ni
1	27	15	190	17	100	4	45	9	30	570	30
2	16	11	130	20	320	9	75	9	42	190	75

*Вычислено по данным силикатных анализов.

Отметим несколько повышенные содержания элементов, типичных для большинства черных сланцев — Mo, V и Ni. В известняках больше Mn и Ba (а также Sr), в кремнях — большей части остальных элементов. Отсутствие корреляции между содержаниями Mo, V и Ni и C_{орг} заставляет воздержаться от далеко идящих интерпретаций. Отметим только два обстоятельства. Во-первых, на распределении элементов-примесей должны были сказаться процессы диагенеза, проявившиеся в доманике с исключительной мощью [1, с. 192]. Это могло исказить первоначальное распределение элементов-примесей. Во-вторых, в этих данных мы не видим свидетельства о ярких геохимических аномалиях, которые характерны, например, для верхнедевонских

* Существует предположение, что включение в кремнистый скелет Al (возможно, и Ti) увеличивает устойчивость раковинки к растворению [8]. Если по данным Дж. Мартина и Г. Кнауера [8] вычислить значения ТМ для двух изученных ими групп существенно радиоляриевого планктона залива Монтерей (Калифорния), содержащих соответственно 400 и 2250 г/т Ti и 115 и 620 г/т Al, то получим явно аномальные значения ТМ — 0,091 и 0,164. В карбонатных раковинках современных планктонных фораминифер содержится в среднем 400 г/т Ti и 2860 г/т Al [9]; это тоже дает повышенное значение ТМ = 0,087.

силицитов Пай-Хоя и указывают на примесь продуктов синхронного вулканизма [10]. Это еще одно подтверждение того, что вулканизм существенно не влиял на доманиковую седиментацию. Невысокие содержания Mn (а по данным химических анализов они еще ниже) указывают, что в бассейне отсутствовала стагнация, которая способствует значительному накоплению Mn в наддонных водах [1, с. 208]. Кларковые содержания Sr (не выше 500 г/т по данным химического анализа) показывают, что здесь не создавалось и «закрытых систем диагенеза», в которых мог бы частично сохраняться термодинамически нестабильный стронциеносный арагонитовый скелетный материал [11]. Действительно, на фоне столь явных свидетельств диагенетических миграций вещества сохранение таких систем было бы очень странным.

Битуминозность

К настоящему времени органическая геохимия доманика изучена так детально, что в этой области трудно добавить что-либо новое [2, 12]. Для этих пород характерны высокие содержания хлороформенного битумоида и высокая степень битуминизации ОВ (коэффициент $\beta_{ХВ}$) (табл. 6). Между этими показателями как будто бы намечается обратная корреляция, известная как закономерность Вассоевича-Успенского, что считают указанием на сингенетическую природу битумоида. Вместе с тем незакономерные скачки содержания ХБ в образцах со сходным содержанием $C_{орг}$ (образцы 994 и 979) указывают на присутствие миграционных ХБ.

Таблица 6. Содержания $C_{орг}$ и ХБА, %, и битумоидный коэффициент некоторых пород доманика

Table 6. Chloroform bitumen and C_{org} , per cent, and their ratio in some domanics

Проба	$C_{орг}$	ХБА	$\beta_{ХВ}$
До2/989	8,0	3,1	38
До2/994	8,5	3,9	45
До1/979	9,0	1,6	18
Чу/956	10,0	2,9	29
До1/985	11,0	1,6	14
Чу/969	13,0	3,6	27
До2/992	14,0	2,2	15
Чу/974	15,0	3,1	21
До2/995	15,5	2,8	18
Чу/972	15,5	4,3	23
Чу/968	15,5	2,3	15
Чу/950	17,0	4,3	15
До2/990	18,0	1,8	10
Чу/961	18,5	2,3	12
Чу/970	18,5	1,9	10
Чу/963	24,0	2,7	11

Под люминесцентным микроскопом в шлифах из пород доманика виден общий фон тяжелых битумоидов смолисто-асфальтенового состава (коричневые и темно-коричневые тона люминесценции). Поры, трещины, раковинки птеропод и радиолярий выделяются светло-коричневыми и бледно-желтыми тонами люминесценции, характерными для масляно-смолистого и масляного битумоидов. Иначе выгля-

дят препараты карбонатных конкреций: здесь пятна с ярко-желтым (масла) и коричневым (смолы, асфальтены) свечением распределены незакономерно. Если во вмещающих породах резко преобладают тяжелые битумоиды, то здесь соотношение легких и тяжелых близко к 1 : 1.

Все эти данные позволяют полагать, что ХБ в доманике не столько сингенетический, сколько остаточный. Его первоначальный состав был близок к тому, который сохранился запечатанным в конкрециях. Такой вывод согласуется с представлениями ленинградских нефтяников [12] о том, что ухтинский доманик уже прошел Главную фазу нефтеобразования, то есть утратил значительную часть своих битумоидов.

Изотопный состав углерода конкреционных карбонатов

В качестве характерной черты доманика уже отмечалось обилие в нем карбонатных конкреций. Их особенно много в верхней — наиболее кремнистой пачке и несколько меньше в нижележащих, более известковых пачках (см. разрез Максимовой [5, с. 36]).

Как видно из табл. 7, карбонатное вещество конкреций из нижней (группа I) и верхней (группа II) пачек разреза представлено кальцитом, но конкреции различаются содержанием н. о.: 8—17% в I и 1—3% во II группе. Группы резко различаются по изотопному составу карбонатного углерода; величина $\delta^{13}\text{C}$ варьирует в пределах от $-1,4$ до $+2,6$ ‰ в группе I и от $-7,1$ до $-8,6$ ‰ в группе II.

Можно предположить, что конкреции группы II образовались в раннем диагенезе, когда процессы диагенетического карбонатообразования с участием биогенной изотопно-легкой CO_2 проходили наиболее мощно. О раннедиагенетической природе конкреций группы II можно судить и по усадке облекающих конкреции слоев, которая достигает 4 : 1. Относительная чистота карбонатного материала этих конкреций может объясняться повышенной пористостью матрицы, по которой образовались конкреции, либо интенсивным карбонатным метасоматозом. Возможно, что действовали оба этих фактора, но в пользу метасоматоза свидетельствует наблюдаемое в шлифах повсеместное замещение кремнистых скелетов радиолярий кальцитом.

Таблица 7. Изотопный состав углерода и кислорода, ‰, и фазовый химический состав (1,89%-ная HCl-вытяжка) доманиковых карбонатных конкреций, %

Table 7. Phase chemical (1.89% HCl) composition of carbonate nodules, per cent, and isotopic composition of C_{carb} (PDB) and O_{carb} (SMOW), ‰

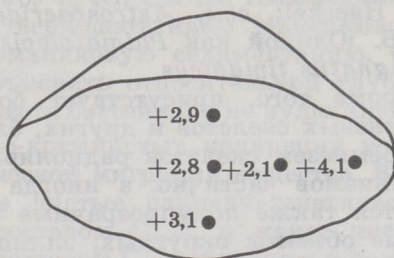
Показатель или компонент	Группа I			Группа II		
	Образец					
	975	976	977	983	984	992
C(PDB), ‰	-1,3	-1,4	+2,6	-8,6	-7,1	-8,3
O(SMOW), ‰	+23,9	+24,7	+21,4	+25,3	+26,6	+21,9
Н. о.	17,44	13,48	8,44	1,78	1,92	3,44
CO_2	35,11	37,20	39,27	42,81	42,81	42,37
CaO	44,06	46,56	49,07	48,83	53,36	52,53
MnO	0,09	0,12	0,07	0,02	0,03	0,02
MgO	0,46	0,36	0,73	4,23	1,39	1,15
FeO	0,37	0,32	0,37	0,10	0,11	0,09
P_2O_5	0,07	0,06	0,09	0,07	0,07	0,06
(FeO + MnO)/CaO	0,010	0,009	0,009	0,002	0,003	0,002

Возможно, конкреции группы I образовались в позднем диагенезе, когда процессы карбонатного метасоматоза ослабли, что нашло отражение в повышенном содержании нерастворимого остатка. Относительно повышенная величина отношения $(\text{FeO} + \text{MnO})/\text{CaO}$ также подтверждает большее участие вещества вмещающих пород в строении этих конкреций.

Таким образом, теперь можно конкретизировать идею о «доманиковом типе диагенеза», выдвинутую нами в [1, с. 192]. Предполагалось, что для этого типа диагенеза характерно незначительное облегчение изотопного состава конкреционного $\text{C}_{\text{карб}}$ по сравнению с седиментогенным $\text{C}_{\text{карб}}$. Именно это мы видим в конкрециях группы I, выросших в среде с обилием седиментогенного карбоната. Напротив, в существенно кремнистых слоях конкреции формируются главным образом из аутигенного, изотопно-легкого $\text{C}_{\text{карб}}$.

Рис. 1. Изменение изотопного состава углерода, $\delta^{13}\text{C}_{\text{карб}}$, ‰, по разрезу карбонатной конкреции (обр. Чу/977, размер $10 \times 10 \times 5$ см)

Fig. 1. The C_{carb} -isotopic profile throughout carbonate nodule



Для одной конкреции группы I (обр. 977) был определен изотопный состав углерода в центральной и периферийной частях. Результаты анализа показывают (рис. 1), что в процессе роста конкреции карбонатный углерод заметно утяжелялся. Это отражает общую тенденцию уменьшения участия биогенной CO_2 в процессе диагенетического конкрециеобразования. Подобную картину ранее отмечал Э. М. Галимов [13, с. 144] для кальцит-сидеритовых конкреций.

Исследование нерастворимого остатка конкреций

После растворения кальцита двух наиболее чистых конкреций (обр. 977 из нижней части разреза — н. о. 8,44 % и обр. 992 из верхней части разреза — н. о. 3,44 %) нерастворимый остаток изучали под оптическим и электронным микроскопом.

В нерастворимом остатке обр. 977 основную долю составляют глинистое вещество, пирит и замещенные кремнеземом раковинки птеропод. Пирит встречается в виде мелких глобул и как фрамбоидальный — сросшиеся гроздь глобул. Кроме того, в разной степени пиритизированы остатки фауны — от мельчайших глобул на поверхности до полного замещения раковинки пиритом. Присутствуют единичные замещенные кремнеземом раковины гониатитов, а также большое количество неопределимых окремнелых обломков раковин. Встречаются также конодонты как с хитиновым, так и с фосфатным скелетом. Радиолярии и спикулы кремневых губок отсутствуют или очень немногочисленны.

Нерастворимый остаток обр. 992 представлен мелкими выделениями кварца, кремневыми скелетами радиолярий, спикулами кремневых губок и единичными конодонтами. Глинистое вещество практически отсутствует. Большое количество неповрежденных скелетов радиолярий дало нам возможность определить их с точностью до рода (рис. 2).

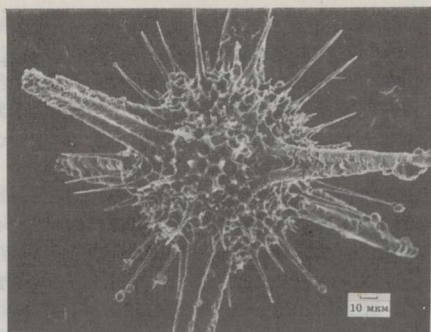


Рис. 2. Исключительная сохранность раковинк радиолярий, выделенных из карбонатных конкреций (род *Hexastylus* Haeckel) — электронно-микроскопический снимок

Fig. 2. The radiolarian shell from the carbonate nodule

Присутствуют: сем. *Staurosphaeridae* Haeckel, род *Staurosphaera* Haeckel; род *Staurolonche*; сем. *Cubosphaeridae* Haeckel, род *Hexastylus* Haeckel; сем. *Astrosphaeridae* Haeckel. Конодонты определены А. Б. Юдиной как *Palmatolepis punctata* Hinde, конодонтовая зона *Polygnatus timanicus*.

Кроме того, присутствует большое количество неповрежденных кремневых скелетов и других, ближе не определенных организмов.

Кремнезем скелетов радиолярий, спикул губок и скелетов других организмов частично, а иногда и нацело, замещен пиритом. Отмечаются также полупрозрачные желтые, желто-коричневые и коричневые объекты округлых, эллипсоидальных и линзовидных очертаний, диаметром до 0,05 мм, гладкие, с мягкой кожистой оболочкой, полые. Это, по-видимому, простейшие акритархи (лейосферы) или планктонные зеленые водоросли (*Tasmanites*), то есть остатки фито-планктона.

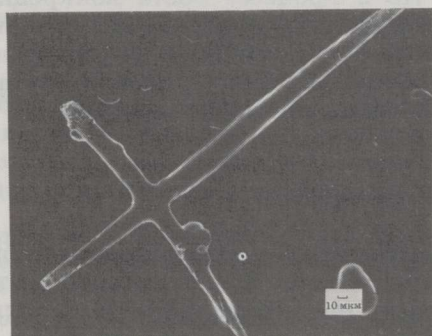


Рис. 3. Кремневые образования, идентифицированные как спикулы кремневых губок (электронно-микроскопический снимок)

Fig. 3. Test of the sponge from the carbonate nodule

Особый интерес представляет обнаружение в доманике спикул кремневых губок (рис. 3). Ранее считалось, что их здесь не должно быть вследствие тиховодности доманикового моря и слишком мягкого грунта [5, с. 32]. Теперь ясно, что эти представления были неточными; очевидно, во вмещающих породах спикулы губок не сохранились — они законсервировались только в конкрециях. По-видимому, Максимова права в том, что экологическая обстановка для кремневых губок была мало благоприятной (в противном случае спикулы сохранились бы в большем количестве).

Выводы

1. Изучены геохимические особенности ухтинского доманика — отложений стратотипического разреза доманикового горизонта франского яруса D₁. Подтверждены данные С. В. Максимовой [5] о том, что это породы существенно трехкомпонентные (карбонат + аутигенный кремнезем + органическое вещество) с примесью глинистого вещества в подчиненных количествах (10—12 %).

2. Карбонатное вещество доманика почти нацело кальцитовое. Небольшие примеси доломита отмечаются только в некоторых конкреционных образованиях. В доманике не накапливаются ни Mn, ни Sr. Первое означает отсутствие стагнации в бассейне, второе — отсутствие в диагенезе «закрытых систем», в которых мог бы консервироваться арагонитовый материал [11].

3. Из элементов-примесей отмечаются небольшие (но вполне типичные для черных сланцев) аномалии Mo, V, Ni, Cu. Ни геохимические, ни петрохимические данные не подтверждают идею Максимовой о сильном влиянии вулканизма на доманиковую седиментацию. Обилие кремневого планктона проще объяснить относительной глубоководностью и тиховодностью доманикового бассейна, а не вулканизмом.

4. Обилие карбонатных и карбонатно-кремнистых конкреций указывает на мощные процессы диагенетической миграции вещества. Выделены две группы конкреций: более чистые раннедиагенетические, с сильно облегченным изотопным составом $S_{\text{карб}}$, и менее чистые, возможно, позднедиагенетические, с составом $S_{\text{карб}}$, близким к составу седиментогенного $S_{\text{карб}}$. Именно эти последние характерны для «диагенеза доманикового типа» по Юдовичу и Кетрис [1].

5. Формирование раннедиагенетических конкреций обеспечивает поразительную консервацию некарбонатных (кремневых, фосфатных, хитиновых) органических остатков, что делает такие конкреции ценнейшими хранилищами палеоэкологической информации. Изучение их весьма перспективно и в органической геохимии, ибо в них должно консервироваться ОВ, наиболее близкое к первичному ОВ осадка.

SUMMARY

The Ukhta Middle Franian "domanics" are rocks (oil shales) enriched in organic carbon (kerogen) from the Choot and Domanic creeks (Ukhta region Komi ASSR, U.S.S.R.).

Phase ("carbonate") analysis of 45 samples showed (Tables 1 and 2) domanics to be mostly mixed rocks, i.e. kerogen + chert + carbonate. Siliceous-carbonate rocks predominate, while carbonate cherts are less common.

The intimate mixture of siliceous and carbonate matter points out contemporary sedimentation of siliceous and carbonate plankton.

The chemical and normative composition of domanics (Tables 3 and 4) indicate low Al_2O_3 and alkalis and somewhat higher P_2O_5 contents. Among the minerals, calcite and quartz prevail, montmorillonite, muscovite-hydromica, pyrite, apatite and titanite(?) being less abundant.

The domanic oil shales are enriched in Mo, V, Ni (due to the presence of kerogen); limestones are weakly enriched in Mn, Ba, Sr (Table 5).

No geochemical indicators of the volcanic material in the domanics have been found.

The low Mn content points out the absence of stagnant environment in the domanics sedimentary basin [1]. The absence of Sr-enriched limestones gives evidence of open diagenetic systems [11].

The domanics are high-bituminous rocks (Table 6). High "bitumen ratio" (bitumen/ C_{org}) and its inverse correlation with C_{org} confirms a syngenetic nature of bitumens.

There are two types of carbonate nodules: some are from carbonate beds (I), the others — from siliceous ones (II) — Table 7.

The nodules of type II contain light C_{carb} . It means that they were formed in the early diagenesis when organogenic CO_2 was abundant. C_{carb} tends to become heavier from the nodule's core to its periphery (Fig. 1).

The carbonate nodules contain an excellently preserved radiolarian skeletons and sponges (Figs. 2 and 3).

ЛИТЕРАТУРА

1. Юдович Я. Э., Кетрис М. П. Геохимия черных сланцев. — Л., 1988.
2. Гуляева Л. А., Завьялов В. А., Поделько Е. Я. Геохимия доманиковых отложений Волго-Уральской области. — М., 1961.
3. Завьялов В. А. Геохимия и микроэлементы доманиковых отложений Южного Прикамья. — М., 1966.
4. Страхов Н. М., Родионова К. Ф., Залманзон Э. С. К геохимии нефтеносных отложений. Нижнефранские породы Второго Баку // Тр. Ин-та геол. наук АН СССР. 1955. Сер. геол. Вып. 155. № 66.
5. Максимова С. В. Эколого-фациальные особенности и условия образования доманика. — М., 1970.
6. Юдович Я. Э. Региональная геохимия осадочных толщ. — Л., 1981.
7. Павлов Л. П. К методике химического определения свободной SiO_2 (кварца) // Тр. Ин-та геол. Коми фил. АН СССР. 1986. Вып. 56. С. 74—76.
8. Martin J. H., Knauer G. A. The elemental compositions of plankton // Geochim. Cosmochim. Acta. 1973. V. 37. P. 1639—1653.
9. Белыева Н. В. Особенности химического состава раковин планктонных фораминифер // Океанология. 1973. Т. 13, № 12. С. 303—306.
10. Юдович Я. Э., Кетрис М. П., Мерц А. В., Белыев А. А. Петрохимическая диагностика вулканогенных продуктов в черносланцевых отложениях Пай-Хоя // Геохимия. 1984. № 6. С. 868—882.
11. Юдович Я. Э., Майдль Т. В., Иванова Т. И. Геохимия стронция в карбонатных отложениях. (В связи с проблемой геохимической диагностики рифов). — Л., 1980.
12. Неручев С. Г., Розозина Е. А., Зеличенко И. А. и др. Нефтегазоносность в отложениях доманикового типа. — Л., 1986.
13. Галимов Э. М. Геохимия стабильных изотопов углерода. — М., 1968.

Институт геологии
Коми Научного центра
Уральского отделения
Академии наук СССР
г. Сыктывкар

Academy of Sciences of the U.S.S.R.,
Urals Branch,
Komi Scientific Centre,
Institute of Geology
Syktyvkar

Представил К. Э. Уров
Поступила в редакцию
5.07.89

Presented by K. Urov
Received 5.07.89