

УДК 550.428

doi: 10.55959/MSU0579-9406-4-2023-63-4-49-62

ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ МИКРОБИАЛЬНЫХ КАРБОНАТОВ АБАЛАКСКОЙ И ГЕОРГИЕВСКОЙ СВИТ НА ТЕРРИТОРИИ ЗАПАДНОЙ СИБИРИ

Маргарита Рубеновна Латыпова¹✉, Антон Георгиевич Калмыков²,
Валерия Вадимовна Чуркина³, Евгения Владимировна Карпова⁴,
Наталья Сергеевна Балушкина⁵, Георгий Александрович Калмыков⁶

¹ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия; margarita.r.latypova@gmail.com ✉, <https://orcid.org/0000-0001-8258-9012>

² Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия; a.g.kalmykov@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-8862-8227>

³ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия; Lera.keily@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0001-7466-1598>

⁴ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия; karpoff_2002@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-3094-2253>

⁵ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия; nataliabalushkina@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-5900-2041>

⁶ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия; gera64@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-8274-3622>

Аннотация. В этой работе были исследованы геохимические и литологические особенности микробных карбонатов из кровли абалакской и георгиевской свит в центральной части Западной Сибири с целью определения специфических обстановок их формирования. Авторами было проведено сравнение микроэлементного состава этих отложений с вторично-преобразованными карбонатными породами абалакской и георгиевской свит. По результатам рентгенофлуоресцентного анализа были выявлены различия в содержаниях MnO, Cr, V, Ni, Cu, Zn в двух типах карбонатов. Повышенное содержание MnO в бактериально-водорослевых постройках объясняется способностью бактерий сорбировать Mn на поверхности своих клеток. Для подобного процесса необходим кислород, что позволяет предположить наличие природной аэробной среды для развития бактерий в период накопления осадка. По результатам изучения микробных карбонатов под растровым электронным микроскопом было выявлено, что Mn, по большей части, концентрируется в карбонатных минералах, в частности в кутногорите. Повышенное содержание биогенных элементов, таких как Ni, Cu, Zn, V в микробных карбонатах вероятно связано с процессами преобразования гумусового органического вещества, которое накапливалось в мелководных обстановках и активно перерабатывалось микробными организмами. В единичных бактериально-водорослевых постройках также были обнаружены минералы с повышенным содержанием Ba. По мнению авторов, подобные единичные проявления бариевой минерализации могут быть вызваны точечным влиянием как приповерхностных, так и глубинных барий-содержащих растворов и не связаны с повышенным содержанием марганца в исследуемых отложениях.

Ключевые слова: абалакская свита, георгиевская свита, бактериально-водорослевые постройки, микробные карбонаты, марганцевая минерализация, гумусообразование

Для цитирования: Латыпова М.Р., Калмыков А.Г., Чуркина В.В., Карпова Е.В., Балушкина Н.С., Калмыков Г.А. Геохимические особенности микробных карбонатов абалакской и георгиевской свит на территории Западной Сибири // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 4. Геология. 2023. № 4. С. 49–62.

GEOCHEMICAL FEATURES OF MICROBIAL CARBONATES OF THE ABALAK AND GEORGIAN FORMATIONS IN WESTERN SIBERIA

Margarita R. Latypova¹✉, Anton G. Kalmykov², Valeria V. Churkina³,
Evgenia V. Karpova⁴, Natalia S. Balushkina⁵, Georgy A. Kalmykov⁶

¹ Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia; margarita.r.latypova@gmail.com ✉, <https://orcid.org/0000-0001-8258-9012>

² Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia; a.g.kalmykov@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-8862-8227>

³ Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia; Lera.keily@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0001-7466-1598>

⁴ Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia; karpoff_2002@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-3094-2253>

⁵ Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia; nataliabalushkina@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-5900-2041>

⁶ Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia; gera64@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-8274-3622>

Abstract. In this work, the geochemical and lithological features of bacterial-algal structures from the top of the Abalak and Georgian Formations in the central part of Western Siberia were studied in order to determine the

specific conditions of their formation. The authors compared the element composition of these microbial carbonates with the secondary carbonate rocks of the Abalak and Georgian Formations. According to the results of X-ray fluorescence analysis, differences were identified in the contents of MnO, Cr, V, Ni, Cu, Zn in two types of carbonates. The higher content of MnO in bacterial-algal structures were explained by the ability of bacteria to sorb Mn on the surface of their cells. This process requires oxygen, which suggests the presence of a natural aerobic environment for the development of bacteria during the period of sediment accumulation. According to the results of the study of microbial carbonates under a scanning electron microscope, it was revealed that Mn, for the most part, is concentrated in carbonate minerals, in particular in kutnohorite. The increased content of biophilic elements such as Ni, Cu, Zn, V in microbial carbonates is probably associated with the transformation of humic organic matter, that was accumulated in shallow water environments and was actively recycled by microbial organisms. Minerals with the high Ba concentration were also found in isolated bacterial-algal structures. According to the authors, such single barium mineralization could be caused by the point effect of both near-surface and deep-seated barium-containing solutions and are not associated with an increased content of manganese in the studied deposits.

Keywords: Abalak Formation, Georgia Formation, bacterial-algal structures, microbial carbonates, manganese mineralization, humus formation

For citation: Latypova M.R., Kalmykov A.G., Churkina V.V., Karpova E.V., Balushkina N.S., Kalmykov G.A. Geochemical features of microbial carbonates of the Abalak and Georgian formations in Western Siberia. *Moscow University Geol. Bull.* 2023; 4: 49–62. (In Russ.).

Введение. Исследование карбонатных пород абалакской ($J_2bt^3-J_3tt^1$) и георгиевской ($J_3ox^3-J_3tt^1$) свит на территории Западно-Сибирского нефтегазоносного бассейна (ЗСНГБ) в последнее время приобретает все большую актуальность в связи с появлением новых данных о их потенциальных коллекторских свойствах [Юрченко и др., 2015, Зубков, 2014, Потапова и др., 2018]. На петрофизические свойства этих пород непосредственно влияют обстановки их формирования, которые находят отражение в специфических литологических и геохимических признаках. Среди последних наиболее освещены в литературе соотношения стабильных изотопов кислорода и углерода в карбонатах [Юрченко, 2016, Зубков, 2017]. Однако многочисленные следы диа- и катагенетических процессов сильно влияют на $\delta^{13}C$ и $\delta^{18}O$, что не позволяет идентифицировать обстановки осадконакопления. Относительно менее изученной областью исследования остается микроэлементный состав карбонатов, который, несмотря на вторичные процессы, может довольно точно отражать процессы формирования осадка. По мнению авторов, геохимический подход к исследованию карбонатов существенно дополнит

комплекс литологических исследований и поможет выделить и охарактеризовать различные особенности формирования карбонатных отложений.

Целью этой работы является определение специфических условий формирования бактериально-водорослевых построек из верхней подсвиты абалакской свиты и из кровли георгиевской свиты (рис. 1). Очевидно, что обстановки формирования этих отложений отличались от выше- и нижезалегающих глинистых и кремнисто-глинистых пород, а изучение обстановок формирования позднеюрских микробных карбонатов (МК) ЗСНГБ может существенно дополнить картину геологической истории региона.

Позднеюрские МК ЗСНГБ ранее изучались многими исследователями [Ясович, 1971, Ушатинский, Зарипов, 1971, Zanin et al., 2001, Eder et al., 2018]. В работе [Потапова и др., 2018] исследуемые МК из верхней подсвиты абалакской свиты были описаны как трещиноватые и кавернозные породы, с которыми связаны притоки нефти на территории Ем-Еговского месторождения (Красноленинский свод, Западная Сибирь). В этой работе авторами статьи впервые были установлены признаки субаэральной

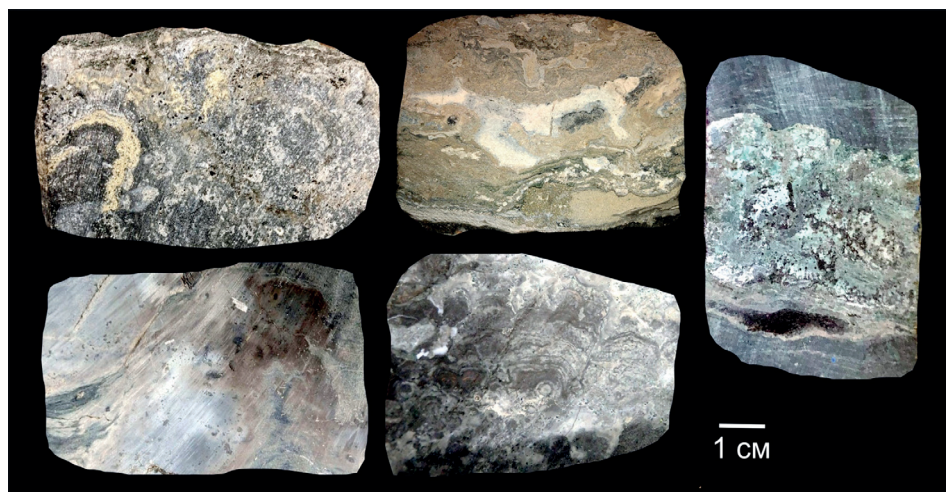


Рис. 1. Фотографии образцов бактериально-водорослевых построек

экспозиции в карбонатах из кровли абалакской свиты. Вероятно, под воздействием экзогенных факторов породы подвергались интенсивному карсту с последующим формированием карбонатного горизонта палеопочв. По мнению авторов этой статьи, благодаря субаэральной экспозиции позднеюрские МК приобрели сложную систему вторичных пустот, что привело к улучшению коллекторских свойств.

Аномалии в минеральном составе всегда наиболее явно прослеживаются при сравнении исследуемых отложений с типичными более распространенными породами. Поэтому, авторами также было проведено сравнение МК с вторичными карбонатами (ВК) — наиболее распространенными карбонатными породами абалакской и георгиевской свит. В эту группу авторы объединили карбонатные конкреции и линзы, сформированные в осадке в процессе диа- и катагенетических вторичных процессов (рис. 2, а) и известняки замещения, формирующие прослои, мощностью до 30 см, редко — до 1 м (рис. 2, б). Известняки замещения формировались в результате интенсивной перекристаллизации первичных осадочных карбонатных пород, однако

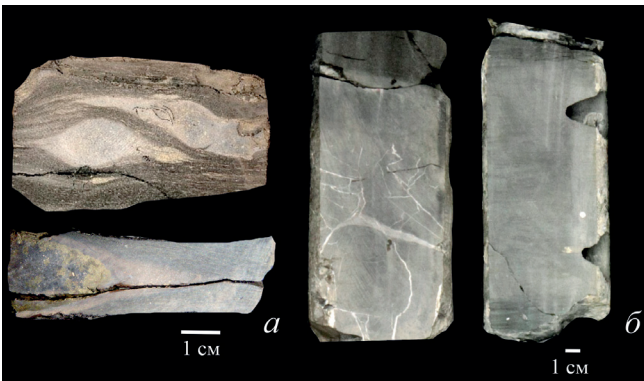
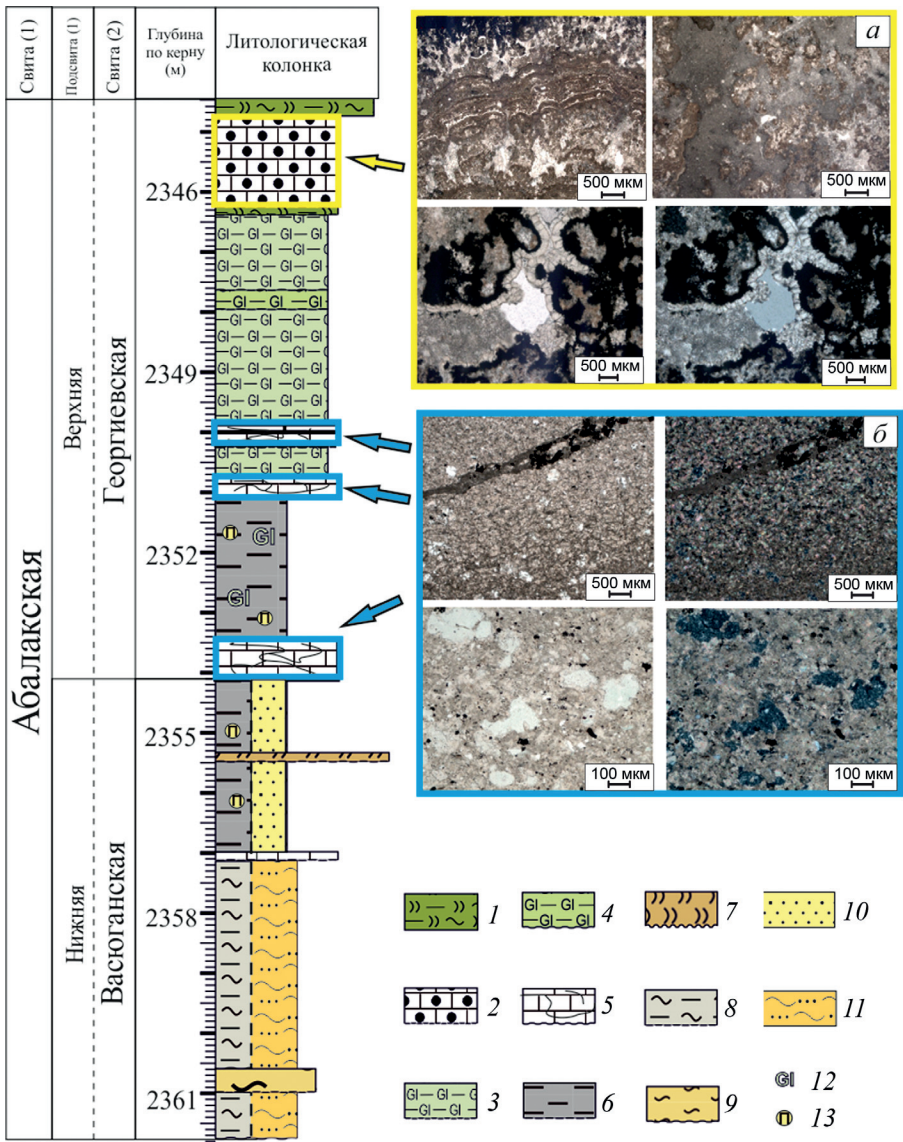


Рис. 2. Фотографии образцов вторичных карбонатов: а — карбонатные диа- и катагенетические линзы и конкреции; б — известняки замещения, трудно диагностируемые в керне

редко содержат реликты первичных текстур, что усложняет определение их первичного генезиса.

Материал и методы. В разрезе бактериально-водорослевые постройки приурочены к кровельным отложениям верхней подсвиты абалакской свиты и к верхней части георгиевской свиты (рис. 3, а). Вторичные известняки обычно присутствуют

Рис. 3. Пример литологической колонки для отложений абалакской, георгиевской и васюганской свит; фотографии шлифов микробактериальных карбонатов в // и Х николях (а), фотографии шлифов вторичных известняков в // и Х николях (б). 1 — алевритово-глинисто-кремневые породы тутлеймской свиты, 2 — бактериально-водорослевые карбонатные постройки, 3 — глауконитово-глинистые породы, 4 — глинисто-глауконитовые породы, 5 — известняки вторично преобразованные, пересеченные сетью разнонаправленных трещин, 6 — глинистые породы, 7 — кремнистые прослои, 8 — алевритово-глинистые породы, 9 — алевриты, 10 — песчаники, 11 — песчаные алевриты, 12 — скопления глауконита, 13 — пиритовые стяжения



в основной массе глауконитово-глинистых отложений верхней подсвиты абалакской и георгиевской свит (рис. 3, б). Возрастные и фациальные аналоги (верхняя подсвита абалакской свиты и георгиевская свита) представлены как правило аргиллитоподобными темно-серыми, тонкоотмученными глинами с неравномерным распределением глауконита. Под георгиевской свитой залегает васюганская свита, которая сложена в основном песчаниками, песчаными алевролитами и аргиллитами. Ее возрастной аналог — нижняя подсвита абалакской свиты. Она сложена, как правило, темными аргиллитоподобными глинами с пиритовыми стяжениями. Отложения абалакской свиты распространены на территории исследуемых Казым-Кондинского и Фроловско-Тамбейского фациальных районов, а васюганская и георгиевская свиты распространены в пределах Пурпейско-Васюганского района [Решение..., 2004].

Исследуемые 11 образцов МК и 18 образцов ВК абалакской и георгиевской свит были отобраны из kernового материала скважин, пробуренных преимущественно в центральной части Западной Сибири. Kern, вскрывающий отложения осадочного чехла, был изучен с территории следующих структурных поднятий: 1 — Ем-Еговская, 2 — Юж-

но-Ягунская, 3 — Дружная, 4 — Лонтынь-Яхская, 5 — Талинская, 6 — Малобалыкская вершин (рис. 4).

Анализ главных оксидов и микроэлементов в пробах из двух типов карбонатов выполнен рентгеноспектральным флуоресцентным методом (РФА) по методикам, утвержденным научным советом по аналитическим методам всероссийского научно-исследовательского института минерального сырья (НСАМ ВИМС), 2000 (исследования проводились аналитиком — А. Якушевым) [Методика..., 2000]. Для выполнения анализа проб (возбуждения и регистрации интенсивности характеристического излучения определяемых элементов) применялся вакуумный рентгенофлуоресцентный спектрометр последовательного действия (с дисперсией по длине волны), модель *Axios mAX Advanced* производства компании *PANalytical*. Пробы без предварительной сушки измельчались на щековой дробилке и вибрационной мельнице до размера $<0,074$ мм и готовились к измерениям в спектрометре. Для анализа породообразующих элементов изготавливались стеклообразные диски путем плавления прокаленного материала проб с боратами лития при температуре 1200°C в золотоплатиновых тиглях в печи индукционного плавления *MiniFuse* (производства *Philips*). Для выполнения анализа микроэлементов и серы изготавливались препараты — таблетки методом холодного прессования сухого порошка пробы с добавлением пластикового наполнителя (полистирол).

С целью определения генетического типа карбонатных пород и наличия в них следов вторичных высокотемпературных процессов были проведены измерения состава стабильных изотопов углерода и кислорода на изотопном масс-спектрометре *DeltaV Advantage* (Германия). Образцы из двух типов карбонатов подвергались обработке полифосфорной кислотой на линии пробоподготовки *GasBenchII*, 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 международным стандартам NBS-18 и NBS-19. Изотопные значения указаны в ‰ относительно VPDB.

Для определения литологического состава обоих типов исследуемых пород были изготовлены петрографические шлифы толщиной 0,02 мм на эпоксидной смоле. Описание и фотографирование шлифов было выполнено с использованием микроскопа *Olympus*, приобретенного по программе развития МГУ.

Более подробное изучение минерального состава проводилось под растровым электронным микроскопом (РЭМ) *JSM-6480LV* (Jeol, Япония) в институте географии РАН. Для исследования методом РЭМ использовались сколы образцов микробаиальных карбонатов с высоким содержанием Mn. При подготовке образца для исследований на поверхность

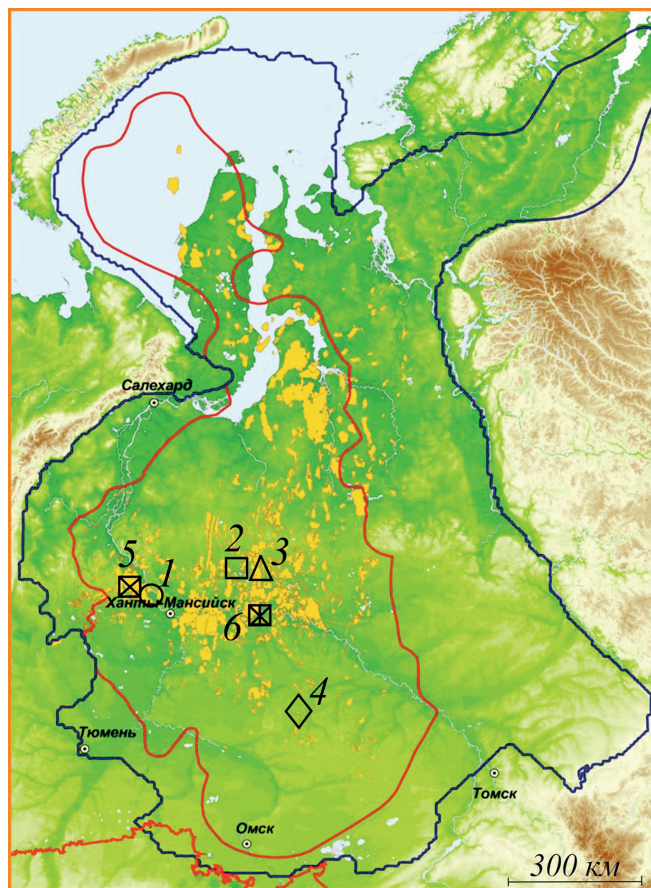
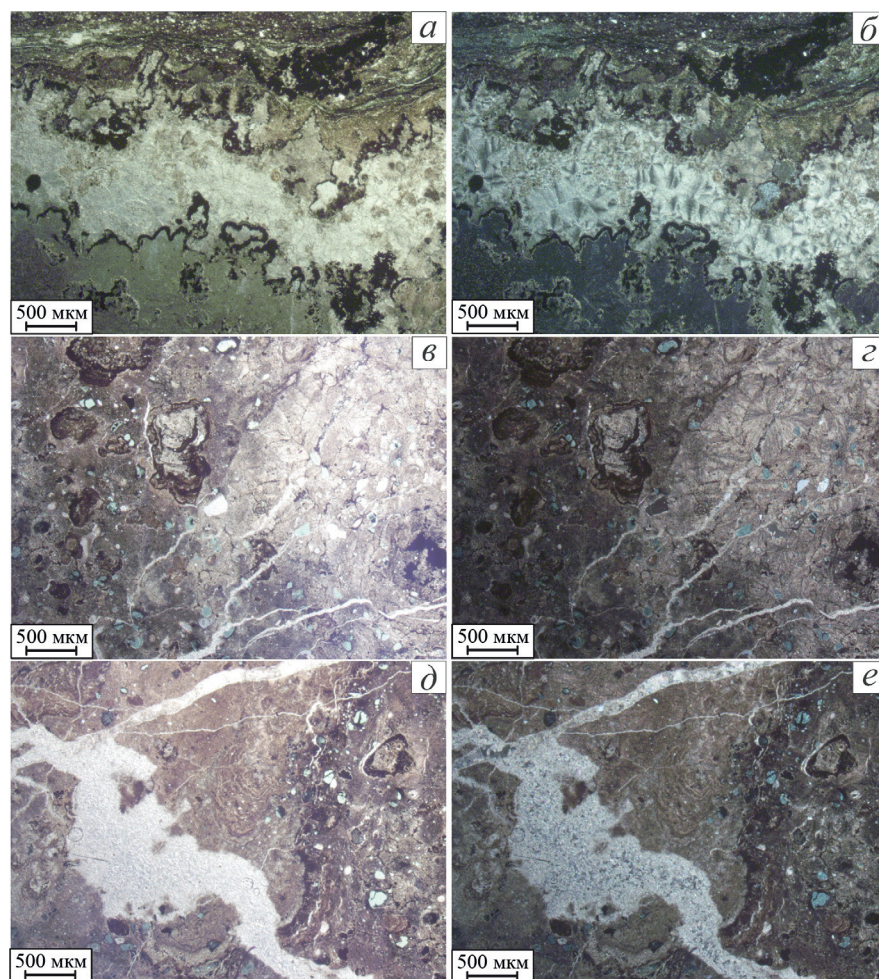


Рис. 4. Фрагмент фактической карты ЗСНГБ (фигурами и цифрами подписаны исследуемые скважины); черный контур — границы Западно-Сибирской нефтегазовой провинции, красный контур — границы распространения баженовского комплекса; желтые зоны маркируют основные запасы углеводородов

Рис. 5. Фотографии шлифов из микробиальных доломитистых карбонатов в параллельных (а, в, д) и скрещенных (б, г, е) николя



образца в установке HeliosNanolab 600 напыляли слой золота толщиной 1–2 мкм. Обработка РЭМ изображений проводилась с помощью программ DigitalMicrograph и TIA (США).

Результаты исследований и их обсуждение.

Литологический состав в петрографических шлифах. По результатам литологического описания шлифов из исследуемых карбонатных пород, было выявлено, что отложения из кровли абалакской и георгиевской свит, описанные в керне как МК, в шлифах представлены доломитистыми известняками с микробиально-водорослевыми и вторично сферолитовыми структурами (рис. 5). Эти породы сложены сгустково-комковатой микробиальной массой со строматолитовой и беспорядочной текстурами. Эта масса, вероятно, является результатом жизнедеятельности водорослей и бактерий.

Свободное пустотное пространство в исследуемых МК, как правило отсутствует, однако часто отмечаются субоднаправленные (по слоям бактериально-водорослевой постройки) трещины с раскрытием до 1 мм, выполненные сфероагрегатами кальцита-доломита (рис. 5, а–б, д–е). Также отмечаются участки (гнезда), заполненные яснокристаллическим доломитом от микрокристаллической до крупнокристаллической размерности. Глинисто-фосфатное вещество (15%) концентрируется в виде слойков и линз с размытыми границами, которые

огибают форменные текстурные строматолитовые элементы. Также стоит отметить многочисленные вторичные, вероятно диа- и катагенетические преобразования, такие как интенсивная вторичная доломитизация, участковое окремнение (<3%) и пиритизация (около 10%). Пирит образует неравномерно рассеянные по породе агрегаты неправильных и сферических форм, размером до 0,9 мм. Из кристаллокластов отмечаются обломки глауконита (до 10–15%) с признаками переотложения и угловато-окатанные алевритовые кварцевые зерна (до 5%) (рис. 5, в–г).

ВК представлены в шлифах в основном массивными известняками с кристаллической и сфероагрегатными структурами. В шлифах также часто прослеживаются стилолитовые швы, которые образовывались в результате растворения карбонатного вещества (рис. 6, а–г). Также в основной массе из частично перекристаллизованного в результате вторичных изменений микрита, часто прослеживаются угловатые обломочные кварцевые и полевошпатовые зерна диаметром до 0,05–0,06 мм, а также обломки слюды (мусковит) размером до 0,05 мм. Среди аутигенных минералов в шлифах выделяются альбит, глауконит, доломит, яснокристаллический и сфероагрегатный кальцит, микрозернистый сидерит, а также пирит и хлорит. Также в виде тонких пленок и стяжений часто встречается органическое вещество, которое распределено неравномерно

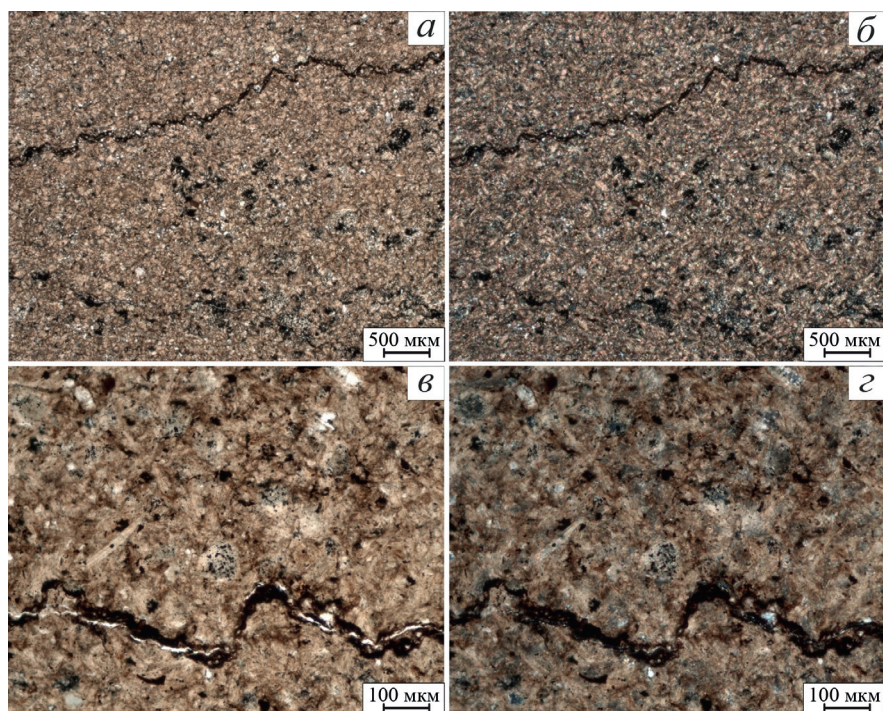


Рис. 6. Фотографии шлифов из вторичных карбонатов в параллельных (а, в) и скрещенных (б, з) николях

и иногда выполняет малоамплитудные стилолитовые швы. В целом, в шлифах из вторичных карбонатов не наблюдается реликтов первичных структур, что часто не позволяет определить их первичный генезис.

Содержание петрогенных оксидов по данным РФЛА. На основании проведенных исследований микроэлементного состава рентгенофлуоресцентным методом были получены процентные содержания петрогенных оксидов в ВК и МК.

МК отличаются от ВК, как правило, большим количеством MnO (рис. 7, а). Содержание этого оксида в бактериально-водорослевых постройках варьирует от 3 до 19%, а в ВК — от 0 до 1%. Это различие, вероятно, можно объяснить тем, что Mn^{2+} сорбируется на поверхности бактериальных клеток, которые активно участвуют в формировании бактериально-водорослевых известняков. Бактерии часто выступают в роли ингибитора окисления двухвалентного Mn , так как существуют виды, которые получают энергию из его окисления [Emerson et al., 1979, Yakushev et al., 2009]. При этом оксиды марганца, как правило, активно участвуют в гумусообразовании и прочно фиксируют в своей решетке тяжелые металлы-маргангофилы: Co , Ni , Zn и др. [Manseau et al., 2000].

Вторичная диагенетическая марганцевая минерализация объясняется также концепцией циклической бактериальной активности, в которой выделяется два цикла: придонный аэробный хемолитоавтотрофный и анаэробный диагенетический бактериальный, при этом анаэробная система перекрывала аэробную придонную систему [Polgari et al., 2012]. В пределах придонного аэробного окислительного цикла благодаря деятельности бактерий

происходит окисление Mn (II) до Mn (III, IV), а также высвобождение и сорбирование ионов металлов на поверхности MnO при разложении органических молекул. Позднее, придонная кислородная среда перекрывается серией осадков, что приводит к смене обстановки на бескислородную восстановительную (анаэробно-субокисную). В подобной среде происходит микробиологически опосредованное восстановление Mn (III, IV), которое приводит к Mn -карбонатной минерализации.

Поведение Mn в исследуемых карбонатах еще плохо изучено, однако существуют работы, в которых описывается повышенное содержание этого элемента в диагенетических карбонатных конкрециях баженовской и тутлеймской свит J_3 [Ушатинский и др., 1970, Юдович, Кетрис, 1988]. Еще большую концентрацию Mn в бактериально-водорослевых постройках нижезалегающей абалакской и георгиевской свит можно объяснить большим содержанием кислорода в придонных водах, вследствие обмеления бассейна. Известно, что периодическая аэрация глубоководных впадин в Балтийском море при сильных штормах приводит к переводу Mn в осадок [Зеленин, Озеров, 1983]. Вероятно, Mn также может более активно накапливаться в МК по причине их роста в мелководных, хорошо аэрированных водах. Кроме того, застойные обстановки также могли привести к выпадению Mn в осадок, так как при резко застойных условиях водной толщи концентрации компонентов выравниваются, диффузия марганца из осадка в воду замедляется и Mn остается в верхней пленке ила и выпадает в виде MnCO_3 [Блажчишин, Емельянов, 1977]. Это возможно только при наличии большого количества карбонатного материала в иле [Berger, Soutar 1970].

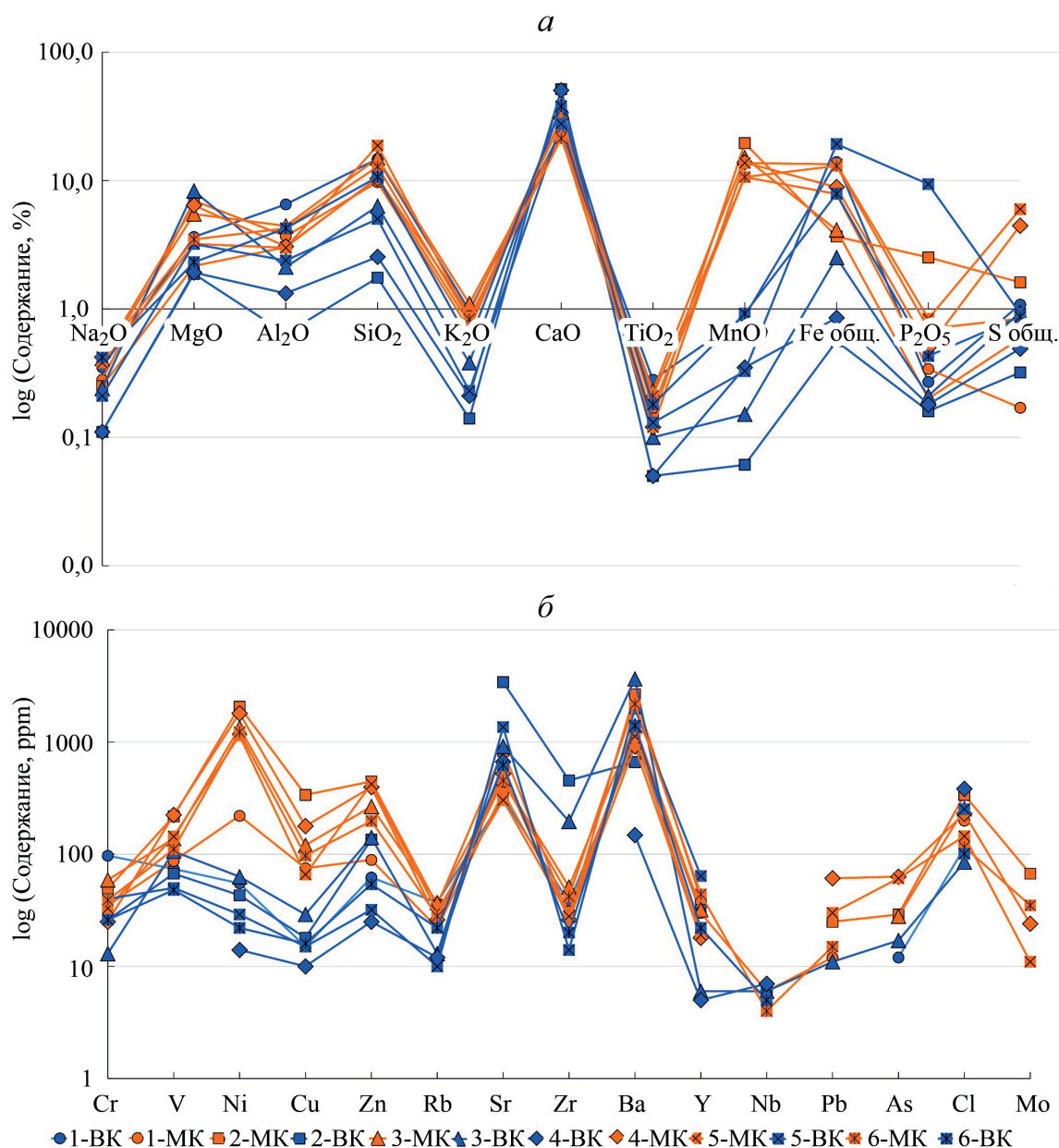


Рис. 7. Мультиэлементная диаграмма с логарифмической вертикальной осью для петрогенных оксидов (а) и для элементов — примесей (б) в карбонатных породах абалакской и георгиевской свит (желтый — МК, голубой — ВК). Образцы, отобранные из исследуемых поднятий: 1 — Ем-Еговское, 2 — Южно-Ягунское, 3 — Дружное, 4 — Лонтын-Яхское, 5 — Талинское, 6 — Малобалыкское

Содержания остальных главных оксидов варьируют незначительно в пределах погрешности и зависят от площади. Например, в МК из с территории Ем-Еговского, Лонтын-Яхского, Талинского и Малобалыкского поднятий содержание MgO (3–8%) часто выше, чем в ВК (1–4%). Обратная картина прослеживается для образцов, отобранных с территории Дружной вершины. Из полученных данных видно, что образцы 3-МК содержат как правило меньше MgO (1–5%), чем 3-ВК (8–9%). Аналогично в бактериально-водорослевых постройках из Южно-Ягунского, Дружного, Талинского поднятий содержание SiO_2 в среднем выше (8–18%), чем в ВК (1–13%). По всем остальным оксидам также наблюдается незначительная разница между двумя типами карбонатных пород в большую или мень-

шую сторону в зависимости от приуроченности к месторождению.

Микроэлементный состав по данным РФЛА.

По элементам-примесям два типа карбонатных пород более существенно различаются (рис. 7, б). В бактериально-водорослевых карбонатах, как правило, содержится больше Ni, Cu, Zn, V, меньше Sr. Содержание Ni в МК существенно выше — от 220 до 2067 ppm, чем в ВК (до 118 ppm) (рис. 8, а, б). Содержание меди в МК также существенно выше — от 37 до 338 ppm, а в ВК — 0–29 ppm (рис. 8, а, в, г). Содержание Zn в бактериально-водорослевых постройках варьирует от 89 до 422 ppm, а в ВК — от 25 до 215 ppm (рис. 8, б, г). Кроме того, существуют незначительные различия в содержании V для двух типов карбонатов: в МК — 76–224 ppm, в ВК — 0–169 ppm

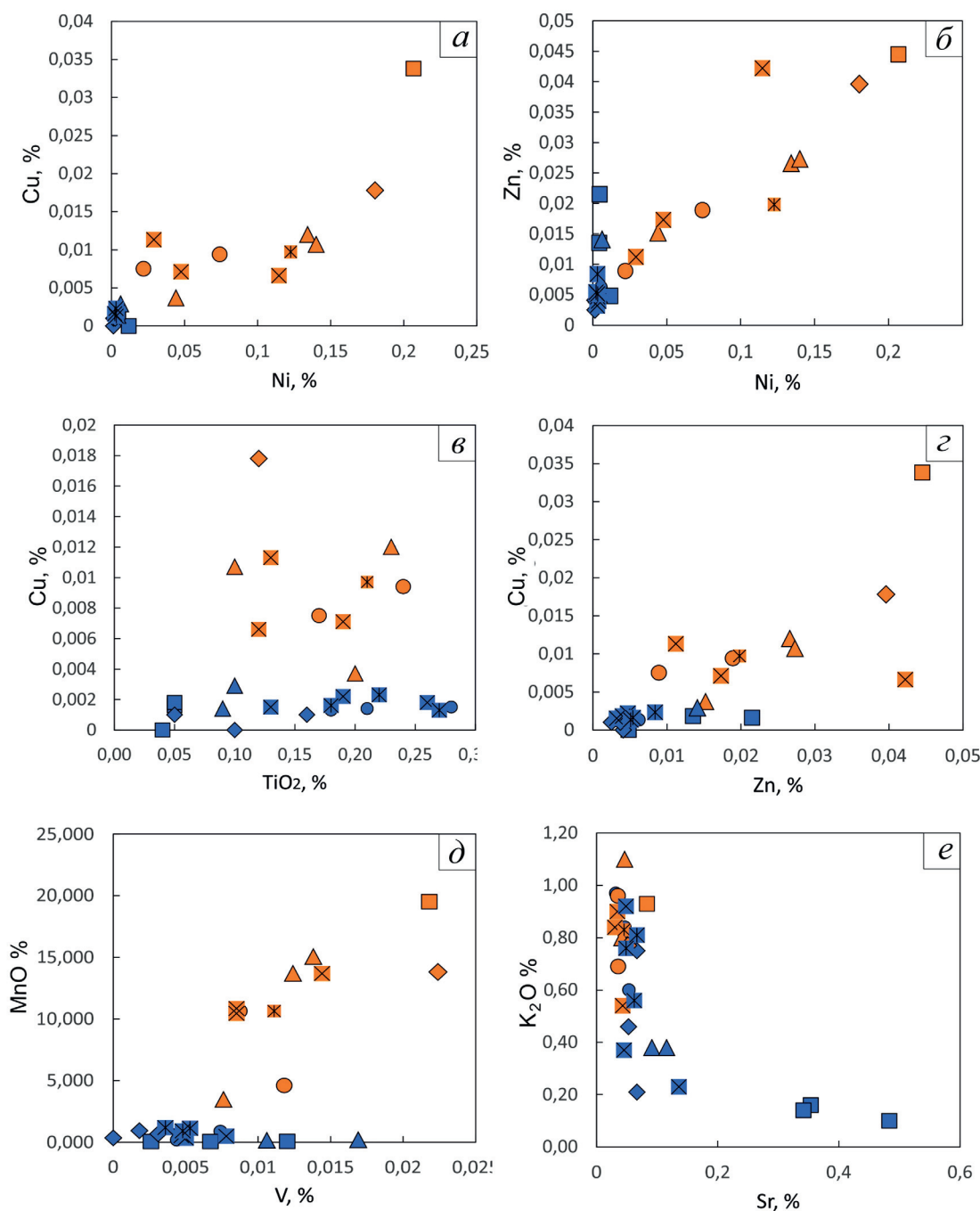


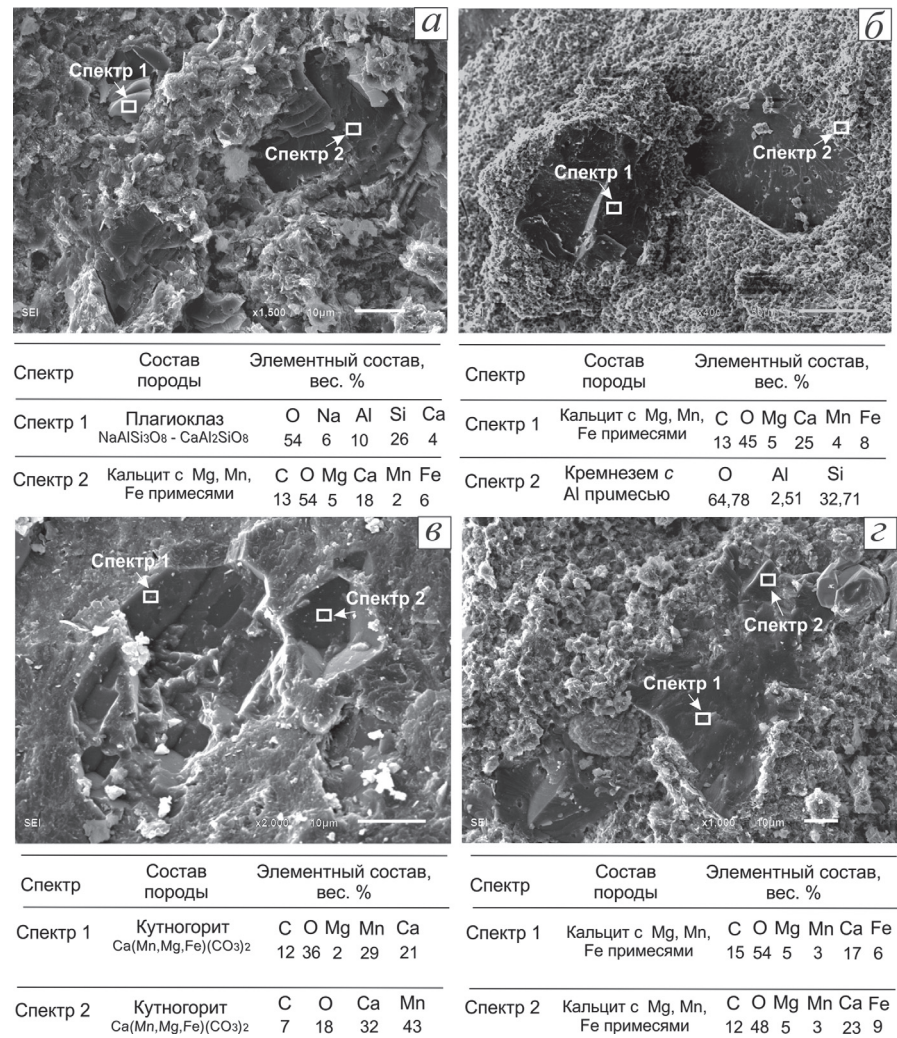
Рис. 8. Диаграммы соотношения микроэлементов в карбонатных породах абалакской и георгиевской свит (желтый — МК, голубой — ВК); образцы, отобранные из исследуемых площадей подписаны на рис. 7

(рис. 8, д). В двух типах карбонатных пород также заметно различие в содержании Sr: 344–833 ppm для МК и 317–4833 ppm для ВК (рис. 8, е). Содержания остальных микроэлементов в двух типах карбонатов варьируют в незначительных пределах и аналогично большей части петрогенных оксидов, изменяются в зависимости от территории.

Основным формами переноса Zn, в нашем случае, вероятно, являются коллоиды и металлоорганические соединения, на формирование которых оказывают влияние гумусовое органическое вещество [Монин, Лисицин, 1983]. Как упоминалось выше, в исследуемых отложениях на территории

Ем-Еговской вершины ранее были обнаружены следы интенсивного карстования с формированием карбонатного горизонта палеопочв [Потапова и др., 2018], что подтверждает это предположение. Цинк также является биофильным элементом, вероятно, именно этим объясняется его повышенное содержание в бактериально-водорослевых постройках по сравнению с ВК. Учитывая, что ранее в МК были обнаружены ризоиды (следы корней) [Потапова и др., 2019], выглядит логичным более интенсивное накопление биофильных элементов в поверхности гумусовых горизонтов почвенного слоя [Михальчук, 2017]. Еще одним элементом, который тяготеет

Рис. 9. Фотографии сколов под РЭМ и микроэлементный состав исследуемых спектров для образцов, отобранных из МК



к гуминовым соединениям, является Ni. Некоторые тяжелые металлы связываются с гуминовыми веществами в труднорастворимые коллоидные пленочные фазы [Eisma, 1988; Sholkovitz, 1990]. Например, в работе Рубана (2017) максимум содержания Ni (410,0 г/т) обнаруживается в пелитовых осадках береговой области губы Буор-Хоя восточной части моря Лаптевых. В этой работе повышенное содержание Ni связано с поступлением болотных гуминовых соединений, которые активизируются в штормовые периоды. Повышенное содержание V в бактериально-водорослевых постройках, вероятно, также можно объяснить участием этого элемента в процессе гумусообразования. По данным Rachold, Brumsack (2001) концентрация V в осадках может увеличиваться при восстановительных условиях, так как этот элемент связывается с органическим веществом.

Микроэлементный состав под РЭМ. Изучение сколов МК на РЭМ показало, что Mn в исследуемых образцах концентрируется в основном в карбонатных минералах, а именно в кутногорите — $\text{Ca}(\text{Mn,Mg,Fe})(\text{CO}_3)_2$, который слагает как основную массу, так и отдельные кристаллы (рис. 9, в). Небольшое содержание Mn наблюдается также в кальците в виде примеси (рис. 9, а, г). Во всех марганцевых карбонатных минералах на спектрах прослеживается

высокое содержание Ca 18–32 вес.%, что не позволяет делать вывод о наличии чистого родохрозита в исследуемых породах. В образцах, отобранных из бактериально-водорослевых построек можно редко встретить единичные кристаллы плагноклазов $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 - \text{CaAl}_2\text{SiO}_8$ (рис. 9, а), а также кремневое вещество с различными примесями, в частности с Al, содержание которого не достигает 3 вес.% (рис. 9, б).

Пирит (FeS_2) в исследуемых образцах встречается часто, в различных проявлениях, а именно в форме изометричных кристаллов (рис. 10, а, б, в) и глобул (рис. 10, г). Редко кристаллы пирита покрыты светлыми высыпками под РЭМ, спектры которых сопоставимы с сульфатными минералами, которые вероятно могли образоваться в результате вторичной сульфатизации. Однако содержание Ca в этих сульфатах очень небольшое — до 5 вес.%, что не позволяет делать вывод о наличии гипса или ангидрита в исследуемых отложениях (рис. 10, б).

Также в единичных образцах бактериально-водорослевых построек под РЭМ редко прослеживаются трещины, заполненные органическим веществом (рис. 11, а) или кальцитом с Fe, Mg, Mn примесями (рис. 11, б) в основной карбонатной массе. Подобные проявления можно отнести к следам вторичных диа- и катагенетических процессов.

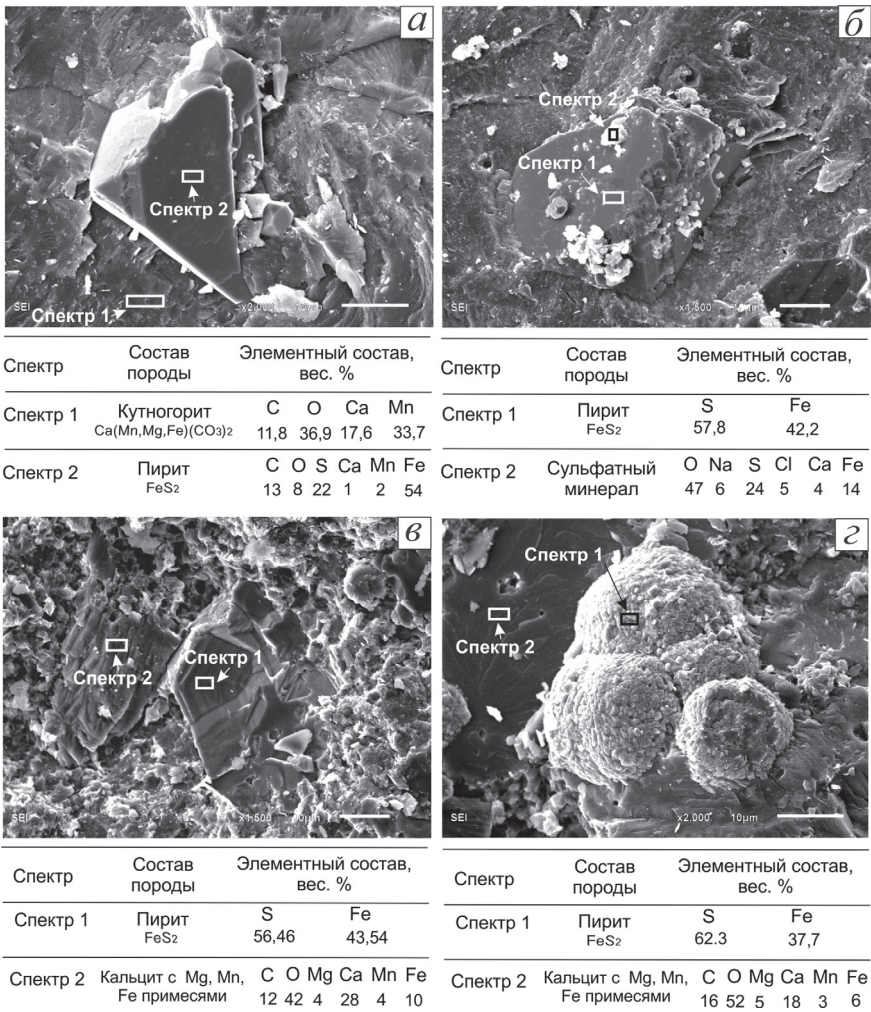


Рис. 10. Фотографии сколов под РЭМ и микроэлементный состав исследуемых спектров; пирит в МК

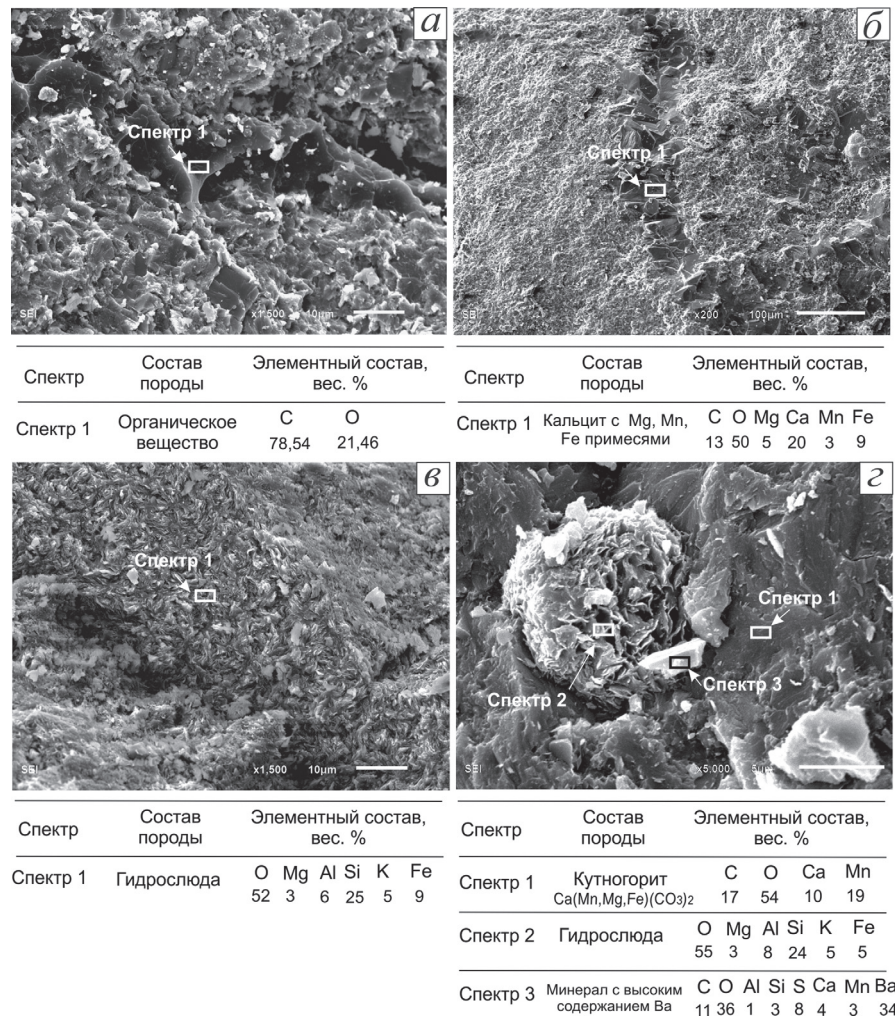
Еще одним примером наличия следов вторичных преобразований в исследуемых породах можно считать присутствие гидрослюдистых глинистых минералов, в частности таких как глауконит $((\text{K},\text{H}_2\text{O})(\text{Fe}^{3+},\text{Al},\text{Fe}^{2+},\text{Mg})_2[\text{Si}_3\text{AlO}_{10}](\text{OH})_2 \times n\text{H}_2\text{O})$ на рис. 11, в, и минералов с высоким содержанием Ва до 34 вес.% (рис. 11, г) в основной кутногоритовой матрице. Аутигенный глауконит в исследуемых образцах часто слагает зерна (рис. 11, в) и сферические скопления (рис. 11, г).

Что касается карбонатов бария, по данным Карповой и др. (2021), повышенные содержания бария в отдельных пробах, а также кристаллизация барий-содержащих минералов являются одним из маркеров гидротермального потока. Действительно, эксперименты по кристаллизации барита показали, что в карбонатных породах возможна кристаллизация этого минерала при смеси растворов Na_2SO_4 и BaCl_2 при температуре 150–300 °C [Кунц, 2002]. По данным Гурвича и др., 1978, общее содержание Ва в карбонатных и кремневых осадках составляет около 0,096%. Это значит, что для формирования Ва-содержащих минералов недостаточно лишь того Ва, который привносился в процессе осадконакопления, необходим дополнительный привнос вещества. Однако, по мнению авторов, не стоит

относить бариевую минерализацию исключительно к следствию воздействия гидротермального флюида. Источником подвижного Ва для барий-содержащих флюидов, поступающих в верхние горизонты осадочной толщи, могут являться неглубинные «биобариты» кремнистого планктона [Fu et al., 1994; Von Breymann et al., 1992]. Еще один механизм, который приводит к генерации флюидов бария, а также к мобилизации растворенного Ва и к транспортировке его в верхние слои осадочной толщи вдоль разломов — это постседиментационные катагенетические изменения глинистых минералов (смектит-иллитовые преобразования) в бассейнах погружения [Dahlmann, Lange, 2003]. Также не исключается вариант смешения барий-содержащих холодных газово-флюидных потоков, источниками которых являются не только близповерхностные, но и более глубинные резервуары [Деркачев и др., 2015]. В исследуемых пробах не было обнаружено минерала барита (BaSO_4) в чистом виде, что, по мнению авторов, также не позволяет делать предположения о влиянии SO_4 -содержащих кислых хлоридных высокотемпературных растворов на вторичные преобразования исследуемых отложений в чистом виде.

Изотопный состав кислорода и углерода. Результаты изотопных исследований образцов из двух

Рис. 11. Фотографии сколов под РЭМ и микроэлементный состав исследуемых спектров; трещина, заполненная органическим веществом (а); кальцитовая жила (б), гидрослюдастые и Ва-содержащие минералы (в, з) в МК



типов карбонатных пород показали существенное различие в соотношениях $\delta^{18}\text{O}$ и $\delta^{13}\text{C}$ (таблица). $\delta^{18}\text{O}$ в ВК варьирует в узком диапазоне от -11 до $-12,7\text{‰}$. При этом МК менее обогащены легкими изотопами кислорода, значение параметра $\delta^{18}\text{O}$ в них варьирует от -7 до $-8,7\text{‰}$. Различие между двумя типами пород более существенно выделяется в соотношении стабильных изотопов углерода. В ВК $\delta^{13}\text{C}$ варьирует от $-14,8$ до $-17,5\text{‰}$. При этом МК имеют более тяжелый изотопный состав, значение параметра $\delta^{13}\text{C}$ в них изменяется от -2 до -6‰ . Такое распределение $\delta^{13}\text{C}$ обусловлено единственной определяющей причиной — степенью участия углекислоты микробного происхождения, образующейся внутри осадка при окислении органического вещества в условиях диагенеза в процессе образования МК [Кулешов, 2013].

Таким образом, можно утверждать, что полученные результаты изотопных исследований, а именно относительно более тяжелый изотопный состав $\delta^{18}\text{O}$ в МК, не указывают на высокие температуры преобразования бактериально-водорослевых построек характерные для гидротермально преобразованных отложений. По данным [Юрченко и др., 2015], карбонаты абалакской свиты ЗСНГБ, которые формировались при повышенных тем-

Соотношение стабильных изотопов кислорода и углерода для исследуемых образцов из микробных и вторично-преобразованных карбонатов

Образец*	$\delta^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ (‰ PDB)	$\delta^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ (‰ PDB)
ВК	-14,83	-11,01
ВК	-16,80	-12,75
ВК	-17,51	-12,60
ВК	-16,06	-12,69
МК	-3,00	-8,74
МК	-6,22	-7,37
МК	-2,38	-7,48
МК	-3,12	-7,37
МК	-4,60	-8,31

Примечание: * МК — микробные карбонаты, ВК — вторичные карбонаты.

пературах, в частности группа гидротермальных карбонатов, характеризуется обогащением легких изотопов кислорода ($\delta^{18}\text{O}$ изменяется от -24 до -15‰ VPDB) (рис. 12). Вторая группа карбонатных пород (известняки матрицы силовых карбонатов), описанная также в работе [Юрченко и др., 2015]

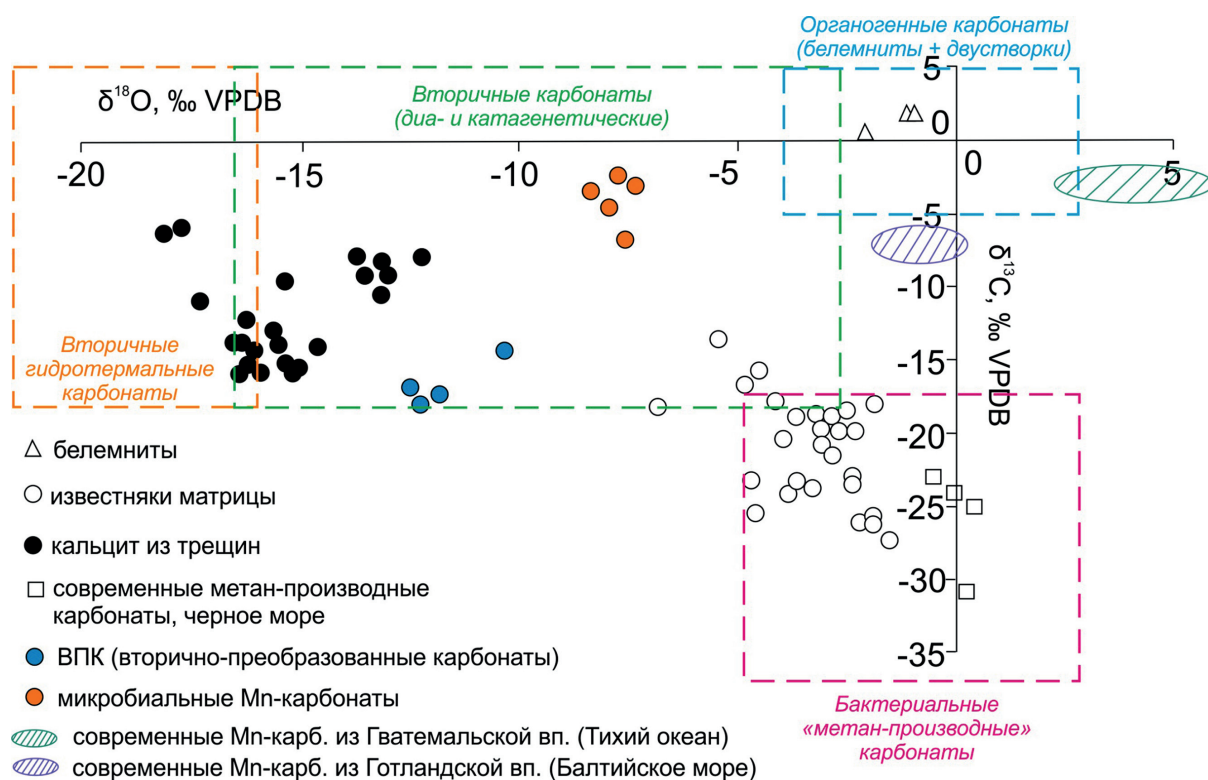


Рис. 12. Соотношение изотопного состава стабильных изотопов кислорода и углерода для белемнитов, известняков матрицы, кальцита из трещин абалакской свиты по данным [Юрченко и др., 2015], современных метан-производных черноморских карбонатов по [Reitner et al., 2005], современных марганцевых карбонатов из Гватемальской впадины (Тихий океан) по данным [Coleman et al., 1982], современных марганцевых карбонатов из Готландской впадины (Балтийское море) по данным [Леина и др., 1986]; зоны для карбонатных пород на диаграмме выделены по [Фор, 1989; Hinrichus, Boetius, 2002; Campbell et al., 2002; Леин и др., 2001; Захаров и др., 2006]

более обогащена легким изотопом углерода ($\delta^{13}\text{C}$ изменяется от $-13,8$ до $-27,4\%$ VPDB), что свидетельствует о биогенном источнике углекислоты, участвовавшей в их формировании. Сиповые карбонатные породы также имеют микробный генезис, но их формирование происходило в существенно более глубоководных обстановках в местах донного высачивания сипов. Исследуемые МК содержат больше тяжелых изотопов кислорода, чем вторичные гидротермальные карбонаты, и больше тяжелых изотопов углерода, чем в бактериальных «метан-производных сиповых» карбонатах (рис. 12). На основании этого можно сделать предположение о том, что исследуемые МК формировались при меньших температурах и при большем воздействии органической углекислоты.

При сравнении изотопного МК абалакской и георгиевской свит с Mn-карбонатами из современных морских и океанических осадков Тихого океана и Балтийского моря видно, что по $\delta^{13}\text{C}$ они очень схожи, что указывает на приблизительно одинаковый вклад органической углекислоты при формировании пород. Однако по $\delta^{18}\text{O}$ наблюдается существенное различие — Mn-карбонаты современных осадков более обогащены тяжелыми изотопами кислорода ($\delta^{18}\text{O}$ варьирует в пределах от -3 до -6% VPDB). Различие в $\delta^{18}\text{O}$ можно объяснить интенсивными вторичными катагенетическим пре-

образованиями абалакских и георгиевских МК по сравнению с современными не преобразованными осадками, что также подтверждается и по результатам изучения пород под РЭМ.

Выводы. На основании проведенных исследований были выявлены некоторые особенности формирования МК верхней подсвиты абалакской свиты и георгиевской свиты ЗСНГБ. При формировании МК участвовали бактерии, которые, вероятно, сорбировали Mn на поверхности своих клеток, а последующая марганцевая минерализация происходила в результате чередования придонного аэробного и диагенетического анаэробного циклов. Для подобной циклической системы необходима кислородная среда, в которой бактерии могли продуктивно существовать и слой за слоем перекрывать собой осадок, создавая в нем анаэробную диагенетическую среду в которой, собственно, и происходил процесс марганцевой минерализации. Таким образом, наличие бактериально-водорослевых построек в исследуемом разрезе можно считать важным индикатором наличия хорошей аэрации водной среды в бассейне осадконакопления.

Высокое содержание целой группы биофильных элементов (Zn, Ni, Cu, V) в бактериально-водорослевых постройках по сравнению с вторичными карбонатами указывает на присутствие гумусового материала в осадке. Эти микроэлементы, вероятно,

были активно вовлечены в биогеохимические процессы, а ранее обнаруженные следы карстования и ризоиды в МК Ем-Еговской площади, также подтверждают предположение о существовании карбонатного горизонта палеопочв.

При сравнении изотопного состава двух типов карбонатов наблюдается большая разница в содержании $\delta^{13}\text{C}$. Более тяжелый изотопный состав углерода в бактериально-водорослевых постройках свидетельствует о биогенном источнике углекислоты, участвовавшей в их формировании. Схожесть изотопного состава углерода в современных микробных марганцевых карбонатах с исследуемыми позднеюрскими бактериально-водорослевыми по-

стройками ЗСНГБ также указывает на первичную биогенную природу последних.

По результатам исследования МК под РЭМ было выявлено, что Mn содержится в основном в составе минерала кутногорита. Кроме того, в некоторых бактериально-водорослевых постройках были обнаружены минералы с высоким содержанием Ba, что позволяет сделать предположение о привносе барий-содержащих флюидов. Однако вопрос о температуре и глубинности происхождения этих флюидов остается спорным из-за относительно тяжелого состава стабильных изотопов кислорода в карбонатах и отсутствия высокотемпературного минерала барита в них.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Блажчишин А.И., Емельянов Е.М. Основные черты геохимии Балтийского моря // Геохимические исследования и поиски полезных ископаемых в Белоруссии и Прибалтике. Минск, 1977. С. 60–156.
2. Гурвич Е.Г., Богданов Ю.А., Лисицын А.П. Поведение бария в современном осадконакоплении в Тихом океане // Геохимия. 1978. № 3. С. 410–415.
3. Деркачев А.Н., Николаева Н.А., Баранов Б.В. и др. Появление карбонатно-баритовой минерализации в районе метановых сипов в Охотском море на западном склоне Курильской котловины // Океанология. 2015. Т. 55, № 3. С. 432–443.
4. Захаров В.А. Условия формирования волжско-бериаской высокоуглеродистой баженовской свиты Западной Сибири по данным палеоэкологии // Эволюция биосферы и биоразнообразия. М.: Товарищество научных изданий КМК, 2006. С. 552–568.
5. Зеленин Н.И., Озеров И.М. Справочник по горючим сланцам. М., 1983. 248 с.
6. Зубков М.Ю. Коллекторы в баженово-абалакском комплексе Западной Сибири и способы их прогноза // Геология нефти и газа. 2014. № 5. С. 58–72.
7. Зубков М.Ю. Минеральный состав и значение $\delta^{13}\text{C}$ в трещиноватых карбонатных породах бажено-абалакского комплекса Западной Сибири // Трудноизвлекаемые запасы и нетрадиционные источники УВ. 2017. № 6. С. 67–81.
8. Карпова Е.В., Хотылев О.В., Мануилова Е.А. и др. Гидротермально-метасоматические системы как важнейший фактор формирования элементов нефтегазоносного комплекса в баженовско-абалакских отложениях // Георесурсы. 2021. Т. 23, № 2. С. 142–151.
9. Кулешов В.Н. Марганцевые породы и руды: геохимия изотопов, генезис, эволюция рудогенеза. М.: ГИН РАН; Изд-во Науч. мир, 2013. 506 с.
10. Кунц А.Ф. Гидротермально-метасоматическое рудообразование в карбонатных породах (экспериментальные модели и их приложения). Екатеринбург: УрО РАН, 2002. 344 с.
11. Леин А.Ю., Ванищев Б.М., Кашипарова Е.В. Биогеохимия анаэробного диагенеза и материально-изотопный баланс серы и углерода в осадках Балтийского моря // Геохимия осадочного процесса в Балтийском море. М.: Наука, 1986. С. 155–176.
12. Леин А.Ю., Ульянова Н.В., Пименов Н.В. Черноморские «кораллы» — продукт минерализации микробных матов // Природа. 2001. № 12. С. 48–54.
13. Методика количественного химического анализа. Рентгеноспектральное флуоресцентное определение фтора, натрия, магния, алюминия, кремния, фосфора, калия, кальция, скандия, ванадия, хрома, марганца, железа, кобальта, никеля, стронция, циркония, ниобия в горных породах, рудах и продуктах их переработки. Методика № 439-РС. М., 2000. МПР РФ. Федеральный научно-методический центр лабораторных исследований и сертификации минерального сырья «ВИМС».
14. Михальчук Н.В. Подвижные формы тяжелых металлов и микроэлементов в почвах карбонатного ряда юго-западной Беларуси // Полесский аграрно-экологический институт НАН Беларуси. 2017. № 3. С. 90–97.
15. Монин А.С., Лисицын А.П. Биогеохимия океана. М.: Наука, 1983. 368 с.
16. Потапова А.С., Вилесов А.П., Бумагина В.А. и др. Концептуальная седиментологическая модель формирования карбонатных пород на границе абалакской и баженовской свит (Красноленинский НГР) // Литология осадочных комплексов Евразии и шельфовых областей: Мат-лы IX Всероссийского литологического совещ. (с междунар. участием), Казань, 30 сент. — 3 окт. 2019 г.
17. Потапова А.С., Вилесов А.П., Чертина К.Н. и др. Признаки субаэральной экспозиции на границе абалакской и тутлеймской (баженовской) свит. // Геология, геофизика и разработка нефтяных и газовых месторождений. 2018. № 11. С. 13–19.
18. Решение 6-го межведомственного стратиграфического совещания по рассмотрению и принятию уточненных стратиграфических схем мезозойских отложений Западной Сибири. Новосибирск, 2004. 148 с.
19. Рубан А.С. Геохимические особенности современных донных осадков восточной части моря Лаптевых (на примере губы Буор-Хая): Дисс. ... канд. геол.-минер. наук. Томск, 2017. 166 с.
20. Ушатинский И.Н., Бабицын П.К., Зарипова О.Г. Методика и результаты изучения минералогии глин продуктивных отложений Западно-Сибирской низменности в связи с их нефтегазоносностью. Тюмень, 1970. 314 с.
21. Ушатинский И.Н., Зарипов О.Г. Минералогия карбонатных и глинистых цементов продуктивных отложений Шаимского нефтеносного района в связи с их коллекторскими свойствами и формированием нефтяных залежей // Шаимский нефтеносный район / Под ред. И.И. Нестерова. Тюмень, 1971. (Труды ЗапсибНИГНИ, Вып. 43. С. 164–190).

22. Фор Г. Основы изотопной геологии: Пер. с англ. М.: Мир, 1989. 590 с.
23. Юдович Я.Э., Кетрис М.П. Геохимия черных сланцев. Л.: Наука, 1988. 272 с.
24. Юрченко А.Ю. Формирование вторичных карбонатных пород верхнеабалакско-баженовской толщи Салымского, правдинского и Малобалыкского нефтяных месторождений Западной Сибири. Диссертации на соискание ученой степени кандидата геолого-минералогических наук. М., 2016.
25. Юрченко А.Ю., Балушкина Н.С., Калмыков Г.А. и др. Строение и генезис известняков на границе абалакской и баженовской свит в центральной части Западно-Сибирского бассейна // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 4. Геология. 2015. № 5. С. 62–68.
26. Ясевич Г.С. Условия формирования юрских отложений Шаимского и Краснотеннинского нефтеносных районов // Шаимский нефтеносный район / Ред. И.И. Нестеров. Вып. 43. Тюмень, 1971. С. 207–255. (Труды ЗапсибНИГНИ)
27. Berger W.Y., Soutar A. Preservation of plankton shells in an anaerobic basin off California // Geol. Soc. Amer. Bull. 1970. Vol. 81, № 1. P. 275–282.
28. Campbell K.A., Farmer J.D., Des Marais D. Ancient hydrocarbon seeps from the Mesozoic convergent margin of California: carbonate geochemistry, fluids and paleoenvironments // Geofluids. 2002. № 2. P. 63–94.
29. Coleman M., Fleet A., Donson P. Preliminary studies of manganese-rich carbonate nodules from leg 68, suite 503, Eastern equatorial Pacific // Init. Reports DSDP. U.S. Govt. Printing Office. 1982. Vol. 68. P. 481–489.
30. Dahlmann A., Lange G.J. Fluid-sediment interactions at Eastern Mediterranean mud volcanoes: a stable isotope study from ODP Leg 160 // Earth Planet. Sci. Lett. 2003. Vol. 212. P. 377–391.
31. Eder V.G., Follmi K.B., Zanin Yu. N., Zamirailova A.G. Manganese carbonates in the Upper Jurassic Georgiev Formation of the Western Siberian marine basin // Sedim. Geol. 2017. Vol. 363. P. 221–234.
32. Eisma D. Transport and deposition of suspended matter in estuaries and the Wearsbore sea // Physical and chemical weathering in geochemical cycles (under it's A. Lotman and M. Meybeck). 1988. P. 273–278.
33. Emerson S., Cranston R.E., Liss P.S. Redox species in a reducing fjord: equilibrium and kinetic considerations // Deep-Sea Res. 1979. Vol. 26, № 8. P. 859–878.
34. Fu B., Aharon P., Byerly G.R., Roberts H.H. Barite chimneys on the Gulf of Mexico slope. Initial report on their petrography and geochemistry // Geo-Marine Lett. 1994. Vol. 14. P. 81–87.
35. Hinrichus K.-U., Boetius A. The anaerobic oxidation of methane: new insights in microbial ecology and biogeochemistry // Ocean Margin Systems. Springer-Verlag Berlin Heidelberg. 2002. P. 457–477.
36. Manceau A., Lanson B., Schlegel M.L. et al. Quantitative Zn speciation in smelter-contaminated soils by EXAFS spectroscopy // Amer. J. Science. 2000. Vol. 300. P. 289–343.
37. Polgari M., Hein J.R., Vigh T. et al. Microbial processes and the origin of the Úrkút manganese deposit, Hungary // Ore Geology Reviews. 2012. Vol. 47. P. 87–109.
38. Rachold V., Brumsack H.J. Inorganic geochemistry of Albian sediments from the Lower Saxony Basin NW Germany: palaeoenvironmental constraints and orbital cycles // Palaeogeogr. Palaeoclimat. Palaeoecol. 2001. Vol. 174. P. 121–143.
39. Reitner J., Peckmann J., Reimer A. et al. Methane-derived carbonate build-ups and associated microbial communities at cold seeps on the lower Crimean shelf (Black Sea) // Facies. 2005. Vol. 51. P. 66–79.
40. Sholkovitz E.R. Rare-earth elements in marine sediments and geochemical standards / E.R. Sholkovits // Chemical Geology. 1990. № 88. P. 333–347.
41. Von Breyman M.T., Brumsack H.J., Emeis K.-C. Deposition and Diagenetic Behavior of Barium in the Japan Sea // Proceedings of the Ocean Drilling Program Scientific Results. College Station, TX (Ocean Drilling Program). 1992. P. 651–665.
42. Yakushev E., Pakhomova S., Sorenson K., Skei J. Importance of the different manganese species in the formation of water column redox zones: Observations and modeling // Marine Chem. 2009. Vol. 117, № 1–4. P. 59–70.
43. Zanin Y.N., Luchinina V.A., Levchuk M.A., Pisareva G.M. Stromatolites and oncolites in Mesozoic deposits of the west Siberian plate. Russian Geology and Geophysics 2001. Vol. 42. P. 1348–1352.

Статья поступила в редакцию 27.09.2022,
одобрена после рецензирования 02.11.2022,
принята к публикации 16.08.2023