

УДК 550.42:546.11.027\*13

А.Ю. Юрченко<sup>1</sup>, В.Н. Блинова<sup>2</sup>

## РАСПРЕДЕЛЕНИЕ СТАБИЛЬНЫХ ИЗОТОПОВ УГЛЕРОДА И КИСЛОРОДА В КАРБОНАТАХ ИЗ ОСАДКОВ ЦЕНТРАЛЬНОЙ ЧАСТИ БАРЕНЦЕВА МОРЯ

Обсуждаются результаты анализа распределения стабильных изотопов углерода и кислорода в карбонатных остатках фауны и трубочках диагенетического генезиса, отобранных в ходе 18-го рейса «Плавучего Университета» из осадков на ряде структур в центральной части Баренцева моря. По полученным изотопным данным выделяются три генетические группы карбонатов. Первая группа включает карбонаты, образовавшиеся с участием бикарбонат-иона только из окружающей морской воды; вторая группа — карбонаты со смешанным источником углерода, формировавшиеся в диагенезе; третья группа представлена изотопно-легкими метан-производными карбонатами, образовавшимися в результате процесса анаэробного окисления метана (АОМ).

*Ключевые слова:* карбонаты, изотопия, анаэробное окисление метана, газопроявления, Баренцево море.

Carbonate macrofaunal remains and diagenetic tubes collected from a number of structures in the Central Barents Sea area during 18th TTR (Training-Through-Research) cruise were subdivided into three groups according to results of stable carbon and oxygen isotopic analysis. First group includes carbonates formed with use of bicarbonate only from surrounding sea waters. Carbonates of the second group were formed during diagenesis with use of mixed source of bicarbonate. The fourth group includes methane-derived carbonates, formed as a result of anaerobic oxidation of methane (АОМ).

*Key words:* carbonates, isotopy, anaerobic oxidation of methane, hydrocarbon gases escape, Barents Sea.

**Введение.** В ходе 18-го рейса «Плавучего Университета» (программа ТТР) были отобраны разные по морфологии карбонаты из осадков на ряде структур в центральной части Баренцева моря, относящихся к бассейнам Нордкапп и Тиддли (рис. 1). Осадки отбирали гравитационными трубками и драгированием.

Цель работы — определение происхождения карбонатов и условий окружающей среды во время их формирования. Одной из задач был поиск газопроявлений и вторичных карбонатов, образовавшихся в результате микробиальной переработки углеводов. Присутствие таких карбонатов указывало бы на повышенную концентрацию углеводородных газов в осадке или на места активной флюидоразгрузки.

Основной геохимический метод — анализ распределения стабильных изотопов углерода и кислорода в исследуемых карбонатах.

Карбонатные образцы включали: 1) остатки скелетов организмов (ракушки, трубки червей, мшанки), всего 10 образцов, отобранных во время драгирования северного склона Северного диапира, а также с Центрального и Южного поднятий свода Федьинского; 2) две карбонатные трубочки, поднятые из осадков над Северо-Кильдинским газовым месторождением; 3) карбонатная трубочка, отобранная из осадков с вершины Северного диапира.

**Основные типы карбонатов и методика их исследования.** По классификации Швецова (1958) выделяются следующие генетические группы карбонатов: 1) известняки, сохранившие первоначальный состав, что позволяет разделить их на органогенные и преимущественно хемогенные; 2) известняки — продукты значительного изменения первичного материала [Вассоевич и др., 1983; Страхов, 1960].

Анализ распределения стабильных изотопов углерода и кислорода — важный метод для определения природы и условий образования карбонатного материала. Изотопный состав углерода указывает на источник бикарбонат-иона, тогда как изотопный состав кислорода тесно связан с температурными условиями и изотопными характеристиками воды, участвующей в формировании карбонатных минералов [Krajewski et al., 2001].

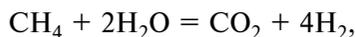
Особый интерес представляют карбонаты, образующиеся в результате анаэробного окисления метана (АОМ) в районах активной флюидоразгрузки. Карбонаты, возникшие в результате АОМ, характеризуются значительным облегчением изотопного состава углерода, так как для их формирования используется изотопно легкий бикарбонат-ион метаболитического происхождения [Alperin, Reeburgh, 1984]. Формирование таких изотопно-легких карбонатов

<sup>1</sup> Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, геологический факультет, кафедра геологии и геохимии горючих ископаемых, аспирантка; *e-mail:* annette1988@inbox.ru

<sup>2</sup> Учебно-научный центр МГУ-ЮНЕСКО по морской геологии и геофизике, Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, геологический факультет; *e-mail:* v\_blinova@rosneft.ru

указывает на повышенную концентрацию углеводородных (УВ) газов в осадках или на сиповую активность в прошлом.

В АОМ участвуют две группы микроорганизмов — археи и сульфатредуцирующие бактерии. Первые окисляют метан, вторые восстанавливают сульфат, используя при этом водород, образовавшийся в результате первой реакции:



Ион  $\text{HS}^-$ , образующийся в результате сульфатредукции, частично осаждается в виде пирита [Hinrichs, Boetius, 2002].

Изотопный анализ проводился на комплексе оборудования для анализа стабильных изотопов легких элементов «Delta V Advantage». Высушенные и измельченные образцы подвергались обработке 10,5%-й

полифосфорной кислотой на линии пробоподготовки «Gas Bench II», подключенной непосредственно к масс-спектрометру. Анализировался состав стабильных изотопов углерода ( $\delta^{13}\text{C}$ ) и кислорода ( $\delta^{18}\text{O}$ ) углекислого газа, выделившегося в результате реакции карбонатов с кислотой. Точность измерений контролировалась по международному стандарту NBS-19. Изотопные значения указаны относительно VPDB.

#### Результаты исследований и их обсуждение.

Остатки скелетов организмов отобраны в районе Центрального (2 ракушки) и Южного (2 ракушки и мшанки) поднятий свода Федьинского, 5 образцов подняты во время драгирования северного склона Северного диапира (рис. 2, А). Образцы характеризуются изотопными значениями, близкими к нулю,  $\delta^{13}\text{C}$  изменяется от  $-2,5$  до  $+2,2\text{‰}$  VPDB, среднее значение  $+0,9\text{‰}$  VPDB. Изотопный состав углерода варьирует от  $+3,8$  до  $6,0\text{‰}$  VPDB, среднее значение  $+5,0\text{‰}$  VPDB (таблица).

Две карбонатные трубочки из осадков над

Северо-Кильдинским газовым месторождением (рис. 2, Б) характеризуются относительно облегченным изотопным составом углерода. Для трубочки со станции AR-36G значения  $\delta^{13}\text{C}$  и  $\delta^{18}\text{O}$  составляют  $-11,2$  и  $-4,0\text{‰}$  VPDB соответственно, со станции AR-30G они равны:  $\delta^{13}\text{C}$   $-9,2\text{‰}$  и  $\delta^{18}\text{O}$   $-5,6\text{‰}$  VPDB (таблица).

Карбонатная трубочка, отобранная из глинистых осадков на станции AR-07G с глубины 35 см, имеет длину 5,4 см, диаметр 2,6 см, обладает ярко выраженной концентрической структурой. Образец изучен в шлифе, он представлен микроструктурным карбонатом с органогенными остатками, трещины заполнены лучше раскристаллизованным карбонатным материалом. Образец характеризуется значительно облегченным изотопным составом углерода, достигающим  $-33\text{‰}$  VPDB в центральной части и утяжеляющимся к краевым частям образца до  $-6,6\text{‰}$  VPDB (таблица). Изотопный состав определяли вдоль четырех линий (6 точек вдоль каждой линии) от центра к периферии. Тренд утяжеледения изотопного состава углерода хорошо прослеживается по линиям (рис. 3).

По результатам карбонатометрии содержание карбонатного материала достигает 65,2%, кальцит преобладает. Содержание доломита

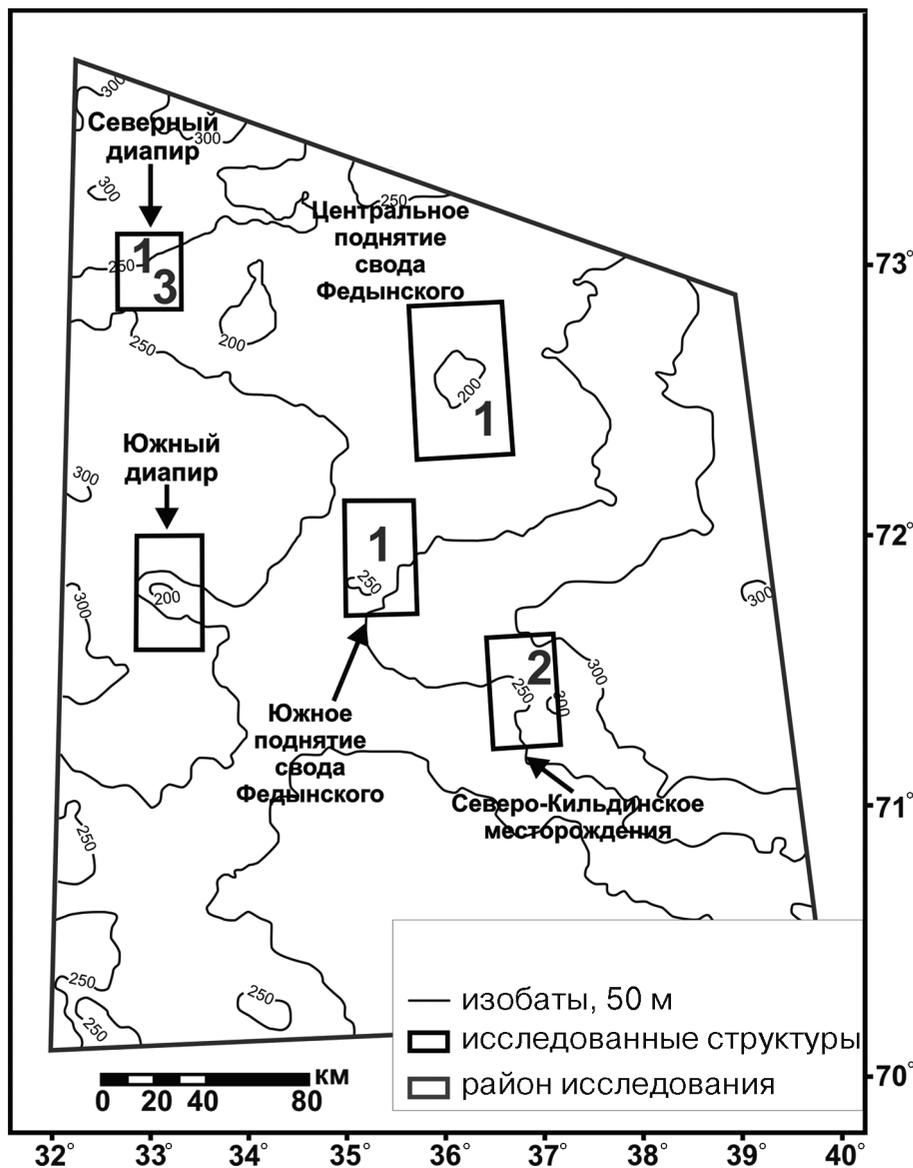


Рис. 1. Район исследования с указанием структур, где отобраны карбонаты

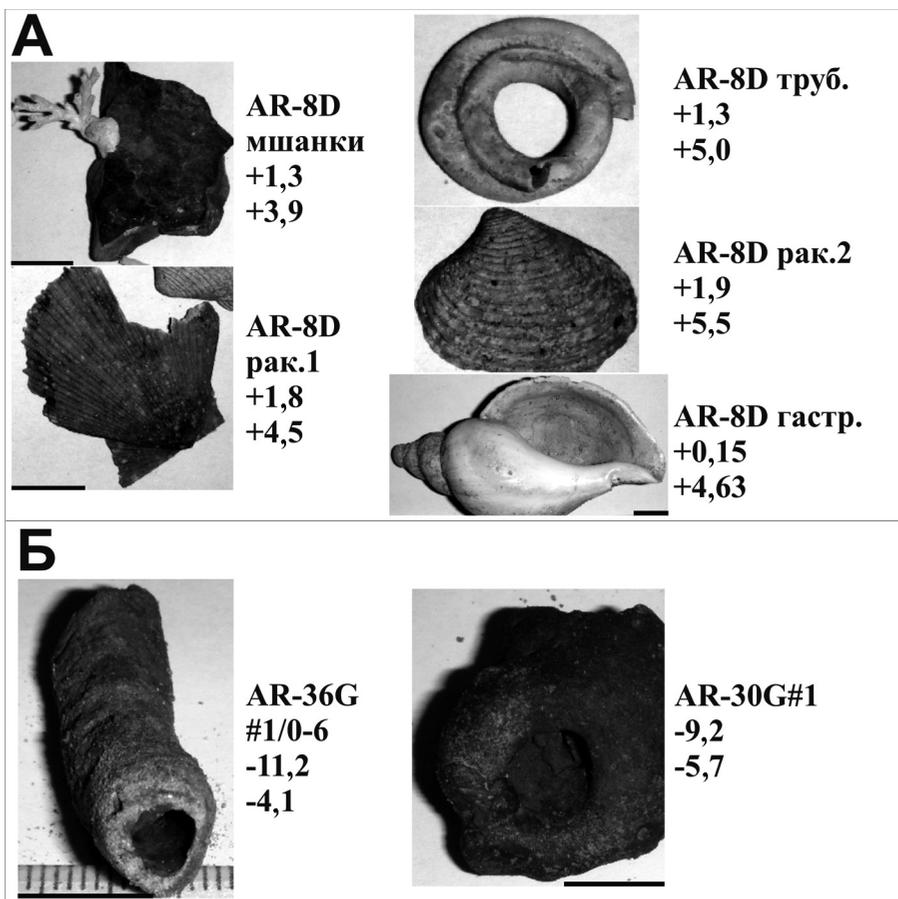


Рис. 2. Фото образцов: А — остатки скелетов организмов; Б — трубочки из осадков Северо-Кильдинского газового месторождения. Указаны значения изотопного состава углерода (верхняя цифра) и кислорода (нижняя цифра) в ‰ VPDB

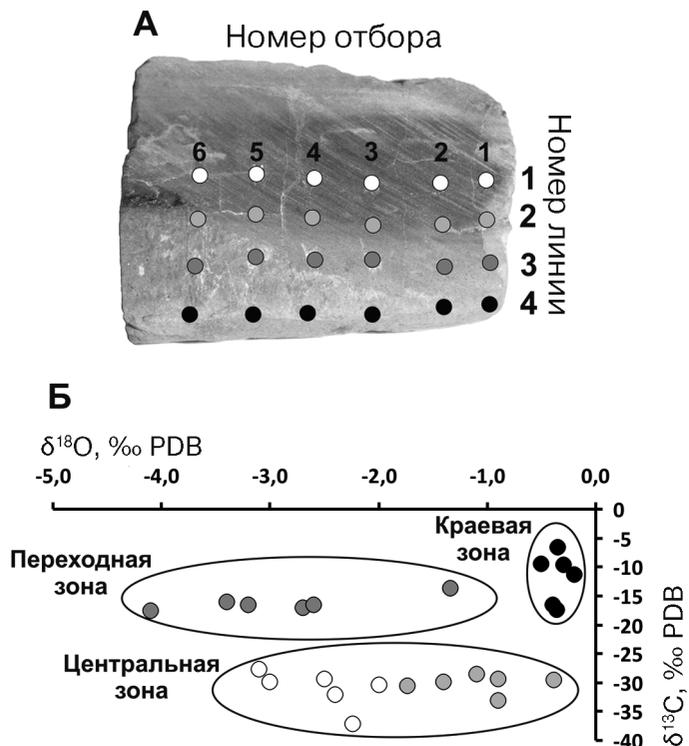


Рис. 3. Образец AR07G#1/35 см: А — фото образца с указанием точек отбора проб для изотопного анализа; Б — распределение  $\delta^{13}\text{C}$  и  $\delta^{18}\text{O}$  вдоль линий отбора проб

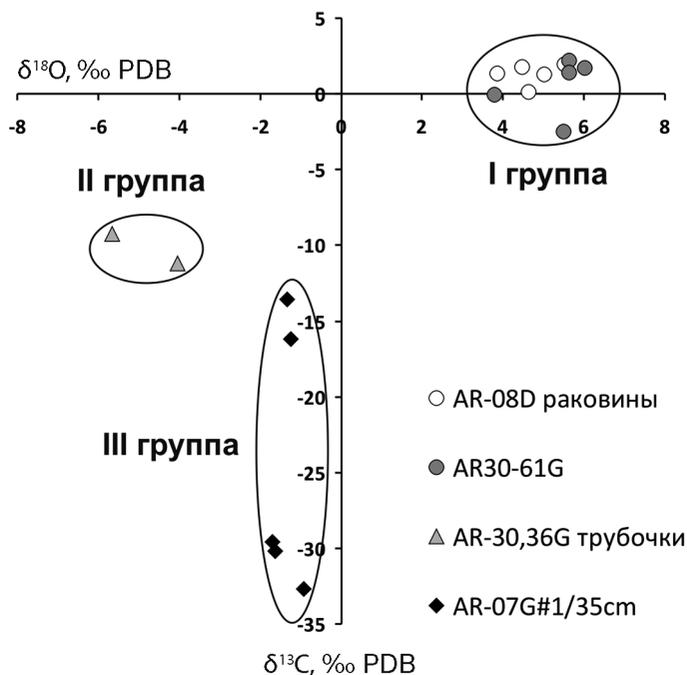


Рис. 4. Распределение стабильных изотопов углерода и кислорода в исследованных образцах карбонатов

увеличивается незначительно от центральной к краевой части образца от 0,2 до 6,1%.

Образец изучен с использованием сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) «Jeol JSM-6480LV». На изображениях СЭМ хорошо видны органогенные остатки, а также распределение агрегатов пирита, характеризующихся белым цветом, и их скопление в центральной части трубочки. Микротомографические исследования показали большую плотность материала в центральной части образца по сравнению с краевыми.

По распределению стабильных изотопов углерода и кислорода исследованные карбонаты можно разделить на три группы (рис. 4). К первой группе относятся остатки внешних скелетов организмов с изотопными характеристиками, близкими к нулю. Такое распределение стабильных изотопов углерода и кислорода, близкое к изотопному составу современной морской воды, указывает на то, что формирование этих карбонатов происходило с использованием бикарбоната непосредственно из окружающей морской воды,  $\delta^{18}\text{O}$  отражает современные значения температуры воды.

Вторая группа включает карбонатные трубочки из осадков над Северо-Кильдинским газовым месторождением (рис. 2, Б). Облегчение изотопного состава углерода до  $-11,2\%$  VPDB указывает на смешанный источник бикарбоната, использованного для формирования карбонатов. Помимо бикарбоната из окружающей морской воды присутствовал изотопно более легкий, вероятно образовавшийся в диагенезе из органического вещества (ОВ). Облегчение  $\delta^{18}\text{O}$  до  $-5,6\%$  VPDB также подтверждает возникновение карбонатов в процессе диагенеза при более высокой температуре по сравнению с придонной.

Карбонатная трубочка, отнесенная к третьей группе (рис. 3) и характеризующаяся значительно облегченным изотопным составом углерода, образовалась в результате переработки УВ газов микроорганизмами. Такие легкие значения  $\delta^{13}\text{C}$  указывают на присутствие значительно облегченного бикарбоната, образующегося при протекании процесса анаэробного окисления метана (АОМ). Это подтверждается присутствием в исследованном образце пирита. Осаждение этого минерала, вероятно, связано с деятельностью сульфатредуцирующих бактерий. Некоторые вариации значений  $\delta^{18}\text{O}$  в разных частях образца указывают на изменение состава воды, из которой наследуется изотоп  $^{18}\text{O}$ .

**Заключение.** В ходе исследования проанализирован изотопный состав углерода и кислорода морфологически различающихся карбонатов, отобранных из осадков на разных структурах в центральной части Баренцева моря. По распределению стабильных изотопов карбонаты по происхождению разделяются на три группы. Исследованные породы образовывались на разных стадиях литогенеза и при отличающихся

#### Изотопный состав углерода и кислорода исследованных карбонатов

№ п/п	Образец	Глубина, м	$\delta^{13}\text{C}$ , ‰ VPDB	$\delta^{18}\text{O}$ , ‰ VPDB
Северный склон Северного соляного диапира				
1	AR-8D, мшанки	0	1,33	3,86
2	AR-8D, ракушка 1	0	1,78	4,48
3	AR-8D, трубка	0	1,3	5,01
4	AR-8D, ракушка 2	0	1,95	5,51
5	AR-8D, гастропода	0	0,15	4,63
Северо-Кильдинское месторождение				
6	AR-30G#1/	0	-9,23	-5,65
7	AR-36G#1/0-6	0	-11,19	-4,05
Центральное поднятие свода Федьинского				
8	AR-50G#1/19-25	20	1,43	5,64
9	AR-53G#3	0	2,19	5,64
Южное поднятие свода Федьинского				
10	AR-58G#1/6-7	6	1,71	6,03
11	AR-60G#1/10-13	12	-2,46	5,49
12	AR-61Gr	0	-0,07	3,8
Вершина Северного соляного диапира				
18	AR07 1/1	35	-29,31	-2,5
19	AR07 1/2	35	-29,91	-3
20	AR07 1/3	35	-27,71	-3,1
21	AR07 1/4	35	-32,01	-2,4
22	AR07 1/5	35	-37,17	-2,2
23	AR07 1/6	35	-30,31	-2
24	AR07 2/1	35	-30,61	-1,7
25	AR07 2/2	35	-29,31	-0,9
26	AR07 2/3	35	-33,01	-0,9
27	AR07 2/4	35	-28,51	-1,1
28	AR07 2/5	35	-29,91	-1,4
29	AR07 2/6	35	-29,51	-0,4
30	AR07 3/1	35	-13,6	-1,34
31	AR07 3/2	35	-17,01	-2,7
32	AR07 3/3	35	-16,51	-2,6
33	AR07 3/4	35	-16,61	-3,2
34	AR07 3/5	35	-16,01	-3,4
35	AR07 3/6	35	-17,61	-4,1
36	AR07 4/1	35	-17,41	-0,4
37	AR07 4/2	35	-16,51	-0,4
38	AR07 4/3	35	-11,3	-0,2
39	AR07 4/4	35	-9,41	-0,5
40	AR07 4/5	35	-6,61	-0,4
41	AR07 4/6	35	-9,61	-0,3

ся условиях окружающей среды с использованием нескольких источников бикарбонат-иона. Особый интерес представляют метанпроизводные карбонаты трубочки, отобранной из осадков с вершины Северного диапира. Ее образование было непосредственно

связано с выходами УВ газов на поверхность или с их повышенной концентрацией в осадках. На настоящий момент газовые аномалии в исследуемом районе

не обнаружены, но присутствие метанпроизводных карбонатов свидетельствует о газопроявлениях в прошлом.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

*Вассоевич Н.Б., Либрович В.Л., Логвиненко Н.В., Марченко В.И.* Справочник по литологии. М.: Недра, 1983. 509 с.

*Страхов Н.М.* Основы теории литогенеза. Т. 1. М.: Изд-во АН СССР, 1960. 212 с.

*Alperin M.J., Reeburgh W.S.* Geochemical observations supporting anaerobic methane oxidation // *Microbial Growth on C-1 Compounds*. Amer. Soc. Microbiol. 1984. P. 282–298.

*Hinrichs K.-U., Boetius A.* The anaerobic oxidation of methane: new insights in microbial ecology and biogeochemistry. 2002. P. 457–477.

*Krajewski K.P., Łącka B., Kuźniarski M.* et al. Diagenetic origin of carbonate in the Marhigda Bed (Jurassic) in Spitsbergen, Svalbard // *Polish Polar Res.* 2001. Vol. 22. P. 89–128.

Поступила в редакцию  
22.05.2012