

УДК 546.26

## ВАРИАЦИИ ИЗОТОПНОГО СОСТАВА КАРБОНАТНОГО И ОРГАНИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА ОСАДОЧНЫХ ПОРОД В ИСТОРИИ ЗЕМЛИ

Э. М. ГАЛИМОВ, А. А. МИГДИСОВ, А. Б. РОНОВ

*Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского  
АН СССР, Москва*

Вариации среднего изотопного состава углерода карбонатных пород в ходе геологической истории характеризуются закономерным периодическим изменением  $\delta^{13}\text{C}$ , связанным с тектонической циклическостью. В фанерозое эти флуктуации регулируются различной интенсивностью выноса с суши окисленного органического вещества и связаны с эволюцией фациальных обстановок на земной поверхности. В докембрии периодичность изменения  $\delta^{13}\text{C}$  карбонатов определяется, по-видимому, циклическим возвращением в обменный фонд углерода возрожденной метаморфизмом углекислоты. Органический углерод играл определенную роль в балансе углерода еще в раннем докембрии, но его соотношения с карбонатной формой менялись в ходе времени. Для изотопного состава  $\text{C}_{\text{орг}}$  не характерен тренд во времени, но, начиная с карбона, отмечается резкое его обогащение  $\text{C}^{13}$ , в связи с чем возникает изотопическое смещение между остаточным органическим веществом и его битумной фракцией. Причиной этого изменения, синхронного резкому скачку биомассы и развития растений на континентах, может быть некоторое смещение в балансе форм углерода и переход преобладающих форм органического вещества от восстановленного (сапропелевого) к окисленному (гумусовому) типу.

Вопрос о характере изменения (с течением геологического времени) изотопного состава углерода двух основных его форм, присутствующих в осадочных породах, — карбонатной и органической, — тесно связан с геологическими проблемами, касающимися эволюции океана и биосферы. Изотопные данные могут быть использованы как часть аргументации при суждении об относительном значении различных источников углекислоты в атмосфере, о масштабах развития биосферы и объеме углеродного фонда поверхностных оболочек Земли в разные геологические периоды. Сравнение характера вариаций изотопного состава углерода в фанерозое и докембрии может пролить свет на некоторые особенности геохимических процессов на ранних стадиях развития осадочной оболочки.

Выявление геохронологических закономерностей требует привлечения обширного статистического материала. В нашем распоряжении было более 15 000 образцов пород Русской платформы. Проведение соответствующего количества изотопных определений было бы затруднительным. Поскольку изотопный состав карбонатного и органического углерода, характеризующий данный отрезок геологического времени, в любом случае определяется путем суммирования всех относящихся к этому времени данных, то для получения возможно более представительных сведений о значении  $\delta^{13}\text{C}$  в основу работы положен метод составления сложномешанных проб [1]. При этом каждый результат анализа соответствует изотопному составу такой пробы, изготовленной из большого числа образцов и близко отражающей взвешенный по мощности средний состав отложений данного геологического возраста. Более древние породы (А и  $\text{Pt}_{1+2}$ ) охарактеризованы метаморфическими аналогами

осадочных пород Балтийского, Украинского и ряда других щитов. Состав этих пород представлен средними пробами несколько менее представительными, чем для Русской платформы. Использовались также данные анализов отдельных образцов, часть которых была опубликована ранее [2]. Некоторые предварительные результаты настоящей работы были также рассмотрены в соответствующих публикациях [3, 4].

Определение изотопного состава углерода производилось на масс-спектрометре по известной методике двухколлекторного компенсационного измерения. Результаты анализов представлены как величины процентного отклонения изотопного состава образцов от изотопного состава стандарта:  $\delta C^{13} (\%) = [(C^{13}/C^{12})_{\text{обп}} / (C^{13}/C^{12})_{\text{ст}} - 1] \cdot 10^2$ . В качестве стандарта принят PDB ( $C^{13}/C^{12} = 0,012372$ ).

Погрешность единичного анализа оценивается величиной  $\pm 0,05\%$  при доверительной вероятности 0,95. Изотопный анализ каждого образца карбонатов производился независимо 4 раза. Воспроизводимость, как правило, не выходила за пределы 0,02%. Погрешность определения средней из четырех измерений величины  $\delta C^{13}$  равна  $\pm 0,01\%$ . Погрешность определения изотопного состава органического углерода составляет  $\pm 0,03\%$ .

#### ПРОЦЕССЫ, ОПРЕДЕЛЯЮЩИЕ ГЕОХРОНОЛОГИЧЕСКИЕ ВАРИАЦИИ ИЗОТОПНОГО СОСТАВА УГЛЕРОДА КАРБОНАТОВ

Изотопный состав карбонатов в первом приближении определяется изотопным обменом в системе  $CO_{2(\text{атмосф})} - HCO_3^-_{3(\text{океан})} - CO_3^{2-}_{3(\text{кар})}$ . В этой системе карбонаты обогащаются изотопом  $C^{13}$  относительно атмосферной  $CO_2$ . Современная атмосферная  $CO_2$  характеризуется величиной  $\delta C^{13} = -0,7\%$ . Коэффициент разделения изотопов указанной системы 1,012. Иначе говоря, в состоянии равновесия максимальное обогащение карбонатов  $C^{13}$  достигает  $+0,5\%$ . Практически карбонаты подобного изотопного состава встречаются редко. Это объясняется тем, что равновесие в обменной системе нарушается притоком биогенной углекислоты, обогащенной легким изотопом углерода. Процессы, способствующие увеличению интенсивности этого притока, приводят в конечном счете к увеличению в карбонатах концентрации легкого изотопа углерода. Вариации изотопного состава углерода карбонатов, обусловленные изменениями условий обмена и количества выносимой в моря биогенной  $CO_2$ , связаны исключительно с особенностями осадконакопления и типом данного бассейна.

Известно, что пресноводные известняки обогащены изотопом  $C^{12}$  относительно типично морских, а карбонаты, осажденные в восстановительных условиях, изотопически легче карбонатов, отлагавшихся из хорошо аэрируемых вод. При этом наблюдается определенный градиент изменения изотопного состава углерода карбонатов (рост содержания  $C^{13}$ ) в направлении от эстуария к заливу и далее — в открытое море [5]. Таким образом, осуществляется фациальный контроль изотопного со-

Таблица 1

Изотопный состав углерода основных фациальных типов карбонатных отложений Русской платформы

Фациальные и климатические типы карбонатных пород	Число образцов	$\delta C^{13}$ , %	Фациальные и климатические типы карбонатных пород	Число образцов	$\delta C^{13}$ , %
Континентальные аридные	112	-0,22	Засолоненных бассейнов аридные	1908	+0,02
Прибрежно-морские аридные	2870	-0,05	Прибрежно-морские гумидные	432	-0,05
Пелагические аридные	4149	-0,01	Пелагические гумидные	717	-0,06

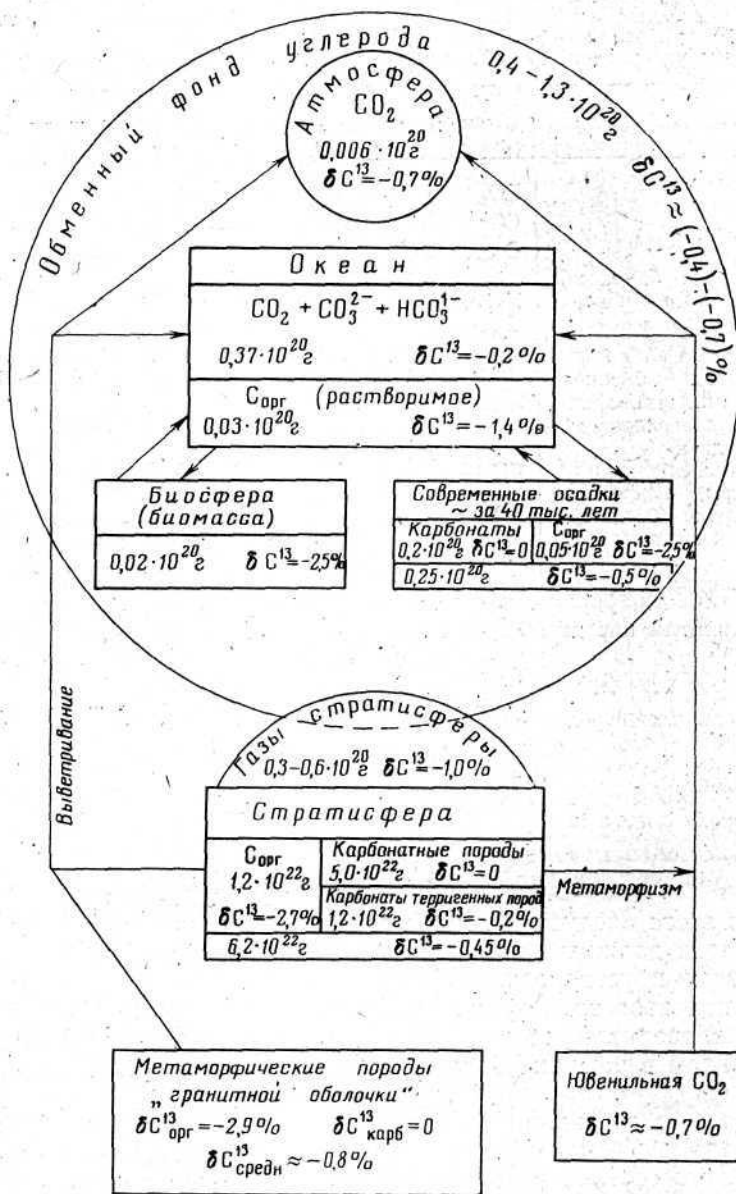


Рис. 1. Баланс углерода и его изотопного состава во внешних оболочках Земли

става углерода карбонатов на площади бассейнов. Эта тенденция хорошо проявлена на обобщенном материале сложносмешанных проб, представляющих разные фациальные и климатические типы карбонатных осадков Русской платформы.

Как видно из табл. 1, углерод континентальных карбонатов заметно обогащен легким изотопом по сравнению с прибрежно-морскими и пелагическими карбонатными пробами, а карбонатные осадки засоленных бассейнов, отлагавшиеся в условиях минимального притока пресных вод с континента, отличаются наиболее тяжелым изотопным составом углерода.

Если допустить, что средний изотопный состав основных компонентов подвижного фонда углерода поверхностных оболочек остается неизмен-

Таблица 2

Баланс углерода и его изотопного состава во внешних оболочках Земли

Резервуар	Форма углерода	Масса углерода, $10^{20}$ г	Средняя величина $\delta^{13}C$ , ‰	Литература
Атмосфера	$CO_2$	0,006	-0,7	[6]
Океан	$CO_3^{2-} + HCO_3^- + CO_2$	0,37	-0,2	[6]
	$C_{орг}$ (раств.)	0,02	-1,4	[6]
Биосфера (общая биомасса)		0,02	-2,5	[6]
Современные осадки (поверхностная пленка за 40 тыс. лет)	Карбонат	0,2	0,0	[6, 7]
	$C_{орг}$	0,05	-2,5	[6, 7]
Общий углерод обменного фонда (океан, атмосфера, биосфера, поверхностная пленка осадков)		0,666	-0,42	
Газы осадочной оболочки (стратисферы)	$CO_2 + CH_4$	0,3—0,6	-1,0	[6]
Общий углерод обменного фонда, включая газы стратисферы		0,97—1,27	-0,6+ +0,7	
Карбонатные породы стратисферы	Карбонат	500	0,0	[7, 8]
Песчано-алевритовые породы стратисферы	Карбонатная примесь	30	-0,33	[8, настоящая работа]
Глинистые породы стратисферы	То же	90	-0,13	[8, настоящая работа]
Сумма терригенных пород стратисферы	Карбонатная примесь	120	-0,18	[8, настоящая работа]
Совокупность пород осадочной оболочки	Карбонат	620	-0,04	[7, 8, настоящая работа]
	$C_{орг}$	120	-2,7	
Общий углерод осадочной оболочки		740	-0,47	

ным, то из этого следует, что наблюдаемые вариации изотопного состава карбонатов должны определяться исключительно региональными особенностями круговорота углерода. Изменение же изотопного состава самих компонентов подвижного фонда, т. е. атмосферной  $CO_2$ , бикарбоната океана, среднего углерода биомассы и т. д. контролируется изотопным балансом в рамках более широкого цикла углерода (рис. 1, табл. 2).

Индикатором состояния изотопного баланса углерода служит изотопный состав углекислоты атмосферы. Современные фациальные вариации изотопного состава углерода карбонатов происходят на фоне неизменного изотопного состава атмосферной углекислоты, тогда как колебания более высокого порядка, отражающие общегеологические изменения, связаны, по-видимому, с изменением изотопного состава углерода  $CO_2$  атмосферы.

Углекислота атмосферы находится в равновесии с углеродом обменного фонда поверхностных оболочек, и вариации ее изотопного состава определяются изменениями среднего изотопного состава углерода всего обменного фонда. Характер этих изменений контролируется: а) интенсивностью поступления и выноса углерода из обменного фонда; б) изотопным составом углерода поступающей углекислоты и соотношением биогенной и карбонатной форм углерода, в которых осуществляется их вынос; в) объемом самого обменного фонда.

Существуют два источника поступления углекислоты в обменный фонд. Это углекислота, являющаяся продуктом продолжающейся дегазации мантии, и углекислота, образующаяся в результате метаморфизма и выветривания осадочных пород. Расходуется углекислота в двух



направлениях — связывается карбонатами и вовлекается в биосинтез. Соответственно в двух формах — в форме карбонатов и органического вещества она захороняется в осадках и выводится из обменного фонда.

Для оценки изотопного состава углерода обменного фонда необходимо знать массы и изотопный состав слагающих его резервуаров. Изученность последних неодинакова. Количественные параметры одних (атмосфера, океан и в меньшей степени биомасса ныне живущих и сравнительно недавно отмерших организмов) установлены с достаточной точностью различными методами (табл. 2). Другие же резервуары, и в первую очередь свободные и растворенные газы, осадочной оболочки ( $\text{CO}_2$  и  $\text{CH}_4$ ) охарактеризованы менее точно. Атмосферная углекислота имеет  $\delta\text{C}^{13} = -0,7\%$ , бикарбонат океана —  $\delta\text{C}^{13} = -0,2\%$ , а газы стратисферы —  $\delta\text{C}^{13} = -1,0\%$ . Пока не ясно, какая часть углерода этой газовой фазы и с какой скоростью поступает в обменный фонд углерода. В зависимости от того, как оценивать участие этих газов в общем балансе обменного фонда, изотопный состав последнего будет принимать значения  $\delta\text{C}^{13}$  от  $-0,4$  до  $-0,7\%$ . Очевидно, что суммарный углерод обменного фонда будет в любом случае характеризоваться величиной  $\delta\text{C}^{13}$ , достаточно близкой к  $-0,6\%$ .

В результате фракционирования изотопов, сопровождающего процесс биосинтеза, органический углерод обогащается изотопом  $\text{C}^{12}$  до величины  $\delta\text{C}^{13} = -2,5\%$ . Удаление изотопически легкой углекислоты из обменного фонда в результате захоронения органического вещества в осадках приводит к обеднению углерода обменного фонда изотопом  $\text{C}^{12}$ . Карбонаты осаждаются с изотопным эффектом обратного знака. Современные карбонатные осадки характеризуются величиной  $\delta\text{C}^{13} = +0,0\%$ . В конечном счете тенденция изменения изотопного состава углерода обменного фонда определяется соотношением масс органической и карбонатной форм углерода, уходящих в осадок.

Изотопный состав углекислоты, возвращающейся в обменный фонд в результате выветривания осадочных пород, должен соответствовать среднему изотопному составу всей их массы.

Для того чтобы произвести соответствующий расчет, был выполнен анализ изотопного состава карбонатной формы углерода, присутствующей в глинах и песках. Анализ производился на образцах, представляющих собой сложносмешанные пробы, характеризующие глины ( $\delta\text{C}_{\text{ср}}^{13} = -0,13\%$ , 9763 образца) и песчаные отложения фанерозоя ( $\delta\text{C}_{\text{ср}}^{13} = -0,33\%$ , 7490 образцов) Русской платформы.

Изотопный состав углекислоты, возрожденной в результате процессов метаморфизма, очевидно, близок к изотопному составу среднего углерода карбонатов стратисферы, поскольку разложение карбонатов в процессе термального метаморфизма может идти до конца, а пиролиз или термогидролиз органического вещества приводит зачастую лишь к частичному элиминированию углерода в виде летучих.

Изотопный состав ювенильной кислоты можно в первом приближении принять постоянным в течение геологического времени и равным  $\delta\text{C}^{13} = -0,7\%$ . Подобный изотопный состав и его постоянство вытекают из модели углестохондритового состава верхней мантии [10], который подтверждается результатами измерения изотопного состава вулканической  $\text{CO}_2$  и углерода эндогенных минералов.

Таким образом, современный изотопный состав углерода компонентов, представляющих основные статьи баланса углерода в поверхностных оболочках: общего углерода обменного фонда, суммарного углерода, удаляющегося в осадок, вулканической углекислоты, оказывается достаточно близким. Это значит, например, что выделение в атмосферу того или иного количества ювенильной кислоты или увеличение интенсивности осадконакопления до известных пределов не окажет существенного влияния на распределение изотопов углерода в компонентах

обменного фонда, в частности, не отразится на изотопном составе карбонатов. Лишь углекислота, возрожденная метаморфизмом, будучи изотопически более тяжелой, чем другие компоненты большого цикла углерода, способна привести к общему утяжелению углерода обменного фонда. При этом следует, конечно, иметь в виду стабилизирующее влияние современного обменного фонда углерода гидросферы, масса которого приблизительно соответствует массе углерода, накапливающейся в осадочных отложениях в течение 3 млн. лет.

### КАРБОНАТЫ ФАНЕРОЗОЯ

В силу причин, указанных выше, в настоящее время и, вероятно, в течение всего фанерозоя колебания изотопного состава карбонатов, обусловленные эволюцией обменного фонда, практически не могли про-

Таблица 3

Изменение во времени среднего изотопного состава углерода карбонатных пород, их распространенности и палеогеографических условий седиментации (по [15]) на Русской платформе

Возраст	Индекс	Число образцов в пробах	$\delta C^{13}$ , ‰	Объемы карбонатов $10^3$ км <sup>3</sup>	Распространенность карбонатов (% от общего объема)	Площадь областей размытия и конглювационных, $10^3$ км <sup>2</sup>	Площадь морского осадочного накопления, $10^3$ км <sup>2</sup>	Распространенность терригенных пород (% от общего объема)	Содержание MgO в карбонатах, %	Содержание Сорг в карбонатах, %
Поздний рифей	R <sub>3</sub>	106	-0,01	24,7	9,4	2970	431	86,5	6,52	0,06
Ордовик	O	473	-0,05	34,6	34,1	3713	1369	65,9	6,35	0,27
Силур	S	579	-0,02	71,6	24,1	4025	1006	75,9	7,64	0,13
Ранний палеозой	Pz <sub>1</sub>	1052	-0,03	106,2	17,7	—	—	—	7,22	0,18
Средний девон	D <sub>2</sub>	780	-0,35	99,4	24,2	3890	670	72,4	8,01	0,23
Поздний девон	D <sub>3</sub> fg	2762	-0,15	341,1	34,3	2336	2926	58,9	4,02	0,35
Франкий ярус										
Поздний девон	D <sub>3</sub> fm	2213	-0,19	308,1	59,4	2473	2828	32,3	11,07	0,23
Фаменский ярус										
Ранний карбон	C <sub>1</sub> t	97	-0,16	101,8	72,8	—	—	27,2	9,11	0,24
Турнейский ярус						3068	2375			
Ранний карбон	C <sub>1</sub> v	715	-0,09	341,0	65,2	—	—	34,8	5,87	0,66
Визейский ярус										
Средний карбон	C <sub>2</sub>	1229	+0,08	439,6	75,1	2912	2662	24,9	9,66	0,41
Поздний карбон	C <sub>3</sub>	520	+0,45	267,7	92,0	2717	2832	8,0	13,38	0,16
Ранняя пермь	P <sub>1</sub>	715	+0,34	228,4	35,9	3128	2252	7,9	12,85	0,09
Поздняя пермь	P <sub>2</sub>	66	+0,26	111,7	21,4	4374	771	65,5	7,33	0,24
Средний и поздний палеозой	Pz <sub>2-3</sub>	9097	+0,04	2338,8	50,6	—	—	41,5	9,03	0,26
Палеозой	Pz	10149	+0,04	2345,0	43,3	—	—	46,1	8,95	0,26
Средняя юра	J <sub>2</sub>	5	-1,17*	3,5	1,4	5019	1550	97,8	1,82	0,85
Поздняя юра	J <sub>3</sub>	72	-0,13	114,2	36,9	4137	2433	62,6	1,24	1,09
Ранний мел	K <sub>1</sub>	21	-0,5**	410,0	9,7	4427	2073	90,3	1,75	0,80
Поздний мел	K <sub>2</sub>	425	+0,28	332,8	63,9	4317	2219	30,4	0,38	0,22
Мезозой	Mz	523	+0,10	491,5	29,8	—	—	69,0	0,70	0,48
Палеоцен	P <sub>1</sub>	5	-0,34**	6,8	6,4	4892	1462	78,3	1,27	0,24
Ранний и средний эоцен	P <sub>1-2</sub>	18	-0,17	10,8	10,6	4612	1828	89,2	1,58	0,28
Поздний эоцен	P <sub>3</sub>	219	+0,02**	17,7	23,2	4443	1917	76,8	1,66	0,70
Миоцен	N <sub>1</sub>	95	-0,35	23,0	20,8	6070	390	78,8	7,04	0,17
Плиоцен	N <sub>2</sub>	15	-0,45	2,5	1,3	6107	393	98,7	1,00	0,35
Кайнозой	Kz	352	-0,21	60,8	24,1	—	—	74,4	3,90	0,37
Сумма или среднее	R <sub>3</sub> —N <sub>2</sub>	11130	+0,04	2922,0	33,0	—	—	60,2	7,44	0,30

\* Карбонаты крайне редки; проанализированная проба включает в себя прослой и линзы мергелей с высоким содержанием нерастворимого остатка (>50%); карбонаты представлены кальцитом и сидеритом, по-видимому, имеют диagenетический генезис.

\*\* Карбонатные породы представлены исключительно известковистыми и глинистыми мергелями; среднее содержание нерастворимого остатка превышает 50%.

\*\*\* Объемы карбонатов представляют собой суммарный объем известняков, доломитов и половины мергелей [15].

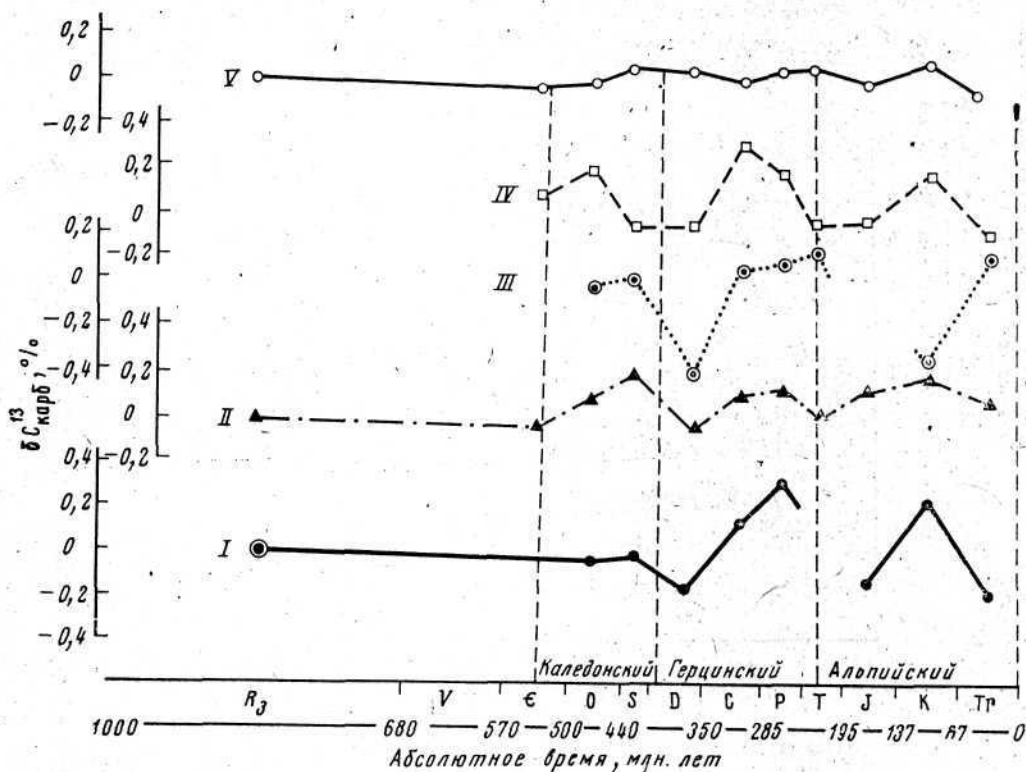


Рис. 2. Изменение во времени изотопного состава карбонатов

I — по данным настоящей работы; II — по данным М. Кейта и Д. Вебера [11]; III — по данным М. Е. Дегенса и С. Эпштейна [12]; IV — по данным И. Пилота и др. [13, 14]; V — по данным Э. М. Галимова [6].

явиться, а наблюдаемые вариации вызваны изменением фациальных обстановок. Данные по изотопному составу углерода карбонатов фанерозоя Русской платформы представлены в табл. 3 и на рис. 2, 3. Рассматривая кривую изменения  $\delta C^{13}$  карбонатов Русской платформы, можно видеть, что эти изменения не случайны: они происходят постепенно, причем каждое значение  $\delta C^{13}$  находится в последовательном ряду периодического изменения величин  $\delta C^{13}$ . Эти периоды отвечают тектоническим циклам: каледонскому, проявленному слабо ( $E_2 - D_1$ ), герцинскому ( $D_1 - T_1$ ), альпийскому ( $T_2 - Q$ ). Продукты начальных и конечных этапов циклов характеризуются минимальными содержаниями изотопа  $C^{13}$  ( $D_2, T_2, N_2$ ), а породы средних стадий — максимальными ( $C_{23}, K_2$ ):

Из сказанного выше ясно, что связь изотопного состава углерода карбонатов с периодичностью тектогенеза следует преимущественно рассматривать с точки зрения того влияния, которое тектоническая активность оказывает на изменения фациальных обстановок. Но нельзя заведомо исключить, что тектогенез непосредственно не приводит к изменению баланса углерода обменного фонда. В последнем случае это сказалось бы сходным образом на изотопном составе разновозрастных карбонатов во всех районах мира. На рис. 3 приведены данные об изотопном составе карбонатов различных регионов, полученные разными авторами [11—14]. Можно отметить, что при наличии общих тенденций, отражающих основные этапы тектонического развития континентов, существуют значительные различия в деталях, обусловленные спецификой геологического развития каждой отдельной территории. Очевидно, именно значительность региональных флюктуаций привела при усреднении

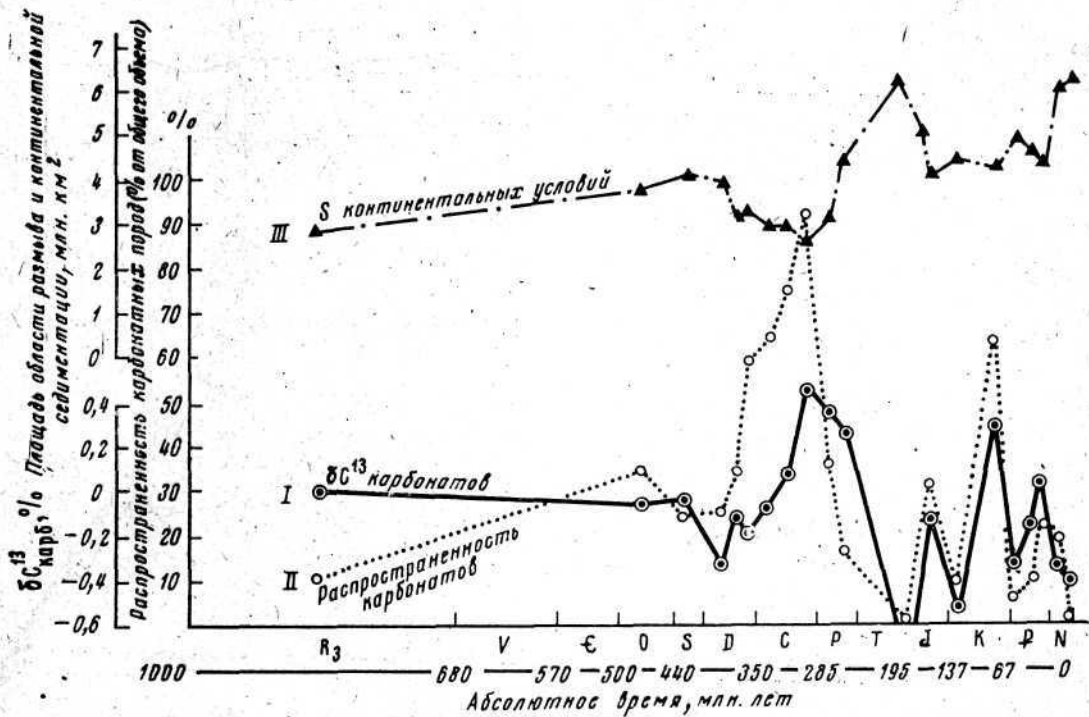


Рис. 3. Изменение во времени изотопного состава карбонатов, их распространенности и площади распространения континентальных условий на Русской платформе

данных по изотопному составу углерода для различных районов мира [6] к крайне монотонному их составу (верхняя кривая на рис. 2).

Попробуем определить, какие именно факторы, связанные с тектонической активностью региона, обусловили закономерное изменение изотопного состава углерода фанерозойских карбонатов Русской платформы.

На рис. 3 одновременно с кривой изменения величины  $\delta C^{13}$  карбонатов приведены данные, характеризующие изменения площадей развития континентальных условий (области размыва и континентальные осадки), площадей, занятых морем, а также характеризующие распространенность карбонатов в отложениях каждого возраста, т. е. данные, показывающие историю развития трансгрессий и регрессий моря на Русской платформе [15]. Можно заключить, что изотопный состав карбонатов достаточно тесно связан с изменением всех этих показателей. Содержание изотопа  $C^{13}$  в карбонатах увеличивается с развитием трансгрессии моря и ростом количества карбонатов, и, наоборот, увеличение площади, занятой континентом, ведет к снижению содержания тяжелого изотопа.

Относительная распространенность терригенных пород, отражающая интенсивность поступления материала из областей сноса, коэффициент поднятия областей сноса [16], связана с изотопным составом карбонатов отрицательной корреляцией (рис. 4). Отражением влияния тектонической активности региона является и средняя скорость погружения области накопления, увеличение которой также ведет к обогащению карбонатов легким изотопом. Появление континентальных и лагунных карбонатов также приводит к уменьшению содержания тяжелого изотопа.

Определенное влияние на изотопный состав углерода оказывает минералогическая форма карбоната. Рисунок 5 подтверждает этот факт для карбонатов Русской платформы: с увеличением количества доломита углерод карбонатов утяжеляется. За пределами пунктирной линии



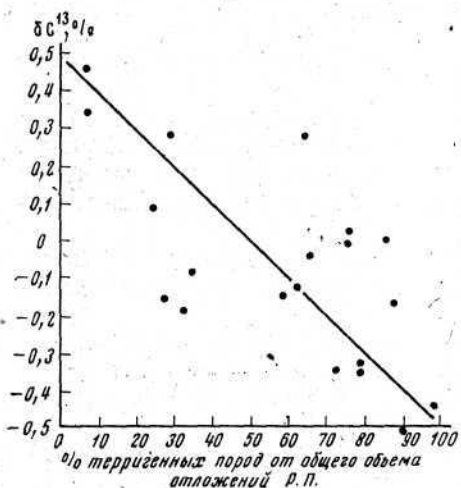


Рис. 4. Соотношение изотопного состава карбонатов и распространенности терригенных пород на Русской платформе

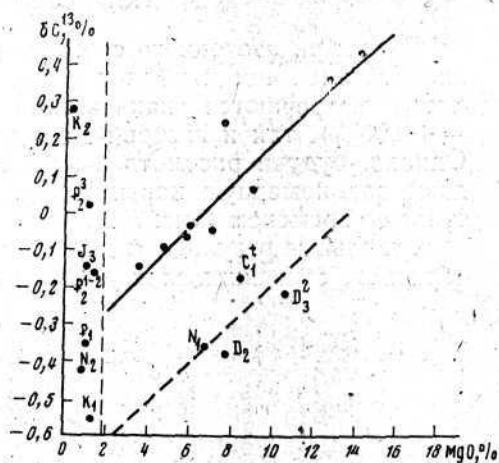


Рис. 5. Соотношение изотопного состава карбонатов Русской платформы и содержания в них MgO

справа остались пробы карбонатов, в составе которых присутствуют породы, образовавшиеся в засоленных и опресненных бассейнах; сверху — биогенные карбонаты верхнего мела.

Поскольку контролирующее влияние континента на изотопный состав карбонатов осуществляется через биогенную углекислоту, естественно наличие значимой корреляционной связи между содержанием  $C_{орг}$  в породах и величиной  $\delta C^{13}$  карбонатов, которая демонстрируется на рис. 6.

Таким образом, вариации изотопного состава углерода карбонатов фанерозоя определяются эволюцией фациальных обстановок на территории Русской платформы, которые в свою очередь тесно связаны с историей развития региона.

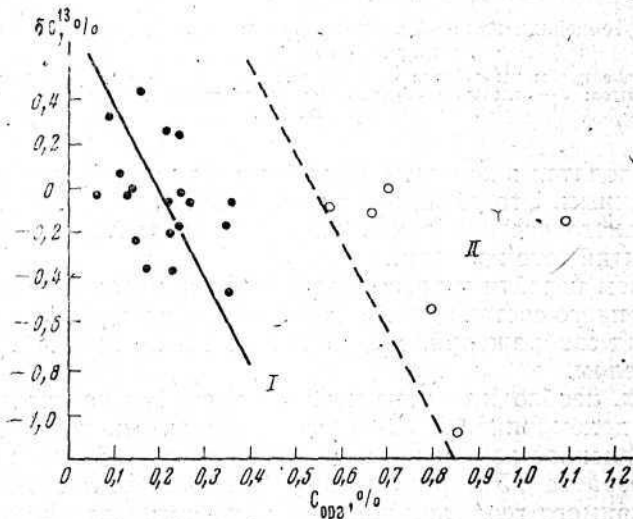


Рис. 6. Соотношение изотопного состава карбонатов Русской платформы и содержания в них  $C_{орг}$

залитые кружки — поле I — нормальные карбонаты; незалитыми кружками — поле II — представлены карбонатные толщи, обогащенные прослоями битуминозных известняков; мергели с содержанием нерастворимого остатка около или более 50%, а также карбонаты, в значительной мере диагенетические

## КАРБОНАТЫ ДОКЕМБРИЯ

Вариации изотопного состава углерода карбонатов докембрия более значительны, чем карбонатов фанерозоя. Среди докембрийских карбонатов встречаются как весьма изотопически тяжелые (до  $\delta C^{13} = +0,93\%$ ), так и изотопически легкие (до  $\delta C^{13} = -0,80\%$ ) образцы. Однако, будучи рассмотрены по абсолютному возрасту, эти значения дают закономерную картину периодического изменения изотопного состава со временем (рис. 7).

Отдельные результаты других исследователей [17, 18], полученные на образцах, относящихся к докембрийским карбонатам различных райо-

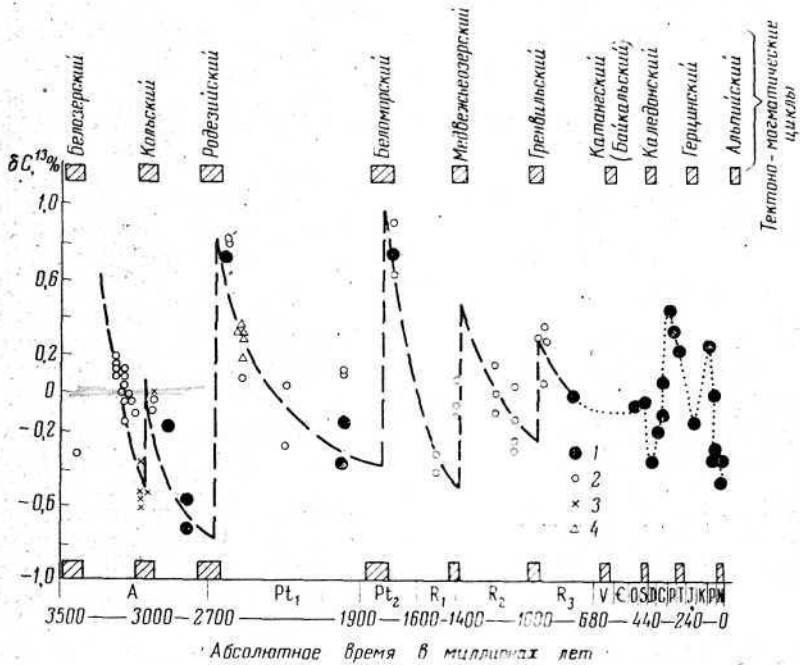


Рис. 7. Тенденции изменения изотопного состава углерода карбонатных пород в истории Земли

1 — средние пробы известняков и доломитов; 2 — отдельные образцы известняков и доломитов; 3 — отдельные образцы сидеритов; 4 — отдельные образцы магнетитов

нов мира, находятся в хорошем согласии с тенденцией, устанавливаемой по нашим данным. Это убеждает в том, что наблюдаемая картина изменения изотопного состава докембрийских карбонатов отражает реальный ход событий того времени.

Прежде чем перейти к рассмотрению причин геохронологических вариаций изотопного состава углерода докембрийских карбонатов, уместно высказать ряд соображений, следующих из рассмотрения данных по докембрию в целом.

Во-первых, необходимо отметить, что несмотря на значительные вариации  $\delta C^{13}$  докембрийских карбонатов, тенденция, которая указывала бы на направленное изменение их изотопного состава, по крайней мере начиная с возраста 3,5 млрд. лет, выражена слабо. Это означает, что в течение обозримого геологического времени оставался более или менее постоянным изотопный состав углерода осадочной оболочки в целом, а следовательно, неизменным оставался и суммарный изотопный состав углеродсодержащих продуктов дегазации мантии, за счет которых происходило наращивание массы углерода осадочной оболочки и земной коры.

Средний изотопный состав углерода докембрийских карбонатных пород

Возраст	Серия, свита, место отбора пробы	Число образцов или число анализов	$\delta C^{13}$ , %	Литература
A	Тетерово-Бугская свита, р. Ю. Буг, Украинский щит	5	-0,17	Настоящая работа То же
A	Беломорская серия, губа Поньгома, Балтийский щит	1	-0,57	
A	Беломорская серия, губа Домашняя, Балтийский щит	1	-0,72	»
Pt <sub>1</sub>	Кейвская свита, Балтийский щит	5	+0,74	»
Pt <sub>1</sub>	Криворожская серия, Украинский щит	46	-0,38	»
Pt <sub>1</sub>	Ладожская формация, северное Приладожье, Балтийский щит	5	-0,16	»
Pt <sub>2</sub>	Центральная Карелия, Балтийский щит	20	+0,75	»
A	Среднее для арзейских карбонатов Балтийского, Украинского, Алданского и Африканского щитов	36	-0,18	[2, 17, 18], настоящая работа]
Pt <sub>1-2</sub>	Среднее для ранне-и среднетерозойских карбонатов Балтийского, Украинского, Африканского щитов, Байкальской и Казахстанской складчатых областей	93	-0,06	[2, 17, 18], настоящая работа]
Pt <sub>3</sub>	Среднее для позднетерозойских карбонатов Алданского щита, Казахстана и Русской платформы	19	-0,08	[2, 17, 18], настоящая работа]
Pt	Среднее для докембрийских карбонатов	148	-0,09	[2, 17, 18], настоящая работа]

Во-вторых, среднее значение  $\delta C^{13}$  докембрийских карбонатов ( $\delta C^{13} = 0\%$ ) смещено относительно изотопного состава ювенильного углерода ( $\delta C^{13} = -0,7\%$ ). Это имеет место и в фанерозое. Но относительно фанерозоя нам известно, что изотопный баланс углерода обеспечивается удалением из обменного фонда в определенной пропорции с карбонатами изотопически легкого органического вещества ( $\delta C^{13} = -2,5\%$ ). Если бы карбонаты были единственной формой выноса углерода из обменного резервуара, то они должны были бы приобрести изотопный состав внешнего источника углерода (т. е. мантийного). Поскольку этого не происходит, следует признать, что уже в раннем докембрии существовал механизм выноса из обменного резервуара изотопически легкого (органического) углерода.

При этом следует обратить внимание на то, что наиболее древние (архейские) карбонатные породы менее обогащены тяжелым изотопом углерода ( $\delta C^{13}_{cp} = -0,18\%$ ; табл. 4) по сравнению с протерозойскими и фанерозойскими карбонатами ( $\delta C^{13}_{cp} = -0,06\%$  и  $+0,04\%$  соответственно). Весьма вероятно, что этот факт свидетельствует о меньшей роли органического углерода в общем его балансе в архейскую эру и об изменении пропорции карбонатного и органического углерода в осадочных породах на границе архея и протерозоя.

Третье обстоятельство, заслуживающее быть отмеченным, состоит в том, что диапазон вариаций изотопного состава докембрийских карбонатов ( $\delta C^{13}$  от  $+0,93\%$  до  $\delta C^{13} = -0,8\%$ ) значительно шире, чем карбонатов фанерозоя (от  $\delta C^{13} = +0,45$  до  $\delta C^{13} = -0,4\%$ ). Следовательно, менее стабильным было состояние обменного углеродного фонда в докембрии, что, очевидно, связано с его меньшим объемом, а также более интенсивным характером процессов, контролировавших круговорот углерода.

Рассмотрим теперь характер изменений изотопного состава карбонатов в течение докембрия.

Выше говорилось о том, что при величине  $\delta C^{13}$  атмосферной  $CO_2$ , равной  $-0,7\%$ , величина  $\delta C^{13}$  карбонатов не может быть выше  $+0,5\%$ . Действительно, изотопный состав углерода карбонатов фанерозоя ни в одном случае не выходит за эти пределы. Иначе говоря, наблюдаемые вариации изотопного состава карбонатов фанерозоя могли иметь место на фоне постоянного изотопного состава углерода атмосферной  $CO_2$ , соответствующего значению  $\delta C^{13} = -0,7\%$ .

В докембрии встречаются по крайней мере два периода, датируемые возрастом приблизительно 2,5—2,7 млрд. лет и 1,7—1,9 млрд. лет, в течение которых отлагались карбонаты, аномально обогащенные тяжелым изотопом углерода до значений  $+0,8—+0,9\%$ . Карбонаты подобного изотопного состава не могли осаждаться в условиях, при которых изотопный состав атмосферы имел бы современное значение  $\delta C^{13} = -0,7\%$ . Учитывая значение константы равновесия изотопного обмена в системе  $CO_2—CO_3$ , равное 1,012, можно оценить минимально возможное значение  $\delta C^{13}$  атмосферной  $CO_2$ , отвечающей указанным периодам. Оно составит  $\delta C^{13} = -0,4—-0,3\%$ ; практически, вероятно, выше, учитывая, что полное равновесие изотопного обмена, как правило, не достигается.

Таким образом, колебания изотопного состава углерода докембрийских карбонатов выходят за пределы, которые могут быть обусловлены особенностями местного круговорота углерода и связаны, следовательно, с изменением изотопного баланса углерода обменного фонда.

В связи с этим следует обратить внимание также на следующее обстоятельство. Выше отмечалось, что для территории Русской платформы наблюдается достаточно отчетливо дифференцированная связь изотопного состава углерода карбонатов фанерозоя с геологическим возрастом. Но с привлечением данных, относящихся к более обширным территориям, включающим районы с различной историей геологического развития, кривая изменения изотопного состава с возрастом сглаживается. Это означает в конечном счете, что глобальная обменная система  $CO_2—HCO_3^-—CO_3^{2-}$  поддерживалась в течение фанерозоя в стационарном состоянии, а дифференциация изотопного состава углерода карбонатов вызвана изменяющейся ролью биогенной углекислоты, отражающей специфику развития данной территории. Причем в зависимости от геологической истории того или иного осадочного бассейна характер дифференциации мог быть существенно различным.

С докембрийскими карбонатами картина иная — наблюдаемая дифференциация изотопного состава имеет одинаковый характер для разрезов, относящихся к различным территориям, т. е. здесь эта дифференциация отражает скорее изменения в глобальной обменной системе  $CO_2—HCO_3^-—CO_3^{2-}$ .

Следует отметить, что для фанерозоя величина фракционирования изотопов в системе карбонаты ( $\delta C^{13} = 0,01\%$ ) — атмосфера ( $\delta C^{13} = -0,7\%$ ), составляющая  $a = 1,007$ , занижена по сравнению с теоретически возможной для этой системы  $\Delta = 1,012$ . Это объясняется участием в карбонатообразовании изотопически легкой биогенной углекислоты. Основная масса этой углекислоты образуется в результате субаэрального окисления органического вещества. Существенное значение этот фактор приобрел, очевидно, после выхода растений на сушу. Поэтому следует иметь в виду возможность того, что в докембрии величина  $\Delta_{\text{карбонаты—атмосфера}}$  была ближе к ее максимальному значению, т. е. при том же значении изотопного состава атмосферной углекислоты происходило отложение изотопически тяжелых карбонатов (до величины  $\delta C^{13} = +0,5\%$  при  $\delta C^{13}$  атмосферной  $CO_2 = -0,7\%$ ). Но этим нельзя объяснить образование карбонатов с изотопным составом  $\delta C^{13} = +0,8—+0,9\%$ .

Обогащенность карбонатов тяжелым изотопом углерода сверх значения  $\delta C^{13} = +0,5\%$  может быть обусловлена привносом в подвижный



фонд больших масс изотопически тяжелой углекислоты. Последнее возможно как результат широкого развития процессов метаморфизма.

Естественно было сопоставить характер изменения изотопного состава углерода докембрийских карбонатов с историей тектонических движений в докембрии. Это сделано на рис. 7. Датирование основных этапов тектогенеза принято по [19]. Обнаружилось, что увеличение концентрации тяжелого изотопа в карбонатах отвечает времени резкой активизации тектонической деятельности. Интересно, что отмеченные выше два периода максимальной концентрации изотопа  $C^{13}$  в карбонатах совпадают по времени с двумя наиболее мощно проявившимися этапами метаморфизма и гранитизации в истории Земли — Родезийским ( $\delta C^{13}_{\text{карб}} = +0,90\%$ ) и Беломорским ( $\delta C^{13}_{\text{карб}} = +0,80\%$ ).

В промежутках между пиками тектонической активности содержание изотопа  $C^{13}$  в карбонатах постепенно уменьшается, достигая минимума в периоды, непосредственно предшествующие очередному этапу магматизма. Происходит как бы релаксация состава обменного фонда. Это, очевидно, связано с тем, что в периоды интенсивного магматизма из резервуара извлекался преимущественно тяжелый изотоп углерода, т. е. уходящий в осадок суммарный карбонатный и органический углерод был изотопически тяжелее углерода обменного фонда. В фанерозое, как мы отмечали, подобное различие практически отсутствует. Это говорит о том, что, хотя органический цикл и существовал в докембрии, соотношение органического и карбонатного углерода было более заметно сминуто в пользу последнего, чем в фанерозое.

В результате при значительных масштабах процесса осадконакопления, т. е. при отложении такого объема осадков, содержание углерода в которых соизмеримо или превышает содержание углерода в обменном фонде, произойдет обогащение последнего легким изотопом, что в свою очередь приведет к обогащению легким изотопом атмосферной углекислоты и карбонатов.

Напротив, интенсивное развитие процессов метаморфизма повлечет за собой выделение в атмосферу больших масс изотопически тяжелой возрожденной углекислоты. Это в конечном счете приведет к обогащению обменного фонда в эпохи метаморфизма тяжелым изотопом углерода. Расчет показывает, что для того чтобы возникло наблюдаемое обогащение карбонатов изотопом  $C^{13}$  (до  $\delta C^{13} = +0,8—+0,9\%$ ), значительная часть ранее осажденного карбонатного углерода должна быть возвращена в обменный фонд, т. е. речь идет об уничтожении в эпохи магматизма существенных масс карбонатных отложений, что, по-видимому, составляло одну из важных сторон процесса гранитизации.

Таким образом, периодические изменения изотопного состава докембрийских карбонатов находятся в тесной связи с циклами тектогенеза в докембрии.

В фанерозе также наблюдается связь вариаций изотопного состава карбонатов с историей тектонических движений. Однако в отличие от докембрия активным фазам герцинского и альпийского тектонических циклов отвечает не тяжелый, а легкий углерод карбонатов. Это, как мы стремились показать, следствие того, что в фанерозое роль фактора, преимущественно контролировавшего изотопный состав углерода карбонатов, переходит к углекислоте, образующейся в результате окисления органического вещества. Увеличение интенсивности поступления изотопически легкой биогенной  $CO_2$  с суши в бассейны седиментации в периоды активизации тектонических движений обуславливает формирование в эти периоды отложений, характеризующихся повышенной концентрацией легкого изотопа. В докембрии этот фактор не мог иметь существенного значения ввиду более восстановительного характера атмосферы и отсутствия растений на суше.

Таким образом, геохронологические изменения изотопного состава углерода карбонатов как в фанерозое, так и в докембрии обнаруживают связь с историей тектонических движений, но факторы, посредством которых преимущественно осуществляется эта связь, различны. В фанерозое — это интенсивность поступления в бассейны седиментации биогенной углекислоты, в докембрии — интенсивность процессов метаморфизма.

## ОРГАНИЧЕСКИЙ УГЛЕРОД

Перейдем теперь к рассмотрению изменения во времени изотопного состава углерода органического вещества осадков и их метаморфических аналогов. Изучение его производилось отдельно — для фракции, растворимой в органических растворителях, т. е. битумной его части, и для остаточной фракции — нерастворимого органического вещества. Исследовался только рассеянный углерод пород.

Таблица 5

Изотопный состав углерода органического вещества и хлороформенного битумоида (ХБ) из осадочных пород различного геологического возраста на территории Русской платформы

Геологический возраст	Число образцов	$\delta C_{орг}^{13}$ , %	
		$C_{орг}$	ХБ
Четвертичный	118	-2,81	—
Палеогеновый	171	-2,59	-2,88
Юрский	734	-2,61	-2,88
Пермский	386	-2,60	-2,94
Каменноугольный	272	-2,43	-2,77
Девонский	1186	-2,85	-2,83
Ордовикский	187	-2,97	-2,98
Позднепротерозойский (вендский)	1211	-2,89	-2,89
Среднее	4265	-2,72	-2,88

Концентрированные формы углерода в породах, особенно графиты, как это было недавно показано [20], могут нести следы специфических изотопных эффектов. Поэтому результаты анализа изотопного состава графитов, шунгитов и тому подобных образований опасно использовать в качестве величин, характеризующих органическое

вещество вмещающих отложений. По этой же причине, привлекая к обсуждению результаты других исследователей, мы принимаем во внимание главным образом те изотопные данные, которые были получены для рассеянного углерода.

Результаты изотопного анализа представлены в табл. 5 и графически (рис. 8). Наблюдаются следующие закономерности.

1. Углерод битумоида, взятого в среднем по всему геологическому разрезу, обогащен изотопом  $C^{12}$  относительно углерода органического вещества.

2. При изменении изотопного состава углерода органического вещества, как правило, имеет место синхронное направленное в ту же сторону изменение изотопного состава углерода хлороформенного битумоида.

3. Изменение изотопного состава  $C_{орг}$  и ХБ по разрезу не носит направленного характера, и, следовательно, наблюдаемые вариации  $\delta C^{13}$  с геологическим возрастом не контролируются степенью метаморфизма или какими-либо иными факторами, влияние которых пропорционально абсолютному геологическому времени.

4. В характере изменения изотопного состава  $C_{орг}$  и ХБ по разрезу имеются следующие особенности.

Начиная с верхнего протерозоя вплоть до каменноугольного периода, изотопный состав углерода органического вещества и битумоидов одинаков и отвечает повышенному содержанию изотопа.

В карбоне происходит резкое обогащение углерода органического вещества изотопом  $C^{13}$ . Одновременно, но в меньшей степени, происходит обогащение тяжелым изотопом хлороформенного битумоида. При этом между  $\delta C^{13}(C_{орг})$  и  $\delta C^{13}(ХБ)$  появляется различие приблизительно в

0,3%, которое с этого момента сохраняется во всех последующих геологических периодах.

Время, для которого обнаружен значительный скачок в изменении среднего изотопного состава органического вещества осадков Русской платформы, отвечает этапу, знаменательному в истории развития органической жизни и истории углерода. Как известно, он характеризуется резким взрывом — скачком в развитии биомассы и широким развитием

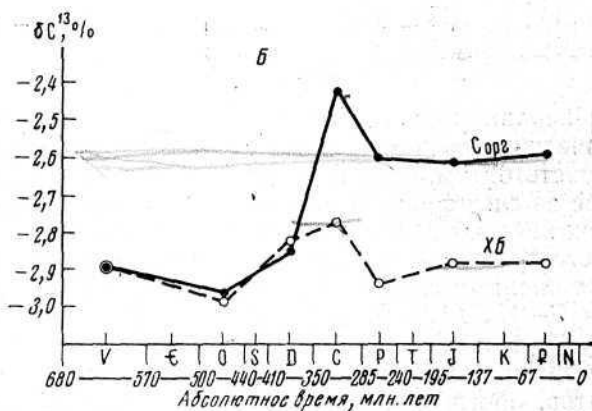
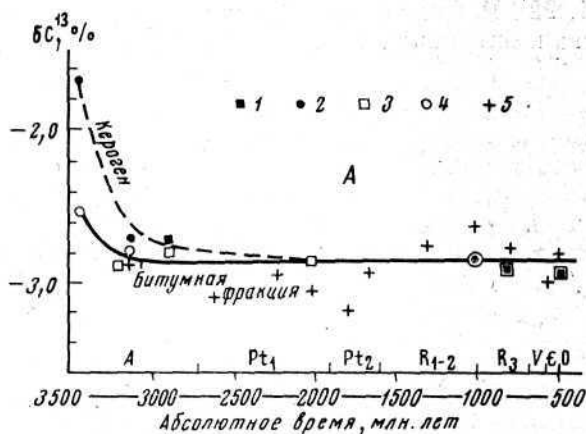


Рис. 8. Изотопный состав углерода остаточного органического вещества (керогена) и битумной фракции (ХБ) в метасадочных породах докембрия (А) и в фанерозойских осадочных породах (глинах) Русской платформы (Б)

1 — кероген (остаточн. Сорг), настоящая работа; 2 — кероген по [18, 27]; 3 — битумная фракция — настоящая работа; 4 — то же по [18, 27]; 5 — общее Сорг — средние по данным [27]

растительности на континентах. Этому способствовала общая гумидизация климата.

Общее обогащение тяжелым изотопом как Сорг, так и битумоидного углерода в карбоне может быть обусловлено рядом причин. Например, увеличением концентрации изотопа С<sup>13</sup> в этот период во всем обменном фонде за счет поступления в бассейн седиментации изотопно-тяжелой углекислоты. Возможно, также, что резкое увеличение массы органического вещества привело к нарушению баланса изотопов углерода, в связи с чем количество легкого изотопа в резервуарах углерода несколько снизилось. В этой связи можно указать на зависимость, которая наме-

чается между  $\delta C_{орг, в-ва}^{13}$  и  $\delta C_{карб}^{13}$  (рис. 9) на основании анализов материала, отобранного в разных регионах. Не противоречит этому и связь изотопного состава органического вещества с объемами карбонатов на Русской платформе и материках.

Пожалуй самое интересное то, что, начиная с карбона, появляется отсутствовавшее до того различие в изотопном составе  $C_{орг}$  и битумоида.

Можно попытаться объяснить этот факт, исходя из представлений внутримолекулярной изотопической неоднородности биоорганических соединений [21, 22]. Различие в изотопном составе остаточного органического вещества и битумоида следует рассматривать при таком подходе

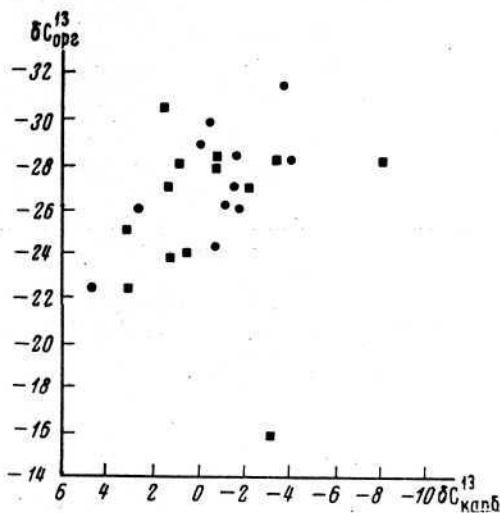


Рис. 9. Соотношение изотопного состава углерода карбонатов и органического вещества в метасадочных и осадочных породах

кружки — данные настоящей работы; квадраты — по литературным данным [10, 11, 17, 18, 27 и др.]

как результат неравномерного распределения изотопов углерода в составе биохимических компонентов органического вещества. Относительная обогащенность битумоидов изотопом  $C^{12}$  свидетельствует о том, что они образуются за счет фракций и структурных групп органического вещества, углерод которых обогащен легким изотопом уже в составе самого органического вещества. Это фракции, характеризующиеся низкими изотопическими числами связей. Наименьшее изотопическое число связи отвечает связи  $C-N$  ( $L_{C-N}=0,0285$ ). Поэтому относительно изотопически легкими будут богатые водородом фракции.

Остаточное органическое вещество формируется преимущественно за счет компонентов, обогащенных при жизни организма гетероатомами:  $O, N, S$ . Соответствующие изотопические числа связей отличаются высокими значениями. Связь  $C-O$ , например, характеризуется числом  $L_{C-O}=0,055$ . Поэтому углерод, образующий связь с кислородом, изотопически тяжелый. Этим обусловлена, в частности, обогащенность изотопом  $C^{13}$  углерода карбоксильных, альдегидных функциональных групп, а также соединений, содержащих значительное число  $C-O$ -связей, например, углеводов.

Таким образом, внутримолекулярная дифференциация изотопов в общем случае приводит к тому, что фракция, определяемая как  $C_{орг}$ , обогащена тяжелым изотопом углерода относительно битумоида. Но если исходное органическое вещество имеет в целом восстановленный характер (сапропелевого типа), то его углефицированный остаток и битумоидная фракция формируются за счет приблизительно одинаковых компонентов. Поэтому разница в изотопном составе  $C_{орг}$  и ХБ должна быть не велика.

В этой связи отсутствие заметного различия в изотопном составе  $C_{орг}$  и битумоида в докембрии и раннем палеозое, возможно, объясняется развитием в это время преимущественно восстановленных форм органи-



ческого вещества. Каменноугольное же время оказалось рубежом, на котором произошло резкое смещение преобладающих форм органического вещества от восстановленного (сапропелевого) к окисленному (гумусовому) типу.

Существующие представления об эволюции окислительно-восстановительного режима в течение геологического времени и об истории развития биосферы [23—26] согласуются с подобной интерпретацией изотопных данных, основанной на идее внутримолекулярной изотопической неоднородности биоорганических соединений.

Может показаться странным отсутствие подобия в кривых изменения со временем изотопного состава углерода органического вещества и карбонатов. Вариации  $\delta C^{13}$  карбонатов в докембрии обусловлены изменением изотопного состава углеродного резервуара, и логично полагать, что эти изменения отразятся и на изотопном составе органического вещества. Однако следует иметь в виду, что в отличие от карбонатного углерода органический углерод, который мы находим в породах, представляет собой лишь небольшую часть первоначально погребенного материала. Сохранившаяся часть отнюдь не тождественна по изотопному составу исходному веществу. Химические превращения органического вещества в породах почти полностью нивелируют и затушевывают различия, отображающие геохронологические вариации изотопного состава углерода биосферы. Поэтому трудно ожидать детального подобия в характере кривых, описывающих изменение изотопного состава карбонатного и органического углерода. Но статистически связь величин  $\delta C^{13}_{\text{нарг}}$  и  $\delta C^{13}_{\text{орг}}$  проявляется, как это видно из рис. 9.

На этом рисунке помимо наших и некоторых других литературных данных представлены результаты изотопного состава углерода растворимой и нерастворимой фракции органического вещества из древнейших пород Свазилендской серии, а также некоторых более молодых образований, опубликованные Д. З. Ослер и др. [27].

Величины  $\delta C^{13}$  углерода обеих фракций докембрийского органического вещества близки и согласуются с результатами наших определений для образцов из шитов и осадочного чехла Русской платформы древнее каменноугольного возраста.

Наиболее древнее органическое вещество относится к породам, геологический возраст которых оценивается  $>3,5$ -млрд. лет. Оно оказалось необычным изотопного состава ( $\delta C^{13}$  от  $-1,47$  до  $-1,95\%$ ). Ослер с соавторами [27] отмечают, что по изотопному составу, характеризующемуся относительно высоким содержанием изотопа  $C^{13}$ , оно приближается к веществу углистых хондритов и, возможно, представляет реликт первичного органического вещества на Земле. Эти данные представляют несомненный интерес. Следует, однако, иметь в виду, что обедненное легким изотопом органическое вещество встречается в породах и более молодого возраста. Например, при исследовании  $C_{\text{орг}}$  из девонских отложений Пермского Приуралья, характеризовавшегося изотопным составом преимущественно в пределах от  $\delta C^{13} = -2,3$  до  $-2,7\%$ , были встречены образцы с изотопным составом  $\delta C^{13} = -1,9\%$  [22]. Возможность появления образцов с аномальным изотопным составом обусловлена упомянутой выше внутримолекулярной изотопической неоднородностью биоорганических соединений. Углерод в составе различных структурных групп и компонентов имеет неодинаковый изотопный состав, например, белки, углеводы обогащены изотопом  $C^{13}$ , а радикалы жирных кислот, ароматические ядра — легким изотопом. Обычный путь превращения органического вещества в недрах приводит к увеличению содержания в  $C_{\text{орг}}$  легкого изотопа. Это объясняется преимущественным элиминированием в ходе диагенеза легко гидролизуемых и в то же время изотопически тяжелых белковоуглеводных компонентов. Но возможны исключения. Если эти компоненты в силу тех или иных условий пре-

дохраняются от разрушений и гумифицируются, они могут послужить примером изотопически тяжелого органического вещества в горных породах.

Следует остановиться также на аналогиях, которые проводятся между веществом углисто-хондритового типа и органическим веществом, отвечающим ранним этапам эволюции биосферы. Одним из авторов настоящей работы было выдвинуто предположение [6, 10] о том, что вещество углисто-хондритового типа играло ведущую роль в формировании верхних оболочек Земли, в частности, предполагалось, что большинство летучих, включая воду и соединения углерода, образовалось за счет первичного вещества, аналогично веществу углистых хондритов. Логическое продолжение этой концепции — предположение о том, что первичными соединениями, явившимися исходными для биосинтеза, были готовые абиогенные органические соединения того типа, который характерен для углистых хондритов. При любом подходе к вопросу о происхождении жизни, очевидно, необходимо постулировать обилие соединений углерода в первичном бассейне как непереносимое условие зарождения жизни. Это требование удовлетворяется, если принять, что покровное вещество первичной Земли имело состав, характерный для углистых хондритов. Но совершенно очевидно, что как только эти органические соединения включались в биосинтез и приобрели способность живого к обмену веществ, уже не первоначальный их изотопный состав, а изотопный состав внешнего источника углерода ( $\text{CO}_2$  для автотрофов) плюс механизм фракционирования изотопов в процессе биосинтеза становится определяющими для изотопного состава живого вещества. По этому никакие прямые аналогии между изотопным составом ископаемого биогенного органического вещества и органического вещества углистых хондритов не могут иметь силу аргумента в пользу их генетической связи. Равно как и различие в их изотопном составе не может служить основанием для отрицания такой генетической связи.

#### ВЫВОДЫ

1. Изменение изотопного состава карбонатов в течение фанерозоя обнаруживает отчетливую связь с эволюцией фациальных обстановок на земной поверхности.
2. В докембрии геохронологические вариации  $\delta\text{C}^{13}$  карбонатов имеют периодический характер, и эта периодичность связана с тектоно-магматическими циклами в докембрии. Установлены по крайней мере два периода максимального обогащения карбонатов тяжелым изотопом углерода, которым отвечают два наиболее мощно проявившихся в истории Земли этапа магматизма и гранитизации (родезийский и беломорский).
3. Направленные во времени изменения изотопного состава углерода карбонатов выражены слабо. Однако наиболее древние (архейские) карбонаты в среднем несколько обогащены легким изотопом углерода.
4. Изотопный состав органического углерода остается практически постоянным в течение докембрия и раннего палеозоя, а имеющиеся изменения не носят направленного характера и, следовательно, не контролируются факторами, влияние которых пропорционально абсолютному времени. В карбоне происходит резкое обогащение органического углерода тяжелым изотопом и возникает изотопическое смещение между органическим веществом и его битумоидной фракцией, сохранившееся во все последующие периоды.

Установленные закономерности изменения изотопного состава углерода в ходе геологического времени дают основание полагать, что, во-первых, в цикле докембрийского углерода большую роль играла возрожденная метаморфизмом углекислота, периодическое возвращение которой в обменный фонд приводило к обогащению осаждавшихся в тектонически активные периоды карбонатов тяжелым изотопом углерода.

Во-вторых, еще в раннем докембрии органический углерод играл определенную роль в общем балансе осадочного углерода. Однако уже на границе архея и протерозоя произошли изменения в пропорциях карбонатного и органического углерода осадочных пород в пользу последнего. В-третьих, органическое вещество длительное время (до карбона) имело, по-видимому, преимущественно сапропелевый характер, а начиная по крайней мере с карбона преимущественно гумусовый. В-четвертых, выход растений на сушу привел к сносу в бассейны седиментации значительных масс изотопически легкого окисленного органического вещества, в связи с чем роль фактора, преимущественно контролирующего изотопный состав карбонатов, перешла в фанерозое к биогенной углекислоте. В-пятых, в течение обозримого геологического времени изотопный состав суммарного углерода, поступающего из мантии, не изменялся.

И наконец, факторы, действовавшие в фанерозое, вероятно, играли роль и в докембрии, и наоборот. Однако относительная их роль значительно менялась со временем и в этом, на наш взгляд, проявился эволюционный характер развития поверхностных оболочек Земли.

Поступила в редакцию  
28 августа 1974 г.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Ронов А. Б., Мигдисов А. А., Хаин В. Е.* О достоверности количественных методов в литологии и геохимии — Литол. и полезн. ископ., № 1, 1972.
2. *Галимов Э. М., Прехоров В. С., Кузнецова Н. Г.* О составе древней атмосферы по изотопному составу углерода карбонатов.— Геохимия, № 9, 1969.
3. *Галимов Э. М., Ронов А. Б., Мигдисов А. А., Ермишкина А. И.* Изменение во времени изотопного состава углерода карбонатов и органического вещества, рассеянного в осадочных породах. Тезисы IV Всес. симпоз. по геохимии стабильных изотопов. М., 1972.
4. *Галимов Э. М., Мигдисов А. А., Ронов А. Б.* Факторы, контролировавшие изотопный состав углерода в докембрии и фанерозое.— В сб.: Литология и осадочная геология докембрия. «Наука», М., 1973.
5. *Keith M. L., Parker R. H.* Local variation of  $C^{13}$  and  $O^{18}$  content of mollusk shells and the relatively marine environments.— Marine Geol., v. 3, № 1—2, 1965.
6. *Галимов Э. М.* Геохимия стабильных изотопов углерода. «Недра», М., 1968.
7. *Garrels R. M., Mackenzie F. T.* Evolution of sedimentary rocks. Norton and Co, N.— Y., 397 p., 1971.
8. *Ронов А. Б., Ярошевский А. А.* Химическое строение земной коры.— Геохимия, № 11, 1967.
9. *Вассоевич Н. Б., Корнилова Н. Н., Чернышов В. В.* О содержании углеродистого вещества в континентальном секторе осадочной оболочки Земли.— Вестн. Моск. ун-та, серия IV, Геология, № 1, 1973.
10. *Галимов Э. М.* Об эволюции углерода Земли.— Геохимия, № 5, 1967.
11. *Keith M. L., Weber J. N.* Carbon and oxygen isotopic composition of selected limestones and fossils.— Geochim. et cosmochim. acta, v. 27, № 17, 1964.
12. *Degens E. F., Epstein S.* Oxygen and carbon isotope ratios in coexisting calcites and dolomites from recent and ancient sediments.— Geochim. et cosmochim. acta, v. 28, № 1, 1964.
13. *Pilot J., Rosler H., Muller P.* Zur geochemischen Entwicklung des Meerwasser und mariner Sedimente im Phanerozoicum mittels Untersuchungen von S-, O- und C-isotopen.— Neue Bergbau, 2 Jg., H. 3, 1972.
14. *Пилог Я., Реслер Х., Мюллер П.* Геохимическая эволюция морской воды и морских осадков в фанерозое.— В кн.: I Междунар. геохим. конгресс, т. IV, осадочные процессы, кн. I. «Наука», М., 1973.
15. *Ронов А. Б., Мигдисов А. А., Барская Н. В.* Закономерности развития осадочных пород и палеографических условий седиментации на Русской платформе.— Литол. и полезн. ископ., № 6, 1969.
16. *Ронов А. Б.* История осадконакопления и колебательных движений Европейской части СССР.— Тр. Геофиз. ин-та АН СССР, № 3, (130), 1949.
17. *Perry E. S., Tan F. S.* Significance of oxygen and carbon isotope variations in early Precambrian cherts and carbonate rocks of Southern Africa.— Geol. Soc. Amer. Bull., v. 83, 1972.
18. *Брукс Дж., Шоу Дж.* Геохимия спорополенина.— В кн.: I Междунар. геохим. конгресс, т. IV, осадочные процессы, кн. 2. «Наука», М., 1973.

19. *Тугаринов А. И., Вейткевич Г. В.* Докембрийская геохронология материков. «Недра», М., 1970.
20. *Галимов Э. М., Прохоров В. С., Федосеев Д. В., Варнин В. П.* Гетерогенные изотопные эффекты по углероду при синтезе алмаза и графита из газа.— *Геохимия*, № 3, 1973.
21. *Галимов Э. М.* Метод изотопических чисел связей. Применение в биохимии и геохимии. Тезисы докл. IV Всес. симпоз. по геохимии стабильных изотопов, М., 1972.
22. *Галимов Э. М.* Изотопы углерода в нефтегазовой геологии. «Недра», М., 1973.
23. *Holland H. D.* On the chemical evolution of terrestrial and cytherean atmospheres.— In: «The origin and evolution of atmospheres and oceans». J. Wiley & Sons, N. Y., 1964.
24. *Berkner L. V., Marshall L. C.* The history of growth of oxygen in the Earth's atmosphere.— In: «The origin and evolution of atmospheres and oceans». J. Wiley & Sons, N. Y., 1964.
25. *Rutten M. G.* Sedimentary ores of the Early and Middle Precambrian and the history of atmospheric oxygen.— In: Sedimentary ores, ancient and modern (revised) Univ. Lancaster, 1969.
26. *Ронов А. Б., Мигдисов А. А., Ярошевский А. А.* К геологической истории внешних оболочек Земли.— В сб.: Очерки современной геохимии и аналитической химии. «Наука», М., 1972.
27. *Ochler D. Z., Schopf J. W., Kvenvolden K. A.* Carbon isotopic studies of organic matter in Precambrian rocks.— *Science*, v. 175, 1972.

---

VARIATIONS OF THE ISOTOPIC COMPOSITION OF CARBONATE  
AND ORGANIC CARBON OF SEDIMENTARY ROCKS IN THE HISTORY  
OF THE EARTH

E. M. GALIMOV, A. A. MIGDISOV, A. B. RONOV

*V. I. Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry,  
USSR Academy of Sciences, Moscow*

Variations of the average isotopic composition of carbon of carbonate rocks in the course of Earth's history are characterized by a regular periodic  $\delta C^{13}$  change connected with tectonic cyclic recurrence. In the Phanerozoic these fluctuations are regulated by the different intensity of the oxidized organic matter evacuated from erosion area and are connected with the evolution of the facial conditions on the Earth surface. During the Precambrian the periodicity of change of  $\delta C^{13}$  of carbonates is apparently defined by the cyclic recurrence into the exchange stock of carbon regenerated by carbon dioxide metamorphism. Organic carbon played a definite role in the carbon balance already in the Early Precambrian, but its correlation with the carbonate form changed in the course of time. From the Carboniferous period a strong enrichment in  $C^{13}$  is noted for the  $C_{org}$  isotopic composition; in this connection an isotopic shift between the residual organic matter and its bituminous fraction arises.

---