

**С.Б. Шехунова, С.Н. Стадниченко**  
*Институт геологических наук НАН Украины*

## **ОСОБЕННОСТИ ИЗОТОПНОГО СОСТАВА СЕРЫ НИЖНЕПЕРМСКОЙ СОЛЕНОСНОЙ ФОРМАЦИИ ДНЕПРОВСКО-ДОНЕЦКОЙ ВПАДИНЫ**

*Изучен изотопный состав серы ангидрита (ангидритовых прослоев каменной соли и нерастворимого остатка каменной соли), кизерита и пирита нижнепермской соленосной формации Днепровско-Донецкой впадины. Установленные значения  $\delta^{34}S$  в базальном ангидрите и ангидрите прослоев каменной соли составляют 6,5–16,9‰ для никитовской свиты, 7,4–13,2‰ — славянской и 7,1‰ — для краматорской. Изотопный состав серы ангидрита нерастворимого остатка каменной соли изменяется в пределах 8,4–15,3‰, для кизерита нерастворимого остатка карналлит-кизеритовой породы  $\delta^{34}S = 8,4–8,9‰$ , для пирита нерастворимого остатка каменной соли  $\delta^{34}S = -8,3‰$ . Вверх по разрезу наблюдается постепенное облегчение изотопного состава серы ангидрита прослоев каменной соли от никитовской свиты до краматорской. Сопоставление полученных результатов со значениями  $\delta^{34}S$  глобальной кривой изменения изотопного состава серы в фанерозое показывает совпадение основных тенденций изменения  $\delta^{34}S$  нижнепермской соленосной формации Днепровско-Донецкой впадины с глобальными закономерностями. Сопоставление изотопного состава серы ангидритовых прослоев и ангидрита нерастворимого остатка свидетельствует о повышенном привносе континентальной (оксидной) серы в никитовский и краматорский бассейны и относительной изолированности славянского бассейна. Значение  $\delta^{34}S$  кизерита нерастворимого остатка карналлит-кизеритовой породы, содержащей бишофит (краматорская свита), говорит о близости источника серы при образовании как сульфатов кальция на ранних этапах осолонения бассейна, так и сульфатов магния на поздних его стадиях. Степень изотопного облегчения серы в процессе сульфат-редукции относительно исходного морского сульфата составляет 21,2‰.*

### **Введение**

Нижнепермская соленосная формация, широко распространенная на территории Днепровско-Донецкой впадины (ДДВ), делится на две субформации: соленосную (никитовская и славянская свиты) и калий-магниеносную (краматорская свита). Соленосная субформация представлена чередованием пластов каменной соли, известняков, аргиллитов, мергелей, ангидритов, галопелитов. Мощность пластов каменной соли достигает 75 м, а всей субформации — до 1200 м [2, 6 и др.]. Калий-магниеносная субформация представлена каменной солью с прослоями ангидритов, засоленных алевролитов, песчаников и галопелитов, а также калийных и магниевых солей. В разрезе свиты установлены два калиеносных горизонта — хлоридно-сульфатный (карналлит-кизеритовый) и хлоридный (сильвинитовый) — и магниеносный — бишофитовый. В строении субформации выделены шесть циклов, которые начинаются терригенно-соленосными породами или ангидритами, а завершаются мощными соляными пластами. Нижние циклы заканчиваются упомянутыми калиеносными и бишофитовым горизонтами. С отложениями формации генетически и парагенетически связаны месторождения каменной соли, бишофита, рассолов, нефти и газа. Поэтому их исследование имеет большое практическое значение. Кроме того, в связи с такими особенностями пермского этапа развития Земли, как постепенная геократизация, образование глобальных аридных поясов с накоплением значительных объемов солей, установление условий образования последних важно для выяснения общих закономерностей галогенеза в истории Земли.

Геологическое строение, разные аспекты литологии, палеогеографии, минералогии, геохимии отложений нижнепермской соленосной формации в определенной мере изучены, однако их изотопно-геохимические исследования почти не проводились. Известны только две работы В.М. Ковалевича с соавторами, в которых приводятся данные 25 определений изотопного состава серы базальных ангидритов и подстилающей каменной соли [3, 13]. Отложения более поздних стадий осолонения пермского солеродного бассейна до настоящего времени геохимически не охарактеризованы.

Результатов изотопных исследований, касающихся конечных стадий осолонения бассейнов, в литературе очень мало [10, 11, 16]. Вместе с тем определения изотопного состава серы соленосных формаций имеют ключевое значение для выяснения их генезиса. По изотопному составу серы океанического сульфата, являющегося важной общепланетарной константой, значения которой определяются факторами геохимического кругооборота серы, такими как характер континентального стока, количество органического вещества в осадках (связанное с общей биопродуктивностью), концентрация сульфата в океанической воде (связанная с общим водно-солевым составом воды и окислительными свойствами атмосферы) и др., пермский период характеризуется наиболее низкими значениями  $\delta^{34}\text{S}$  — около 10‰. Этот минимум настолько уникален, что для его объяснения предлагаются многочисленные гипотезы, как например: 1) мощные выбросы сероводорода из бескислородных поверхностных или приповерхностных водных толщ в связи с резким повышением температуры в результате поступления  $\text{CO}_2$  вулканического происхождения, либо под действием гигантских волн в океане, или землетрясений; 2) катастрофические вулканические извержения, секущие осадки или руды, обогащенные сульфидами; 3) выветривание богатых сульфидами осадочных пород в континентальных условиях; 4) выброс мантийной серы в результате падения в океан крупного астероида [12].

Исходя из актуальности исследования изотопного состава серы как для выяснения локальных особенностей накопления вещества формации, так и региональных закономерностей галогенеза и корреляции глобальных изменений изотопного состава, мы поставили цель изучить особенности изотопного состава серы в разрезе нижнепермской соленосной формации ДДВ.

#### **Аналитические методы и методики**

Для исследования изотопного состава серы нижнепермской соленосной формации и его особенностей на высших стадиях осолонения бассейна отобраны образцы соленосной (никитовская, славянская свиты) и калий-магниеносной (краматорская свита) субформаций. Отбирался ангидрит из прослоев в каменной соли (см. рис. 1, *a–d*); ангидрит из нерастворимого остатка каменной соли, образовавшейся в разных фациальных условиях (соляно-терригенные образования, мелководная «перистая» каменная соль, «зубовидный» или «шевронный» галит) (см. рис. 1, *e–l*); ангидрит из нерастворимого остатка каменной соли и каменной соли с примесями полигалита и карналлита; кизерит из нерастворимого остатка карналлит-кизеритовой породы в интервалах, которые содержат бишофит (см. рис. 1, *m, y*); пирит из нерастворимого остатка каменной соли.

Все образцы разных типов пород охарактеризованы литологически (определены вещественный и гранулометрический составы, структурно-текстурные особенности, терригенная и водонерастворимая составляющие) с применением методов оптической и электронной (сканирующий микроскоп Jeol-6490 LV с приставками EDS+WDS Oxford instruments) микроскопии, гранулометрического (лазерный анализатор размера частиц Mastersizer 2000) и рентген-дифрактометрического анализа; для характеристики стадии сгущения рассола выполнено определение содержания брома (см. таблицу).

Мономинеральные фракции сульфатов и дисульфидов были получены путем растворения больших образцов солей в бидистиллированной воде, разделения нерастворимых остатков на фракции и отбора под бинокулярным микроскопом. Чистота выделенных минералов контролировалась рентгеновским и SEM EDS-WDS анализами. Морфология зерен сульфатов и дисульфидов свидетельствует об их аутигенности (см. рис. 1, *m–m*).

Определение изотопного состава серы выполнено в лаборатории изотопной геохимии Института геохимии окружающей среды НАН Украины Ю.Н. Демиховым на масс-спектрометре МИ-1201В (п/о «Электрон», г. Сумы, Украина) относительно внутреннего стандарта пирротина. В качестве контрольных образцов использованы троиллит Сихотэ-Алиньского метеорита ( $\delta^{34}\text{S}$  — 0‰) и сульфат Индийского океана ( $\delta^{34}\text{S}$  — +20,0‰). Доверительный интервал единичного измерения  $\delta^{34}\text{S}$  равен  $\pm 0,5\%$ . Для выделения серы из кизерита 100 мг перемолотого в порошок в агатовой ступке образца растворяется в бидистиллированной горячей воде. После полного растворения сульфатов раствор

фильтруется, и с помощью  $\text{BaCl}_2$  и  $\text{HCl}$  осаждается  $\text{BaSO}_4$ . Осадок промывается дистиллированной водой до устранения хлоридов и высушивается. Порошок  $\text{BaSO}_4$  дополнительно очищается прокаливанием при температуре  $500^\circ\text{C}$ . Сера сульфатов, в том числе и  $\text{BaSO}_4$  переводилась в сульфид восстановлением с железом. Полученный спек, содержащий сульфид железа, обрабатывался  $\text{HCl}$ , выделяющийся сероводород реагировал с кадмий ацетатом с образованием сульфида кадмия. Чтобы получить  $\text{SO}_2$  из сульфидов для измерения отношения  $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ , применялась методика окисления сульфидов в присутствии окиси меди.

### **Основные изученные литотипы пород нижнепермской соленосной формации**

Пермская соленосная формация ДДВ охарактеризована по результатам исследований нерастворимого остатка каменной соли, каменной соли с прослоями карналлит-кизеритовыми, каменной соли с включениями полигалита и карналлита, терригенно-соляных, ангидритовых пород никитовской, славянской (ассельский ярус) и краматорской (сакмарский ярус) свит в пределах Кобзевской, Чутовской, Натальинской, Марьяновской, Ланновской и Новоподольской структур.

Ниже охарактеризованы основные изученные литотипы пород формации.

#### **1. Неяснослоистый ангидрит, заместивший гипс, сероцветный.**

Текстура породы неяснослоистая с элементами нодулярной, структура мелкозернистая. Наиболее характерный признак породы — шатровые элементы («teepee» textures), связанные с процессами гидратации-дегидратации при переходе гипс-ангидрит. Образование литотипа отвечает стабильным условиям осадкообразования в бассейне, достигшем сульфатной стадии осолонения.

Типичные образцы 7/08, 11/08 (скв. Кобзевская-50) (рис. 1, з, д).

#### **2. Тонкослоистый ангидрит, сероцветный.**

Текстура породы, представленной слоистым мелкозернистым, образованным по гипсу, ангидритом, тонкослоистая с элементами волнистой, нодулярной. Мощность отдельных пластов 1–4 мм; сложены молочно-белым ангидритом с незначительной (2–8%) примесью глинисто-карбонатного материала, присутствие которого и обуславливает окраску прослоев в разные оттенки серого цвета. В отдельных прослоях чистого ангидрита наблюдаются элементы градиционных изменений размера зерен (кристаллов) от 200 до 20  $\mu\text{m}$ ; в других — элементы нодулярного строения.

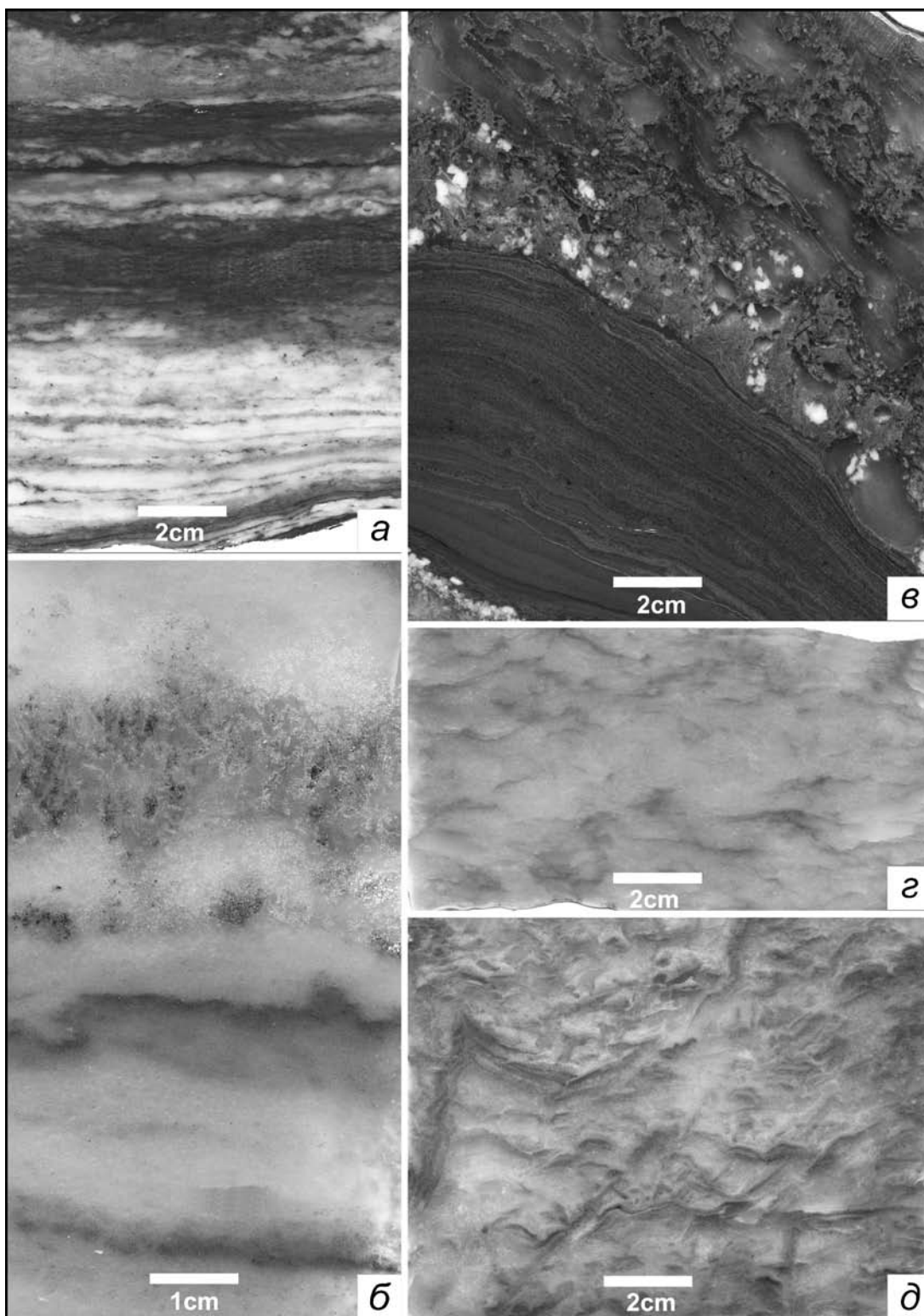
Текстурные особенности строения породы — невыдержанность прослоев, элементы волнистого и нодулярного строения — свидетельствуют об относительно мелководных условиях образования породы и значительных диагенетических и раннекатагенетических преобразованиях.

Типичный образец 43/08 (скв. Кобзевская-52) (рис. 1, а).

#### **3. Слоистый ангидрит с примесями карбонатно-терригенного вещества, сероцветный.**

Особенностью этого литотипа является присутствие трех типичных текстурных элементов породы: нодулярного (или как его еще называют нодулярно-мозаичного, флазерного, типа «chicken wire» (мелкоячеистой сетки)) ангидрита тонкой невыдержанной волнообразной слоистости, обусловленной неравномерным распределением карбонатного и, в меньшей мере, терригенного вещества в ангидрите и энтеролитовых образований. Формирование породы с указанными текстурами происходило в условиях смены временного пересыхающего водоема мелководным.

Типичный образец 101/08 (скв. Ланновская 305, №1/2) (рис. 1, в)



**Рис. 1.** Основные литотипы ангидрита нижнепермской соленосной формации ДДВ: *а* — тонкослоистый ангидрит скв. Кобзевская-52, №43/08 (гл. 3208–3216 м)  $P_1$  никитовская свита; *б* — слоистый ангидрит с ангидрит-галитовыми гнездами и проявлениями доломитизации, скв. Марьяновская-50, №81/08 (гл. 2790–2797 м)  $P_1$  славянская свита; *в* — слоистый ангидрит с примесями карбонатно-терригенного вещества, скв. Ланновская-305, №101/08 (1–2) (гл. 3555–3562 м)  $P_1$  никитовская свита; *г* — неяснослоистый ангидрит, заместивший гипс, скв. Кобзевская-50, №7/08 (гл. 2733–2740 м)  $P_1$  славянская свита; *д* — неяснослоистый ангидрит, заместивший гипс, скв. Кобзевская-50, №11/08 (гл. 2765–2770 м)  $P_1$  славянская свита.

4. Слоистый ангидрит с ангидрит-галитовыми гнездами и проявлениями доломитизации, сероцветный.

Характерной особенностью породы является четкая слоистость ангидрита, градационно-слоистая микротекстура прослоев, имеющих мощность до 3 см, их структура от мелко- до тонкозернистой, присутствие субидiomорфных таблитчатых кристаллов целестина размером до 100–120  $\mu\text{m}$  пойкиллитовой микроструктуры, наличие идиоморфных кристаллов пирита и прослоев ангидрита, который замещает гипс и имеет четкие текстурные признаки донного роста при относительно глубоководных условиях стадии постепенного осолонения бассейна.

Типичный образец 81/08 (скв. Марьяновская-50) (рис. 1, б).

5. «Травянистый» гипс, замещенный галитом и ангидритом, сероцветный (бесцветный).

Представлен каменной солью слоистой текстуры, которая состоит из пластов галита мощностью от 5 до 10 см и ангидритово-глинистых мощностью до 3 мм. Структура слоев галита гигантокристаллическая, неизометричнозернистая (зерна/кристаллы галита удлинены в направлении оси L2, коэффициент удлинения 1:3–1:10, средний размер зерен 1х6 см), зерна ориентированы субвертикально. Сростки субпаралельных узких удлиненных кристаллов образуют травянистоподобные пласты. Микроструктура зерен/кристаллов галита стекловидная. Галит прозрачный. Микротекстура прослоев с элементами сотовой, которая обусловлена «присыпкой» мелких ангидритовых игл на поверхности зерен/кристаллов галита, образующих футляры на кристаллах.

Глинистые и ангидрит-глинистые прослои представлены псаммо-пелитовым хомогенно-терригенным материалом, перекрывают слои галита и имеют четкие границы.

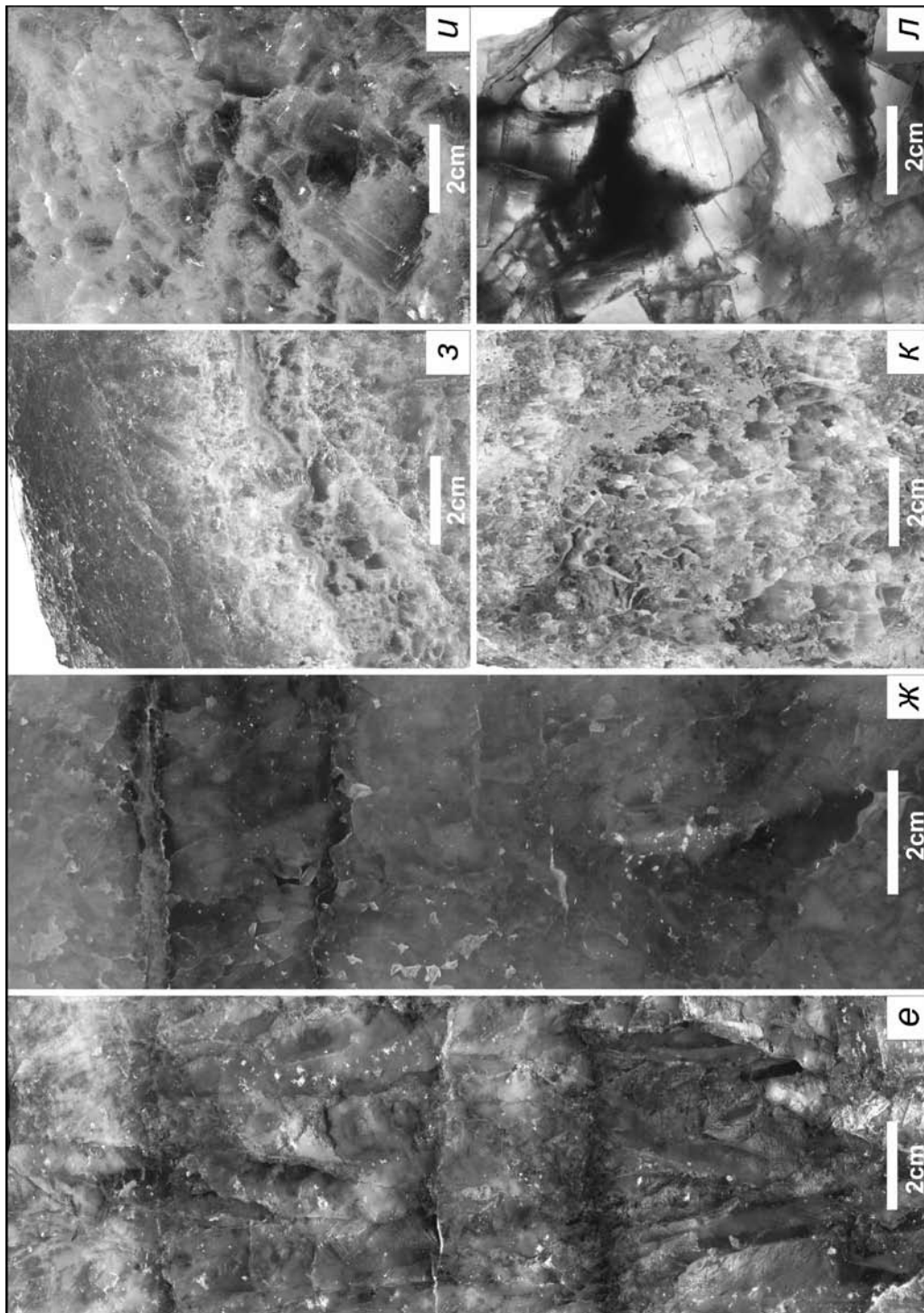
Водонерастворимый остаток в каменной соли составляет до 15%, в прослоях галита — до 5%.

Содержание  $\text{Br}^-$  в каменной соли — 100 ppm.

Гранулометрический состав водонерастворимого остатка каменной соли (глинистой фракции  $<100 \mu\text{m}$ ):  $<1 \mu\text{m}$  — 5%, 1–10  $\mu\text{m}$  — 55%, 10–100  $\mu\text{m}$  — 40%.

Образование породы этого литотипа отвечает стадии осаждения сульфатов в условиях «себхи». Рост гигантских кристаллов гипса ориентированной травянистой текстуры происходит при условии притока вод морского типа, незначительное содержание терригенной (глинистой) составляющей в породе свидетельствует о подавленном континентальном влиянии [9]. Дальнейшее осолонение рапы бассейна привело к осаждению галита; проникновение насыщенных растворов в слабо литифицированные осадки на стадии седиментогенеза — раннего диагенеза привело к замещению гипса галитом и ангидритом.

Типичный образец 45/90 (скв. Натальинская-632) (рис. 1, в).



**Рис. 1** (e-л, продолжение). Основные литотипы каменной соли нижнепермской соленосной формации ДДВ: e — «травянистый» гипс, замещенный галитом и ангидритом, скв. Натальинская-632, №45/90 (гл. 2822–2828 м) P<sub>1</sub> славянская свита; ж — «зубовидный» («шевронный») галит, скв. Натальинская-632, № 44/90 (гл. 2822–2828 м) P<sub>1</sub> славянская свита; з — слоистая каменная соль с прослоями сульфатных пород, скв. Новоподольская-2, №4/00 (гл. 2266–2274 м) P<sub>1</sub> краматорская свита; и — неяснослоистая каменная соль, слабозагрязненная терригенно-сульфатным веществом, скв. Кобзевская-50, №3/08 (гл. 2727–2733 м) P<sub>1</sub> славянская свита; л — пятнистая красноцветная каменная соль, сильнозагрязненная терригенно-сульфатной примесью, скв. Новоподольская-2, №10/00 (гл. 2282–2290 м) P<sub>1</sub> краматорская свита; л — гигантокристаллическая до шпатовой каменная соль с беспорядочно размещенным по границам кристаллов сульфатным веществом, скв. Марьяновская-50, №82/08 (гл. 2790-2797 м) P<sub>1</sub> славянская свита.

**6. «Зубовидный» («шеvronный») галит, сероцветный.**

Представлен преимущественно бесцветной, кое-где молочно-белой (на участках, обогащенных газово-жидкими включениями), полупрозрачной, непрозрачной каменной солью слоистой текстуры, состоящей из пластов галита мощностью от 3–5 до 10–15 см и глинисто-ангидритовых мощностью до 5 мм. Структура слоев галита крупно-, гигантокристаллическая, неизометричнозернистая (зерна/кристаллы галита удлинены в направлении вершины куба, коэффициент удлинения 1:2–1:5, средний размер зерен 1х4 см), зерна ориентированы субвертикально. Микротекстура зерен/кристаллов галита первично-седиментационная, зональная.

Глинисто-ангидритовые прослои представлены псаммитовым хомогенным (ангидрит, полигалит) и пелитовым (иллит, хлорит, хлорит-монтмориллонит, иллит-монтмориллонит, кварц, ангидрит, полигалит) материалом, перекрывают слои «зубовидного» галита и имеют резкие границы, которые иногда срезают отдельные вершины кристаллов галита.

Содержание  $\text{Br}^-$  в каменной соли — 60 ppm.

Гранулометрический состав водонерастворимого остатка каменной соли (глинистой фракции  $<100 \mu\text{m}$ ):  $<1 \mu\text{m}$  — 5%, 1–10  $\mu\text{m}$  — 75%, 10–100  $\mu\text{m}$  — 20%.

Водонерастворимый остаток каменной соли составляет до 8%, прослоев галита — до 2,5%.

Образование породы этого литотипа мы связываем с кристаллизацией галита из донной рапы на дне солеродного бассейна, в который периодически поступали менее концентрированные растворы морского типа, что приводило к формированию сульфатных прослоев [9].

Типичные образцы 42/90, 44/90 (рис. 1, ж), 48/90 (скв. Натальинская 632).

**7. Неяснослоистая каменная соль красноцветная, слабо загрязненная терригенно-сульфатным веществом (содержание слабо водорастворимого остатка — до 3%).**

Особенностью этого литотипа является почти беспорядочное расположение красноцветного терригенно-сульфатного вещества на верхних краях субидиоморфных бесцветных прозрачных, реже матовых зерен/кристаллов галита, который на отдельных участках породы образует элементы сетчатой, узловатой микротекстуры, разномзернистая (от мелко- до весьма крупномзернистой) неориентированная структура и стекловидная (70–90%), седиментационная («перистые» фрагменты, 10–30%) микроструктура галита.

Содержание  $\text{Br}^-$  в каменной соли: 3/08 — 180 ppm; 24/00 — 60 ppm.

Образование породы происходило при слабом проявлении волнений в относительно глубоководных условиях [9 и др.].

Типичные образцы 3/08 (скв. Кобзевская-50) (рис. 2, и), 24/00 (скв. Новоподольская-2).

**8. Гигантокристаллическая до шпатовой каменная соль с беспорядочно размещенным по границам кристаллов сульфатным веществом (содержание слабо растворимого остатка — до 3%).**

Микроструктура кристаллов галита стекловидная, пойкилитовая (микроскопические включения других минеральных фаз).

Содержание  $\text{Br}^-$  в каменной соли — 160 ppm.

Образование породы связано с относительно глубоководными условиями, которые нивелируют суточные колебания концентрации растворов и/или с диагенетическими процессами перекристаллизации и отгонки примесей [9 и др.].

Типичный образец 82/08 (скв. Марьяновская-50) (рис. 1, л).

**9.** Пятнистая красноцветная каменная соль, сильно загрязненная терригенно-сульфатным веществом (содержание — до 10%).

Характерными признаками литотипа являются пятнистая текстура породы, обусловленная незакономерным расположением скоплений красноцветного соляно-глинистого вещества и «гнезд» зерен чистого прозрачного галита, преимущественно крупнозернистая структура, стекловидная микроструктура.

Содержание  $\text{Br}^-$  в каменной соли — 10 ppm.

Гранулометрический состав водонерастворимого остатка каменной соли (глинистой фракции  $<100 \mu\text{m}$ ):  $<1 \mu\text{m}$  — 3%,  $1-10 \mu\text{m}$  — 38%,  $10-100 \mu\text{m}$  — 59%.

Порода формируется в условиях неглубокого солеродного бассейна, который испытал значительный привнос континентального материала; современный облик она приобрела на стадии диагенеза и подстадии начального катагенеза.

Типичный образец 10/00 (скв. Новоподольская-2) (рис. 1, к).

**10.** Слоистая каменная соль с прослоями сульфатных пород, сероцветная.

Каменная соль слоистой текстуры, обусловленной как изменением вещественного состава (присутствие белых невыдержанных волнистых прослоев сульфатного и карбонатно-сульфатного вещества мощностью до 5 мм), так и структурными особенностями галита. Галит средне-, крупнозернистый, очень крупнозернистый (размер зерен от 2 до 6 мм), гипидиоморфный бесцветный полупрозрачный, непрозрачный образует прослой мощностью до 2 см; содержит прослой галита крупнозернистого, со слабо выраженной ориентированной микротекстурой, мощностью до 3 см. Микроструктура зерен галита стекловидная, пойкилитовая, чрезвычайно редко с элементами седиментационной.

Содержание  $\text{Br}^-$  в зернах галита — 70 ppm.

Порода принадлежит к образованиям относительно глубоководным.

Типичный образец 4/00 (скв. Новоподольская-2) (рис. 1, з).

**11.** Слоистая карналлит-галит-кизеритовая порода.

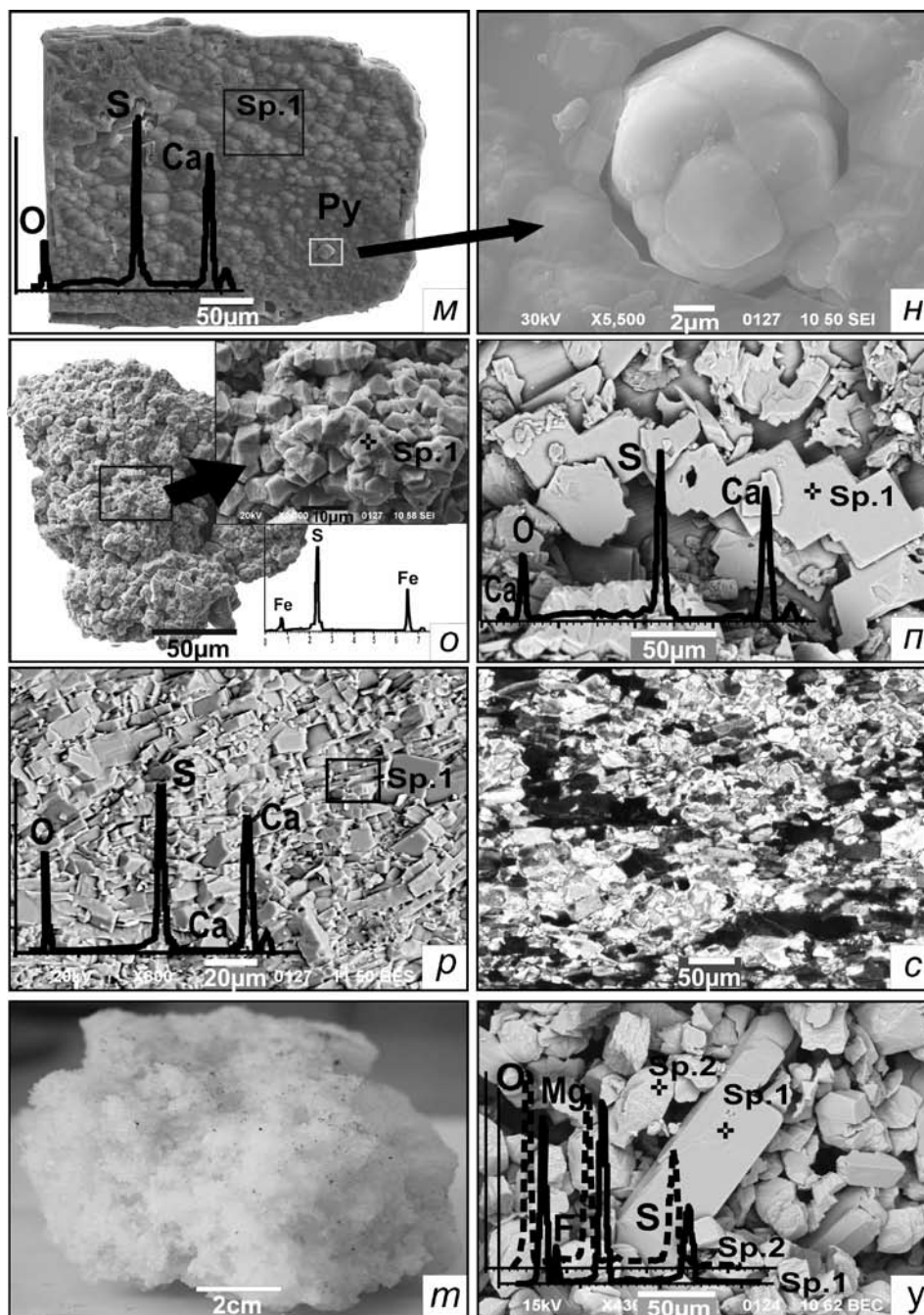
Порода неяснослоистая белая с бледным голубоватым и розовым оттенком, сахароподобная. Кизерит образует идиоморфные кристаллы размером до  $150 \mu\text{m}$ . Традиционно кизерит рассматривается как раннедиагенетическое образование, являющееся результатом замещения ангидрита и полигалита под действием сульфатных седиментационных вод.

Содержание  $\text{Br}^-$  в образце 17/00 (109) — 90 ppm; в образце 17/00 (110) — 1250 ppm.

Образование породы происходило в солеродном бассейне, достигшем стадии осаждения магниевых солей.

Типичные образцы 17/00 (109) (скв. Новоподольская-2) (рис. 1, м), 17/00 (110) (скв. Новоподольская-2).





**Рис. 1** (м-у, продолжение). Электронномикроскопические снимки нерастворимого остатка исследуемых образцов: *м* — фрагмента зерна ангидрита нерастворимого остатка каменной соли (изображение во вторичных электронах), скв. Натальинская-632 №45/90 (гл. 2822–2828 м) Р<sub>1</sub> славянская свита; *н* — увеличенный фрагмент рис. 2. *м* — пирит в зерне ангидрита; *о* — агрегат пирита нерастворимого остатка каменной соли (изображение в отраженных электронах), скв. Натальинская-632 №45/90 (гл. 2822–2828 м) Р<sub>1</sub> славянская свита; *п* — ангидрит нерастворимого остатка каменной соли (изображение в отраженных электронах), скв. Марьяновская-50 №82/08 (гл. 2790–2797 м) Р<sub>1</sub> славянская свита; *р* — строение серого нодулярного мозаичного ангидрита, слагающего прослой в каменной соли (изображение в отраженных электронах), скв. Ланновская-305 №101/08 (2) (гл. 3555–3562 м) Р<sub>1</sub> никитовская свита; *с* — шлиф нодулярного мозаичного ангидрита развитого по гипсу (ориентированная структура) с очагами доломитизации, николи скрещены, №101/08 (2); *т* — общий вид карналлит-кизеритовой породы, скв. Новоподольская-2 №17/00 (109) (гл. 2322–2330 м) Р<sub>1</sub> краматорская свита; *у* — кизерит нерастворимого остатка карналлит-кизеритовой породы (изображение в отраженных электронах), №17/00 (109).

**Изотопный состав серы нижнепермской соленосной формации ДДВ: результаты исследований и их обсуждение**

Результаты изотопных исследований приведены в таблице и сопоставлены с глобальной кривой значений изотопного состава серы морских (океанических) сульфатов (см. таблицу, рис. 2).

**Таблица.** Результаты исследований изотопного состава серы нижнепермской соленосной формации ДДВ

№ п/п	Площадь, Скв., № образца	Глубина, м	Содержание $\text{Vg}^-$ , ppm	Изотопный состав серы относительно метеоритного стандарта, $\delta^{34}\text{S}\%$			
				Ангидрит прослой	Ангидрит н.о. соли	Кизерит н.о. породы	Пирит н.о. соли
Краматорская свита $\text{P}_1$							
1.	Новоподольская 2, №1/00	2250–2258	90,0	+7,1			
2.	Новоподольская 2, №2/00	2250–2258	60,0		+8,4		
3.	Новоподольская 2, №4/00	2266–2274	70,0		+9,2		
4.	Новоподольская 2, №9/00	2274–2282	110,0 70,0		+9,1		
5.	Новоподольская 2, №10/00	2282–2290	10,0		+12,8		
6.	Новоподольская 2, №11/00 (низ)	2282–2290	20,0		+15,3		
7.	Новоподольская 2, №14/00 (низ)	2298–2306	150,0		+9,2		
8.	Новоподольская 2, №17/00 (109)	2322–2330	90,0			+8,4	
9.	Новоподольская 2, №17/00 (110)	2322–2330	1250,0			+8,9	
Славянская свита $\text{P}_1$							
10.	Кобзевская 50, №3/08	2727–2733	180,0		+11,6		
11.	Кобзевская 50, №7/08	2733–2740		+13,2			
12.	Кобзевская 50, №11/08	2765–2770	60,0	+13,1			
13.	Натальинская 632, №42/90	2710–2724		+12,6			
14.	Натальинская 632, №44/90	2822–2828			+10,2		
15.	Натальинская 632, №45/90	2822–2828	100,0		+8,8		
16.	Натальинская 632, №45/90	2822–2828	100,0				-8,3
17.	Натальинская 632, №48/90	2927–2928	60,0	+12,6			
18.	Марьяновская 50, №81/08	2790–2797	160,0	+7,4			
19.	Марьяновская 50, №82/08	2790–2797	160,0		+8,4		

№ п/п	Площадь, Скви., № образца	Глубина, м	Содержание $\text{Br}^-$ , ppm	Изотопный состав серы относительно метеоритного стандарта, $\delta^{34}\text{S}\%$			
				Ангидрит прослой	Ангидрит н.о. соли	Кизерит н.о. породы	Пирит н.о. соли
	Никитовская свита $\text{P}_1$						
20.	Новоподольская 2, №24/00	2618–2626	60,0		+11,3		
21.	Новоподольская 2, №25/00	2626–2631		+9,2			
22.	Кобзевская 52, №43/08	3208–3216	110,0	+16,9			
23.	Лановская 305 №101/08 (1) розовый	3555–3562	30,0	+8,3			
24.	Лановская 305, №101/08 (2) серый	3555–3562		+6,5			

Для  $\delta^{34}\text{S}$  ангидрита из мощных прослоев в каменной соли на разных этапах накопления формации установлены такие значения: никитовская свита — 9,2–16,9‰, славянская — 7,4–13,2‰, краматорская — 7,1‰. Вверх по разрезу прослеживается постепенное облегчение изотопного состава.

Полученные результаты сопоставимы с опубликованными В.М. Ковалевичем данными довольно узкого диапазона  $\delta^{34}\text{S}$  — 11,77–13,76‰ для ангидрита никитовской (12,56–13,36‰), славянской (11,77–13,76‰), краматорской (11,97–12,63‰) свит; А.А. Махначем для серы из пластов ангидрита Припятского прогиба (аналогов краматорских) определено  $\delta^{34}\text{S}$  — +13,12±0,07‰.

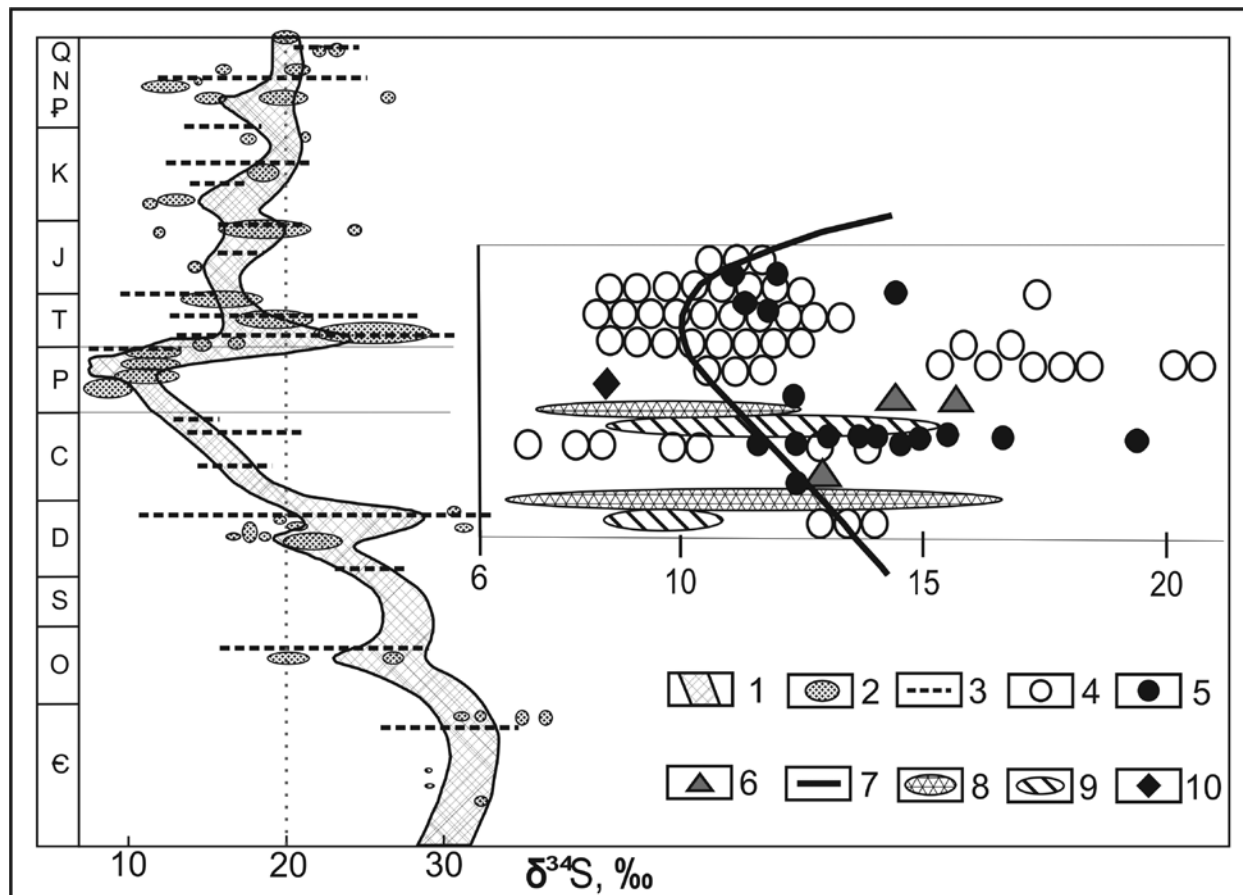
Как видно из приведенных данных,  $\delta^{34}\text{S}$  ангидрита из нерастворимого остатка каменной соли от никитовской до краматорской свиты имеет тенденцию к постепенному облегчению: никитовская свита  $\delta^{34}\text{S}$  — 9,2–11,3‰; славянская свита  $\delta^{34}\text{S}$  — 8,4–11,6‰; краматорская свита  $\delta^{34}\text{S}$  — 7,1–9,2‰, значения  $\delta^{34}\text{S}$  кизерита из нерастворимого остатка карналлит-кизеритовой породы, содержащей бишофит (краматорская свита), составляют 8,4–8,9‰ и также попадают в этот интервал. Это свидетельствует о близости источника серы при образовании как сульфатов кальция на ранних этапах осолонения бассейна, так и сульфатов магния на поздних стадиях. Близость значений  $\delta^{34}\text{S}$  для разных стадий осолонения можно трактовать и как следствие образования сульфатов в условиях слабоизолированного бассейна.

Установлены особенности изотопного состава  $\delta^{34}\text{S}$  для разных литофациальных типов пород формации. Ангидритовые породы глубоководных литофаций характеризуются значениями  $\delta^{34}\text{S}$  +13,1...13,2‰, т.е. максимально приближаются к данным, полученным другими авторами рис. 1 [3, 16].

Выдержанность значений  $\delta^{34}\text{S}$  в пределах бассейна свидетельствует об унаследованном изотопном составе серы этапа садки в морских условиях на всей территории ДДВ.

Интересные данные получены при сравнении изотопного состава серы ангидрита из нерастворимого остатка каменной соли и прослоев. Например, в парах образцов славянских образований Кобзевской площади  $\delta^{34}\text{S}$  ангидрита нерастворимого остатка и ангидритового прослоя имеет значение +11,6 и +13,2‰, соответственно, т.е. сера сульфата стадии садки галита на 2,1‰ легче серы исходного морского сульфата. Похожая закономерность установлена и для славянских образований Натальинской площади, где  $\delta^{34}\text{S}$  пластового ангидрита больше  $\delta^{34}\text{S}$  ангидрита нерастворимого остатка на 2,4–3,6‰. Для краматорских и никитовских отложений формации наблюдается противоположная закономерность:  $\delta^{34}\text{S}$  серы ангидрита нерастворимого остатка больше такового серы ангидритовых прослоев на 1,0–2,1‰. Такие соотношения изотопного состава серы ангидрита из прослоев и рассеянного в каменной соли раскрывают разные условия соленакопления и влияние на фракционирование изотопов таких факторов, как бактериальная сульфат-редукция в условиях открытого бассейна и бассейна с ограниченным притоком и/или поступлением в бассейн

легкой серы с поверхностными водами, содержащими продукты окисления пирита. М. Raab и В. Spiro [14] экспериментально показали, что первичные неизмененные минералы, образующиеся на поздних стадиях осолонения бассейна в результате эвапоритового кристаллизационного фракционирования, приобретают сниженные на 2‰ значения  $\delta^{34}\text{S}$  относительно базального сульфата (гипса или ангидрита). По данным Н. Strauss [15], снижение значений  $\delta^{34}\text{S}$  на 4‰ характерно для сульфатов из галита калийно-магниевых фаций, которые отвечают поздним стадиям осолонения бассейнов.



**Рис. 2.** График изменения изотопного состава серы фанерозойских эвапоритов: 1 — наиболее вероятный изотопный состав сульфатной серы фанерозойских океанов [1; 8 по 7]; 2 — изотопный состав серы в конкретных проявлениях эвапоритов [4 по 1]; 3 — изотопный состав серы фанерозойских эвапоритов [15 по 1]; 4 — изотопный состав серы в сульфатах пермских эвапоритов (гипс–ангидрит) [5]; 5 — изотопный состав серы нижнепермских эвапоритовых формаций Предуралья и ДДВ (базальный ангидрит и ангидрит нерастворимого остатка каменной соли подстилающих слоев) [3]; 6 — изотопный состав серы ангидрита нерастворимого остатка каменной соли сакмарской свободской свиты Припятского прогиба [16]; 7 — предполагаемая кривая вариации изотопного состава серы в Мировом океане в перми [5]; 8 — новые данные изотопного состава серы в сульфатах нижнепермских эвапоритов ДДВ (базальный ангидрит и ангидритовых прослоев каменной соли); 9 — новые данные изотопного состава серы в сульфатах нижнепермских эвапоритов ДДВ (ангидрит водонерастворимого остатка каменной соли); 10 — новые данные изотопного состава серы в сульфатах нижнепермских эвапоритов ДДВ (кизерит нерастворимого остатка карналлит-кизеритовой породы).

Близкие значения установлены и для ангидрита нерастворимого остатка каменной соли слоистой текстуры с хомогенными прослоями:  $\delta^{34}\text{S}$  — +10,2‰. Полученные повышенные значения  $\delta^{34}\text{S}$  — +15,3–16,9‰ для ангидрита прослоев нерастворимого остатка каменной соли некоторых образцов (обр. 43/08, скв. Кобзевская-52; обр. 11/00,

скв. Новоподольская-2) мы связываем с примесью вещества верхнедевонских соляных штоков, которые выходили на нижнепермскую поверхность, растворялись и были вовлечены в новый цикл соленакопления.

Для образца скв. Натальинская-632 из интервала глубин 2822–2828 м, отвечающего славянскому этапу развития солеродного бассейна, в нерастворимом остатке каменной соли с примесями карналлита установлен изотопный состав серы в ангидрите и дисульфиде железа, имеющий значения  $\delta^{34}\text{S}$  соответственно +8,8 и –8,3‰;  $\delta^{34}\text{S}$  прослоев ангидрита, характеризующий состав серы морского сульфата, для славянского бассейна равен 12,9‰. То есть степень изотопного облегчения серы пирита в процессе сульфат-редукции относительно исходного морского сульфата составляет 21,2‰, а относительно ангидрита, образовавшегося одновременно с пиритом в условиях закрытой гидрологической системы лагуны (рапа в которой приближалась к стадии садки калийно-магниевого солей) и/или на более поздних стадиях литогенеза — 17,1‰.

Анализ полученных значений изотопного состава серы указывает на тенденцию к снижению содержания тяжелого изотопа вверх по разрезу формации, а также на цикличность колебаний изотопного состава, отвечающую цикличности осадконакопления разного порядка с тенденцией к облегчению изотопного состава серы в каждом из циклов. Эти закономерности мы связываем с увеличением континентального влияния при накоплении более поздних образований формации и с периодической изолированностью бассейнов соленакопления.

### **Заключение**

Сравнение изотопного состава серы из прослоев ангидрита разных фациальных типов, сульфатов и сульфидов нерастворимого остатка каменной соли разных циклов соленакопления свидетельствует, что процессы седиментогенеза и постседиментационные преобразования в значительной мере влияли на фракционирование изотопов серы.

Сопоставление полученных результатов со значениями  $\delta^{34}\text{S}$  глобальной кривой изменения изотопного состава серы в фанерозое показывает совпадение основных тенденций изменения изотопного состава серы нижнепермской соленосной формации ДДВ с глобальными закономерностями.

Вверх по разрезу наблюдается постепенное облегчение изотопного состава серы ангидрита из прослоев каменной соли на разных этапах накопления формации:  $\delta^{34}\text{S}$  никитовской свиты — 9,2–16,9‰, славянской — 7,4–13,2‰, краматорской — 7,1‰.

Сопоставление изотопного состава серы ангидритовых прослоев и ангидрита нерастворимого остатка свидетельствует о повышенном привносе континентальной (оксидной) серы в никитовский и краматорский бассейны и относительной изолированности славянского бассейна.

Степень изотопного облегчения серы пирита в процессе биогенной сульфат-редукции относительно исходного морского сульфата составляет 21,2‰.

Авторы благодарны сотрудникам Института геохимии окружающей среды НАН Украины и МЧС Украины Ю.Н. Демихову и З.Н. Кравчук за выполненные исследования изотопного состава серы.

1. Виноградов В.И., Беленицкая Г.А., Буякайте М.И. и др. Изотопные признаки условий накопления и преобразования соленосных пород нижнего кембрия Иркутского амфитеатра. Сообщ. 1. Изотопный состав серы // Литология и полез. ископаемые. — 2006 — № 1. — с. 96–110.
2. Галогенные формации северо-западного Донбасса и Днепровско-Донецкой впадины / С.М. Корневский, В.П. Бобров, К.С. Супрунюк, Д.П. Хрушов — М.: Недра, 1968. — 238 с.
3. Ковалевич В.М., Вітик М.О. Кореляція ізотопного складу сірки і кисню евапоритів з хімічним складом розсолів евапоритових басейнів фанерозою // Доп. НАН України. — 1995. — № 3. — С. 84–86.
4. Нильсен Х. Модельные оценки баланса изотопов серы в древних океанах // Докл. I Междунар. геохим. конгр. — М., 1973. — Т. 4. Кн. 1. — С. 127–140.
5. Нильсен Г. Изотопы серы // Изотопная геология. — М.: Недра, 1984. — С. 297–331.
6. Хрушов Д.П. Літологія і калієносність соляних відкладів Дніпровсько-Донецької западини. — К.: Наук. думка, 1974. — 160 с.
7. Botrell S.H., Newton R.J. Reconstruction of changes in global sulfur cycling from marine sulfate isotopes // Earth-Science Reviews. — 2006. — Vol. 75. — P. 59–83.

8. Claypool G.E., Holser W.T., Kaplan I.R. et al. The age curves for sulfur and oxygen isotopes in marine sulfate and their mutual interpretation // *Chemical geology*. — 1980. — Vol. 28. — P. 199–260.
9. Evaporites through space and time / Ed. B.S. Schreiber, S. Lugli and M. Babel / Geological society special publication. — 2007. — №285. — 373 p.
10. Hriniv S., Parafiniuk J., Peryt T. Sulphur isotopic composition of K-Mg sulphates of the Miocene evaporates of the Carpathian Foredeep, Ukraine // Schreiber B.C., Lugli S., Babel M. (eds) *Evaporites Through Space and Time*. Geological Society, London Special Publication, 285. — 2007. P. 265–273.
11. Holser W.T., Kaplan J.R. Isotope geochemistry of sedimentary sulfates // *Chemical geology*. — 1966. — Vol. 1. — P. 93–135.
12. Kaiho K., Kajiwara Y., Chen Z-Q., Gorjan P. A sulfur isotope event at the end of the permian // *Chemical geology*. — 2006. — Vol. 235. — P. 33–47.
13. Kovalevych V.M., Peryt T.M., Carmona V. et al. Evolution of Permian seawater: evidence from fluid inclusions in halite. — *N. Jb. Miner. Abh.* (178): 027–062; Stuttgart.
14. Raab M., Spiro B. Sulfur isotopic variations during seawater evaporation with fractional crystallization // *Chemical geology*. — 1991. — Vol. 86. — P. 323–333.
15. Strauss H. The isotopic composition of sedimentary sulfur through time // *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*. — 1997. — Vol. 132. — P. 97–118.
16. Vysotskiy E.A., Makhnach A.A., Peryt T.M. et al. Marine and continental Lower Permian evaporates of the Prypiac' Trough (Belarus) // *Sedimentary Geology*. — 2004. — Vol. 172. — P. 211–222.

### **Шехунова С.Б., Стадніченко С.М. ОСОБЛИВОСТІ ІЗОТОПНОГО СКЛАДУ СІРКИ НИЖНЬОПЕРМСЬКОЇ СОЛЕНОСНОЇ ФОРМАЦІЇ ДНІПРОВСЬКО-ДОНЕЦЬКОЇ ЗАПАДИНИ**

*Визначений ізотопний склад сірки ангідриту (ангідритових прошарків кам'яної солі і нерозчинного залишку кам'яної солі), кізериту та піриту нижньопермської соленосної формації Дніпровсько-Донецької западини. Встановлені значення  $\delta^{34}\text{S}$  для базального ангідриту і ангідриту прошарків в кам'яній солі становлять  $\delta^{34}\text{S} = 6,5\text{--}16,9\text{‰}$  (микитівська світа),  $\delta^{34}\text{S} = 7,4\text{--}13,2\text{‰}$  (слов'янська світа),  $\delta^{34}\text{S} = 7,1\text{‰}$  (краматорська світа). Ізотопний склад ангідриту нерозчинного залишку кам'яної солі змінюється в межах  $8,4\text{--}15,3\text{‰}$ ; значення  $\delta^{34}\text{S}$  для кізериту нерозчинного залишку карналіт-кізеритової породи —  $\delta^{34}\text{S} = 8,4\text{--}8,9\text{‰}$ ; значення  $\delta^{34}\text{S}$  для піриту нерозчинного залишку кам'яної солі  $\delta^{34}\text{S} = -8,3\text{‰}$ . Вверх за розрізом спостерігається поступове полегшення ізотопного складу сірки ангідриту з прошарків у кам'яній солі від микитівської до краматорської світи. Зіставлення отриманих результатів із значеннями  $\delta^{34}\text{S}$  глобальної кривої зміни ізотопного складу сірки у фанерозої показує співпадіння основних тенденцій зміни ізотопного складу сірки нижньопермської соленосної формації Дніпровсько-Донецької западини з глобальними закономірностями. Співставлення ізотопного складу сірки ангідритових верств та ангідриту нерозчинного залишку свідчить про підвищений привнос континентальної сірки у микитівський та краматорський басейни та відносно ізольованість слов'янського басейну. Значення  $\delta^{34}\text{S}$  кізериту з нерозчинного залишку карналіт-кізеритової породи, що містить бішофіт (краматорська світа) свідчать про близькість джерела сірки при утворенні як сульфатів кальцію на ранніх етапах осолонення басейну так і сульфатів магнію на найвищих стадіях. Ступінь ізотопного полегшення сірки в процесі сульфат-редукції відносно вихідного морського сульфату складає  $21,16\text{‰}$ .*

### **Shekhunova S.B., Stadnichenko S.N. SULFUR ISOTOPE COMPOSITION PECULIARITIES OF THE LOWER PERMIAN SALT FORMATION OF DNIPRO-DONETS DEPRESSION**

*The sulfur isotope composition has been determined for anhydrite (anhydrite layers in rock salt, as well as from rock salt insoluble residue), kieserite, and pyrite from the Lower Permian salt formation of Dnipro-Donets depression. The  $\delta^{34}\text{S}$  values for sulfates of anhydrite from basal beds and layers in rock salt are ranging from 6,5 to 16,9 ‰ for Mykytiv suite; 7,4–13,2 ‰ for Slovyans'k suite and 7,1 ‰ for Kramators'k suite; the sulfur isotope composition of anhydrite from rock salt insoluble residue is ranging from 8,4 to 15,3 ‰; the  $\delta^{34}\text{S}$  values for sulfates of kieserite from carnallite-kieserite rock insoluble residue are ranging from 8,4 to 8,9 ‰;  $\delta^{34}\text{S}$  value for pyrite from rock salt insoluble residue — 8,3 ‰. Upwards on a section there is observed the gradual relieving of sulfur isotopic composition of anhydrite from layers of rock salt from Mykytiv to Kramators'k suite. The correlation of the obtained results with the  $\delta^{34}\text{S}$  values of global curve of sulfate-sulfur isotope composition of Phanerozoic age shows the coincidence of basic change tendencies of such Lower Permian salt formation of Dnipro-Donets depression with global conformity. The comparison of sulfur isotope composition of anhydrite from basal beds and from rock salt insoluble residue indicates an increased import of continental sulfur to the Mykytiv to Kramators'k basins and relative isolation of Slovyans'k basin. The  $\delta^{34}\text{S}$  values for sulfates of kieserite from carnallite-kieserite rock insoluble residue, which contains bischofite (Kramators'k suite), indicates the sulfur source adjacency in formation of both calcium sulfate on the early stages of basin salinity and magnesium sulfate on its late stages. The gradient of sulfur isotope lightening in sulfate-reduction process concerning the initial marine sulfate values  $21,16\text{‰}$ .*