

УДК 550.42 (470.5)

ИСТОЧНИК УГЛЕРОДА УГЛЕКИСЛОГО ГАЗА ИЗОТОПНО-ТЯЖЕЛЫХ КОНКРЕЦИОННЫХ КАРБОНАТОВ

© 2010 г. **А. Т. Расулов***Институт геологии и геохимии УрО РАН
620075, г. Екатеринбург, пер. Почтовый, 7*

Поступила в редакцию 05.04.2010 г.

В результате изучения на Урале было охарактеризовано распространение тяжелых по изотопам углерода конкреционных карбонатов в угленосных формациях. Попытка объяснить их осаждение в терминах модели диагенетического преобразования органического вещества, наталкивается на серьезные трудности. Предлагается альтернативный механизм, рассматривающий формирование таких конкреций с участием растворенного в придонной воде углекислого газа, истощенного легким изотопом углерода вследствие связывания его органическим веществом.

Ключевые слова: *изотопы углерода, конкреционные карбонаты, угленосные формации, органическое вещество, Урал.*

Согласно существующим представлениям [7, 10, 11 и др.], источником углерода CO_2 конкреционных карбонатов является органическое вещество (ОВ), разлагаемое в ходе постседиментационного погружения вмещающих отложений на глубину преимущественно двумя колониями бактерий. Жизнедеятельность одной из них, объединяющей микроорганизмы, окисляющие метан, восстанавливающие железо, марганец, нитраты и сульфаты среды обитания, активно проявляется во время погружения осадков на небольшую глубину (приблизительно до 3 м) от поверхности дна и сопровождается образованием изотопно-легкой углекислоты. В следующий этап погребения, измеряемый сотнями метров, отложения передают эстафету другому бактериальному сообществу, которое трансформирует органику, используемую для роста и развития, в метан и изотопно-тяжелый диоксид углерода. Это может происходить лишь при условии “свежести” органики, еще не успевшей гумифицироваться, что возможно лишь в том случае, если осадки после отделения от придонной воды опускаются вниз быстро. Сокращенное время пребывания осадков, а следовательно, и дезинтеграции распространенного в них ОВ, в верхних горизонтах дна происходит с участием микроорганизмов, продуцирующих обедненную ^{13}C углекислоту. Отсюда принято что, обогащенные ^{13}C конкреционные карбонаты образуют в телах отложения высокого, а обедненные – низкого темпа накопления и захоронения.

В результате многолетних исследований на Урале было установлено, что разновозрастные и разнофациальные породы, отличающиеся изотопным составом углерода конкреций, близки по режиму седиментации. Более того, изотопно-тяжелые конкреции тяготеют к формациям, аккумуляция которых

обычно происходит в бассейнах с вялыми нисходящими тектоническими движениями дна. Все это не укладывается в рамки изложенных выше представлений и оправдывает поиск альтернативных источников углерода углекислого газа, причастного к осаждению обогащенных ^{13}C конкреций. На один из них наводят условия распространения таких конкреций.

Часть изученных образцов¹ по изотопному составу углерода сопоставима с первично-осадочными карбонатами (рис. 1). Только негативными значениями $\delta^{13}\text{C}_{\text{карб.}}$ представлены конкреции из пород рифея, ордовика и палеогена. Обогащенные ^{13}C стяжения появляются в позднем палеозое. Они в разрезах перми, триаса, и юры ассоциируются с отложениями, преимущественно угленосными (свиты: лекворкутская, интинская, коркинская, буланашская, волчанская, яны-маньинская и кызылтальская) или повышенного содержания ОВ (викуловская свита). Такую же картину можно наблюдать и в других регионах [8, 13, 15 и др.].

Сведения о скорости седиментации пород (рис. 1), включающих изученные карбонатные тела, по известным обстоятельствам [1] не претендуют на точность и носят во многих случаях лишь приблизительный и качественный характер. В соответствии с ними, темпы накопления осадков с конкрециями как обогащенными, так и обедненными ^{13}C изменяются в диапазоне от ~4 до ~100 м/млн. лет. Впрочем, стабильная интенсивная седиментация для продуцирования угленосными тол-

¹ Анализы были выполнены в различные годы в Институтах: Макса-Планка по химии (г. Майнц, ФРГ), Литосферы РАН, Геологии КНЦ УрО РАН и во ВСЕГИНГЕО под руководством, соответственно, М. Шидловского, Ю.А. Борщевского, Н.В. Суханова и В.А. Полякова, которым автор благодарен.

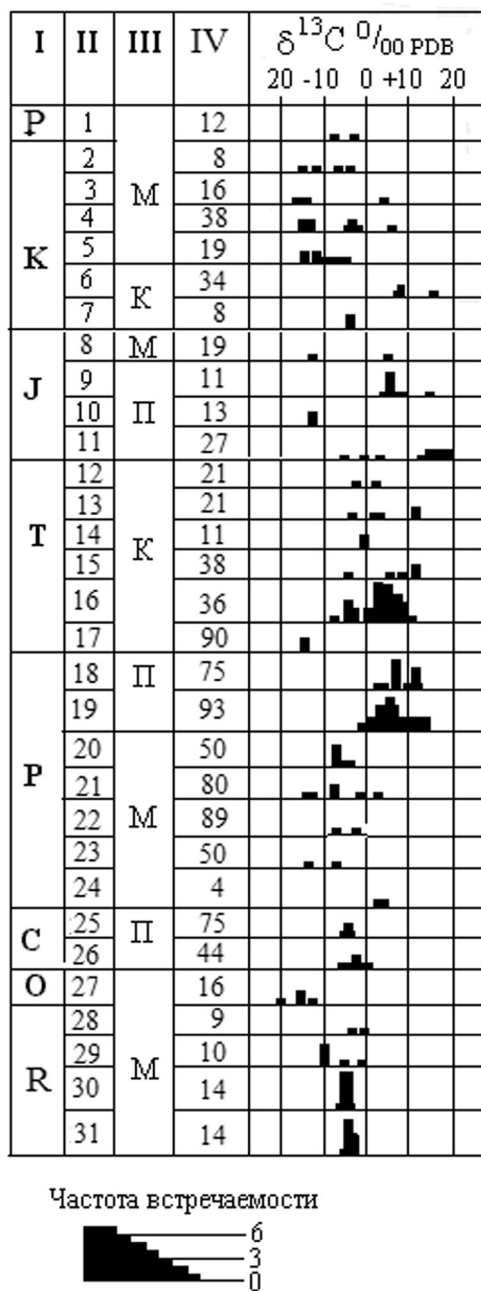


Рис. 1. Изотопный состав углерода в конкреционных карбонатах Урала.

I – индекс возраста толщ; II – свиты отложений, включающих конкреции: 1 – талицкая, 2 – ганькинская, 3 – кузнецовская, 4 – уватская, 5 – хантымансийская, 6 – викуловская, 7 – киялинская, 8 – лопсинская, 9 – яны-маньинская, 10 – лангурская, 11 – кызылतालская, 12 – маловолчанская, 13 – волчанская, 14 – богословская, 15 – буланашская, 16 – коркинская, 17 – большесыньинская, 18 – интинская, 19 – лекворкутская, 20 – юрмашская, 21 – красноусольская, 22 – копысовская, 23 – чигишанская, 24 – курортная, 25 – орогенная, 26 – флишoidная, 27 – кидрясовская, 28 – миньярская, 29 – инзерская, 30 – зигазино-комаровская, 31 – бакальская; III – индекс условий седиментации: М – морские, П – переходные, К – континентальные; IV – скорость седиментации, м/млн. лет.

щами изотопно-тяжелых конкреций может быть и оспорена. Во-первых, потому что такие толщи и при замедленном постседиментационном погружении могут оказаться на глубинах проявления активности упомянутого выше второго бактериального сообщества с ОВ, которое из-за повышенного содержания в них не успело полностью гумифицироваться. Во-вторых, они формируются часто в прибрежно-морских опресненных или континентальных водоемах, где, ввиду отсутствия или низкой концентрации в иловых водах сульфатов, распространение первого сообщества бактерий ограничено тонкой пленкой дна. Как следствие, верхняя граница зоны пробуждения микроорганизмов, генерирующих изотопно-тяжелую CO_2 , вплотную приближена к поверхности раздела вода–дно и становится достигаемой для ОВ осадков, имеющих умеренную скорость захоронения.

Следует, однако, отметить, что в континентальных водоемах, в отличие от морей, для генерации тяжелого углерода используется не метаболическая углекислота, а ацетат илов [4], разлагаемый бактериями по схеме: $\text{CH}_3\text{COOH} = \text{CH}_4 + \text{CO}_2$. Так как продукты этой реакции обнаруживают незначительное разделение по изотопам углерода, то ее проявление вряд ли могло иметь отношение к положительным значениям $\delta^{13}\text{C}_{\text{карб}}$ в стяжениях из коркинской, буланашской, волчанской, кызылतालской и викуловской свит. Вообще-то смена условий седиментации вмещающих толщ по-видимому не сказывается на изотопном составе углерода конкреций. Доказательством может служить соизмеримость концентрации ^{13}C в образцах из лагунно-морских и континентальных отложений, соответственно, яны-маньинской и кызылतालской свит, которые имели близкие темпы накопления. К такому же выводу склоняет независимость вариаций изотопного состава углерода конкреций от соотношений в них содержания $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ (рис. 2), контролируемого палеогеографическим положением и происхождением вод бассейнов [8, 12].

Для обогащенных ^{13}C конкреций прогнозируют также демонстрацию повышенного содержания вещества субстрата и уплотненной формы, обусловленные ростом в осадках, менее пористых по причине относительно глубокого захоронения [14]. Эти признаки считаются универсальными и более инертными к влиянию факторов седиментогенеза. Но рассматриваемые стяжения лишены и таких признаков. Кроме того, в них отсутствует корреляция между значениями $\delta^{13}\text{C}_{\text{карб}}$ и концентрацией нерастворимого остатка (рис. 3). Не наблюдается также постоянства в морфологии: в одних случаях они округлые, в других – линзовидные или пластообразные.

Обратим внимание еще на одно обстоятельство. Судя по современным аналогам [2, 3], конкреции свертываются за весьма короткий срок, исчисляемый десятилетиями. Этого явно недостаточно, что-

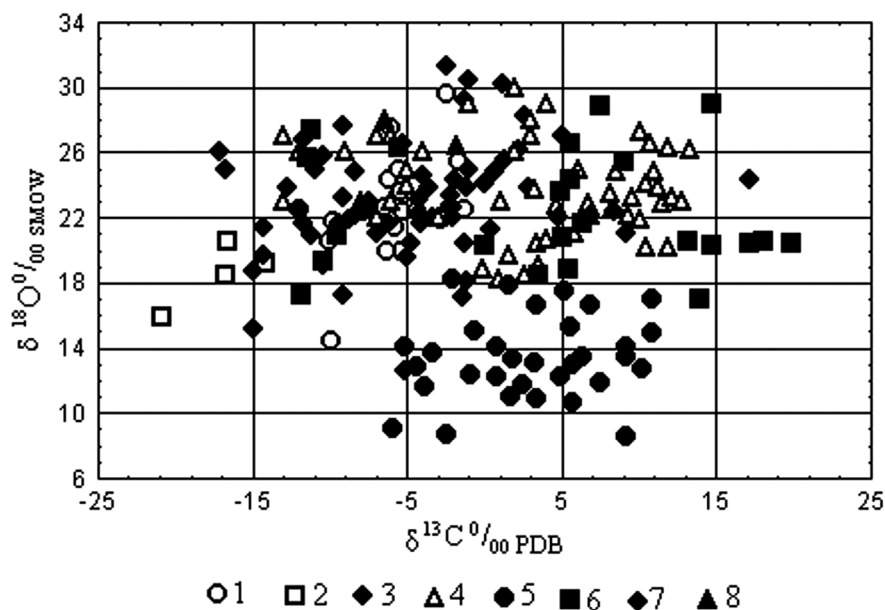


Рис. 2. Взаимоотношение изотопного состава углерода и кислорода в конкреционных карбонатах. Отложения: 1 – рифея, 2 – ордовика, 3 – карбона, 4 – перми, 5 – триаса, 6 – юры, 7 – мела, 8 – палеогена.

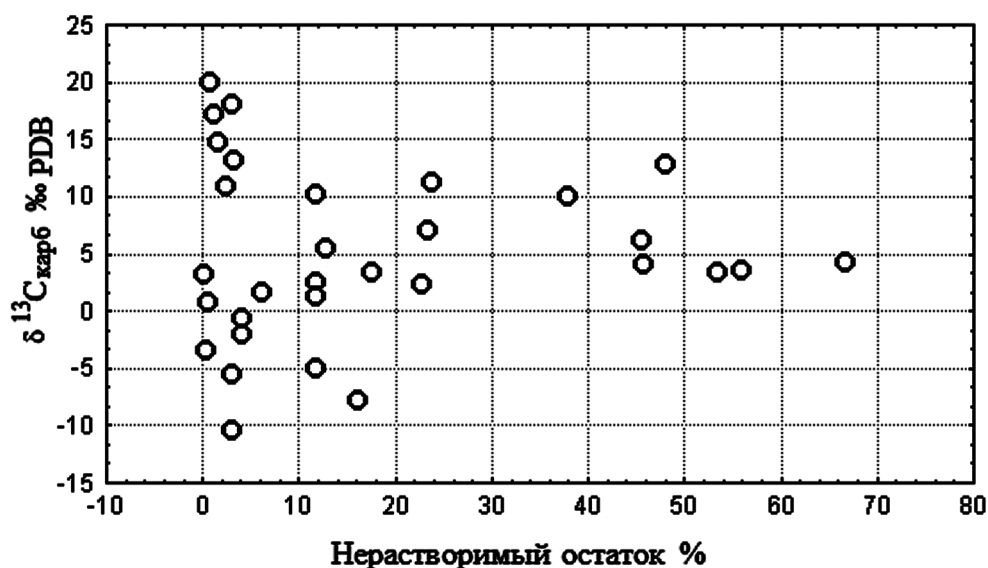


Рис. 3. Взаимоотношение содержания нерастворимого остатка и величины значений $\delta^{13}C_{\text{карб}}$ в конкрециях из угленосных отложений Урала.

бы осадки погрузились на глубины проявления активной деятельности микроорганизмов, выделяющих изотопно-тяжелую углекислоту, и использовали ее для образования конкреций даже в бассейнах лавинной седиментации.

Позитивные изотопно-углеродные аномалии обнаруживают также осадочные карбонатные по-

роды. Накоплению их предшествует глобальное увеличение биосинтеза, которое сопровождается сдвигом соотношения карбонатного и органического углерода в пользу последнего [5, 9]. Извлечение легкого изотопа углерода из углекислотного резервуара вследствие его связывания в ОВ, поступающее возрастающим потоком на дно водоемов,

в конечном счете, влечет за собой обогащение тяжелым изотопом $C_{\text{карб}}$ экзосферы, следовательно, и изотопно-равновесных с ним первично-осадочных карбонатов. Так как угленосные формации являются вмещающим значительной массы фоссилизованного органического углерода, то для его источника, то есть углекислого газа, растворенного в столбе воды, можно ожидать увеличение концентрации тяжелого изотопа углерода. Во всяком случае, такое явление имеет место в современных торфяниках, где, кстати, углекислота по изотопам углерода не равновесна с присутствующим там CH_4 [6]. То есть, ее обогащение ^{13}C не является следствием утилизации легкого изотопа углерода бактериями, синтезирующими метан, как это допускается для CO_2 изотопно-тяжелых конкреций.

Отсутствие апвеллинга служит залогом длительного существования в биопродуктивных бассейнах обстановки, характеризующейся дефицитом ^{12}C . А в противном случае, $C_{\text{орг}}$ дна, окисляясь, возвращается в обменный фонд, который в результате восстанавливает первоначальное значение $\delta^{13}C$ углекислого газа. Напомним, что текстурные признаки указывают на седиментацию отложений, включающих рассматриваемые конкреционные карбонаты, преимущественно в водоемах, застойных или пассивных в отношении газообмена. Да и сами угольные пласты красноречиво свидетельствуют о том, что исходный для них торф формировался в обстановке ограниченного доступа кислорода. Для объяснения причин обогащения конкреций ^{13}C в таких бассейнах отпадает необходимость привлечения изотопно-тяжелой CO_2 , продуцируемой в осадках глубокого захоронения, так как ее содержит придонная вода.

Таким образом, участие углекислого газа, выделяющегося по модели прогрессирующего распада ОВ в ходе роста глубины захоронения, в осадении тяжелых по изотопному составу углерода конкреционных карбонатов предполагает для вмещающих отложений интенсивные темпы седиментации и захоронения, тогда как на Урале, да и не только на Урале, они ярко демонстрируют другой признак – угленосность. Образование угленосных толщ, реализующееся при совместном проявлении в бассейне полной компенсации погружения накоплением, слабой аэрации и высокой биопродуктивности, приводит к истощению ^{12}C растворенного в придонном слое воды $C_{\text{карб}}$, который, по всей видимости, и служит источником углекислого газа изотопно-тяжелых конкреционных карбонатов.

Исследования проводились при частичной поддержке интеграционной программы СО-УрО РАН (проект “Геологическое строение, геодинамика и нефтегазоносность комплекса основания Западно-Сибирского осадочного бассейна и его складчатого обрамления”).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Байков А.А., Седлецкий В.И. О сверхвысоких скоростях терригенной седиментации на континентальном блоке в фанерозое // Проблемы литологии, геохимии и осадочного рудогенеза. М.: Наука, Интерпериодика, 2001. С. 93–108.
2. Щербов Б.Л., Страховенко В.Д. Геохимия конкреций из донных отложений искусственного пруда // Докл. АН. 2004. Т. 397, № 5. С. 680–684.
3. Adshead J.D. Stable isotopes, ^{14}C dating, and geochemical characteristics of carbonate nodules and sediments in northern Juan de Fuca Ridge, northeast Pacific // Chemical Geology. 1996. V. 129. P. 133–152.
4. Avery G.B. Jr, Shannon R.D., White J.R. et al. Control of methane production in a tidal freshwater estuary and peatland: Methan production via acetate fermentation and CO_2 reduction // Biogeochemistry. 2002. V. 62. P. 19–37.
5. Brenckley P.J., Carden G.A., Hints L. et al. High-resolution stable isotope stratigraphy of Upper Ordovician sequences: Constraints on the timing of bioevents and environmental changes associated with mass extinction and glaciation // Geol. Soc. Amer. Bull. 2003. V. 115, № 1. P. 89–104.
6. Charman D.J., Aravena R., Bryant Ch.L. et al. Carbon isotopes in peat, DOC, CO_2 , and CH_4 in a Holocene peatland on Dartmoor, southwest England // Geology. 1999. V. 27, № 6. P. 539–542.
7. Coniglio M., Myrow P., White T. Stable carbon and oxygen isotope evidence of Cretaceous sea-level fluctuations recorded in sepiarian concretions from Pueblo, Colorado, U.S.A. J. Sediment. Res. 2000. V. 70. № 3. P. 700–714.
8. Gregory R.T., Douthitt C.B., Duddy I.R. et al. Oxygen isotopic composition of carbonate concretions from the lower Cretaceous of Victoria, Australia: Implications for the evolution of meteoric waters on the Australian continent in a paleopolar environment // Earth Planet. Sci. Lett. 1989. V. 92. P. 27–42.
9. Halverson G.P., Hoffman P.F., Schrag D.P. et al. Toward a Neoproterozoic composite carbon-isotope record // GSA Bulletin. 2005 Geol. Soc. Amer. Bull. 2005. V. 117. P. 1181–1207.
10. Khim B.K., Woo K.S., Sohn Y.K. Distinct sedimentary processes reflected in the isotopic signatures of dolomitic concretions in the Miocene Pohang Basin (southwestern East Sea) // J. Asian Earth Sci. 2007. V. 29. P. 939–946.
11. Lash G.G., Blood D. Origin of early overpressure in the Upper Devonian Catskill Delta Complex, Western New York state // Chem. Geol. 2004. V. 206. P. 407–424.
12. McKay J.L., Longstaffe F.L., Plint A.G. Early diagenesis and its relationship to depositional environment and relative sea-level fluctuations (Upper Cretaceous Marshybank Formation, Alberta and British Columbia) // Sedimentology. V. 42. P. 161–190.
13. Middleton H.A., Nelson C.S. Origin and timing of siderite and calcite concretions in late Palaeogene non-to marginal-marine facies of the Te Kuiti Group, New Zealand // Sediment. Geol. 1996. V. 103. P. 93–115.
14. Raiswell R., Fisher Q.J. Mudrock-hosted carbonate concretions: A review of growth mechanisms and

- their influence on chemical and isotopic composition // J. Geol. Soc., London. 2000. V. 157. P. 239–251.
15. Zodrow E.L., Cleal Ch.J. Anatomically preserved plants

in siderite concretions in the shale split of the Foord Seam: mineralogy, geochemistry, genesis (Upper Carboniferous, Canada) // Intern. J. Coal Geol. 1999. V. 41. P. 371–393.

Рецензент К.С.Иванов

Carbon source for carbonic-acid gas of isotopically heavy concretionary carbonates

A. T. Rasulov

Institute of Geology and Geochemistry, Urals Branch of RAS

Heavy on carbon isotopes concretionary carbonates spreading in Urals coal-bearing formations were found. The attempt to explain their deposition via diagenetic transformation model meets serious difficulties. Alternative mechanism considering the formation of such concretions with participation of dissolved in benthic water carbon dioxide, depleted with carbon light isotope owing to its connection by organic substance is offered.

Key words: *carbon isotopes, concretionary carbonates, coal-bearing formations, organic substance, Urals.*