

## Слайд 1

Предлагаемая Вашему вниманию работа посвящена изучению кристаллизации аутигенных карбонатов в диагенезе и катагенезе. Работа выполнялась на кафедре осадочной геологии СПбГУ. Научный руководитель – Алексей Алексеевич Крылов.

## Слайд 2

Целью работы является изучение кристаллизации аутигенных карбонатов в зоне катагенеза в перспективных нефтегазоносных провинциях, выявление источников углерода и их возможной связи с углеводородами.

Были поставлены следующие задачи:

- Изучить геологическое строение региона по литературным данным
- Составить представление об условиях генерации углеводородов и кристаллизации карбонатов в диагенезе и катагенезе на основе литературных данных
- Изучить изотопно-геохимические особенности образцов из региона
- Выявить условия их формирования и составить заключение о механизмах их кристаллизации

## Слайд 3

Исследуемые образцы были взяты из месторождений Западно-Сибирского бассейна в пределах Западно-Сибирской плиты.

Западно-Сибирская плита характеризуется типичным двухэтажным платформенным строением.

Наиболее тщательно рассмотрено строение баженовского горизонта и подстилающих его абалакской и георгиевской свит, откуда и были взяты исследуемые образцы карбонатов.

В результате было выявлено что породы этих подразделений формируют единый комплекс морских отложений с повышенным содержанием органического вещества,

сформировавшийся в максимум трансгрессии на Западно-Сибирской плите в юрское-меловое время.

#### Слайд 4

Затем были изучены условия формирования карбонатов в диагенезе и катагенезе

Диагенез начинается сразу после накопления осадка и заканчивается на стадии образования горных пород. Движущей силой диагенетических процессов, в первую очередь, является активность микроорганизмов.

Катагенез – стадия бытия и глубинного преобразования осадочного вещества под действием высокой температуры и высокого давления.

В данной работе при рассмотрении кристаллизации карбонатов стадия катагенеза выделена условно в области с температурами выше 50°C, поскольку, начиная с этой температуры CO<sub>2</sub> генерируется за счет температурной деструкции карбоксильных групп у керогена, а микробы перестают быть активными.

#### Слайд 5

По ведущим механизмам кристаллизации карбонаты с известной долей условности подразделяются на следующие основные группы:

- 1) органогенные-биохемогенные;
- 2) диагенетические за счет микробальной деструкции органического вещества («диагенетические-1»);
- 4) диагенетические за счет аэробного/анаэробного окисления биохимического/катагенетического метана («диагенетические-2»);
- 5) диагенетические за счет микробальной генерации метана («диагенетические-3»);
- 6) «гидротермальные» (окисление абиогенного метана);
- 7) «катагенетические» (при деструкции керогена).

#### Слайд 6

Источником углерода и кислорода в карбонатах данной группы является морская, океаническая или озерная вода, что, в первом приближении, приводит к близости их изотопных ( $\delta^{13}\text{C}$  и  $\delta^{18}\text{O}$ ) составов. Однако следует учитывать, что средний изотопный состав кислорода ( $\delta^{18}\text{O}$ ) океанической воды изменялся с течением времени. Тем не менее средние значения  $\delta^{18}\text{O}$  на границе юра-мел практически не отличаются от современных.

#### Слайд 7

Источником углерода для этой группы являются процессы бактериального окисления органического вещества. Окисление ОВ преимущественно происходит посредством сульфат-редукции, поскольку сульфат-ион содержится в значительных количествах в водах Мирового Океана. При окислении ОВ сульфат-ионом практически не происходит изотопного фракционирования углерода, поэтому в поровую воду поступает углерод с изотопным составом, близким к значению  $\delta^{13}\text{C}$  в ОВ  $\sim -25\text{‰ VPDB}$ .

Значения  $\delta^{18}\text{O}$  будут варьировать около  $\sim 0\text{‰ VPDB}$  ( $\sim$  от  $-4$  до  $+5 \text{‰}$ , в зависимости от  $T^\circ\text{C}$  и  $S, \text{‰}$  воды). С глубиной фиксируется незначительное облегчение значений  $\delta^{18}\text{O}$ . В озерах величины  $\delta^{18}\text{O}$  карбонатов часто облегчены по сравнению с морскими карбонатами на  $\sim 10\text{-}15\text{‰}$ .

#### Слайд 8

Формирование этих карбонатов осуществляется за счет окисления метана (и его гомологов) в анаэробных условиях в зоне разгрузки флюидов.

Обобщенная схема кристаллизации: 1) повышение содержания бикарбонат-иона за счет окисления метана (чаще всего сульфат-редукция); 2) смещение равновесия карбонатной системы в область повышенных концентраций карбонат-иона ( $\text{CO}_3^{2-}$ ); 3) кристаллизация карбонатов. Процесс сопровождается фракционированием изотопов углерода. Если бы метан был единственным источником, то состав углерода был бы близок к углероду метана. Но в природе в этих же условиях происходит окисление ОВ, что приводит к сдвигу  $\delta^{13}\text{C}$  карбонатов в более тяжелую область относительно  $\delta^{13}\text{C}$  метана. Значения  $\delta^{18}\text{O}$ , как правило, будут близки к таковым в «морских» и «диагенетических-1» карбонатах.

## Слайд 9

Механизм формирования карбонатов за счет генерации метана (и  $\text{CO}_2$ ) археями при диагенетической деструкции ОВ.

Главной особенностью изотопного состава карбонатов этого типа является обогащение изотопом  $^{13}\text{C}$  и, как следствие, положительные значения  $\delta^{13}\text{C}$  в результате концентрирования изотопа  $^{13}\text{C}$  в углекислоте. Как правило, величины  $\delta^{13}\text{C}$  превышают +5‰ и могут достигать до +21.9‰. Значения  $\delta^{18}\text{O}$ , схожи с «диагенетическими-2», но у «диагенетических-3» должна наблюдаться тенденция к облегчению величин  $\delta^{18}\text{O}$ , связанному с большей глубиной их кристаллизации.

## Слайд 10

При последовательном повышении температуры и давления с глубиной происходит трансформация органического вещества, сопряженная с формированием керогена. В катагенезе генерация  $\text{CO}_2$  из керогена сапропелевого и/или смешанного типа начинается одновременно с формированием нефти при температуре около  $50^\circ\text{C}$  и заканчивается в зоне максимума «нефтяного окна» ( $100\text{-}110^\circ\text{C}$ ). Разрушение полевых шпатов при реакции с  $\text{CO}_2$  приводит к образованию глин и выделению бикарбонат-иона, что повышает pH и может способствовать кристаллизации карбонатов. Таким образом, кристаллизация карбонатов из керогена характеризуется наличием относительно легкого изотопного состава углерода ( $\delta^{13}\text{C} \sim$  от  $-15$  до  $-25\text{‰ VPDB}$ ) и легкого состава кислорода, поскольку формирование карбонатов при повышенных температурах приводит к концентрированию изотопов  $^{16}\text{O}$ .

## Слайд 11

Значения  $\delta^{18}\text{O}$  в карбонатах зависят от температуры их кристаллизации и от изотопного состава  $\delta^{18}\text{O}$  окружающей воды. Таким образом, температура, при которой росли карбонаты, может быть рассчитана. На слайде представлены формулы расчета температур кристаллизации из литературных источников.

## Слайд 12

Далее будут рассмотрены результаты интерпретации изотопных данных.

## Карбонаты Пальяновской площади.

На рисунке отчетливо обособляются две популяции точек ( $\delta^{13}\text{C} < -20\text{‰}$  и  $\delta^{18}\text{O} > -8\text{‰}$ ;  $\delta^{13}\text{C} > -20\text{‰}$  и  $\delta^{18}\text{O} < -5.8\text{‰}$ ), в каждой из которых, при этом, наблюдается тенденция облегчения изотопов  $\delta^{13}\text{C}$  с облегчением значений  $\delta^{18}\text{O}$ . По значению температуры  $50^\circ\text{C}$ , примерно соответствующей величине  $\delta^{18}\text{O}$  карбонатов  $-8\text{‰VPDB}$ , условно проведена граница между диагенетическими и катагенетическими карбонатами. Для большинства карбонатов, сформированных в диагенезе, основным источником углерода была микробиальная деструкция органического вещества.

Из рисунка следует, что максимальная температура кристаллизации карбонатов достигала  $200^\circ\text{C}$ . Но породы баженовской свиты не претерпевали такого нагрева. С глубиной происходит облегчение значений  $\delta^{18}\text{O}$  воды, что могло содействовать большой погрешности.

Факт наличия прямой положительной корреляции между значениями  $\delta^{13}\text{C}$  и  $\delta^{18}\text{O}$  в «катагенетических» карбонатах Пальяновской площади может свидетельствовать о частичной перекристаллизации органогенных/биохомогенных карбонатов при повышении температуры. Вариации значений  $\delta^{13}\text{C}$  от  $-6.8$  (в наиболее низкотемпературных) до  $-19.1 \text{‰}$  (в наиболее высокотемпературных) карбонатах свидетельствуют о том, что в первом случае наблюдается, скорее всего, перекристаллизация «морских» карбонатов, а во втором – формирование собственно «катагенетических» разностей при деструкции керогена.

## Слайд 13

Распределение изотопов  $\delta^{13}\text{C}$  и  $\delta^{18}\text{O}$  имеет аналогичные тенденции, что и в пределах проанализированного выше района. Прежде всего, отмечается тренд облегчения изотопов  $\delta^{13}\text{C}$  с облегчением значений  $\delta^{18}\text{O}$ . Только один образец попадает в «поле» «диагенетических-1», Также единственный образец можно отнести к «морским» органогенным/биохомогенным карбонатам. «Катагенетические» карбонаты имеют значения  $\delta^{18}\text{O}$  легче  $-10\text{‰VPDB}$ . Образцы со значениями  $\delta^{13}\text{C}$  тяжелее  $-10\text{‰}$ , скорее всего, образовались за счет перекристаллизации «морских» органогенных/биохомогенных известняков. Известковистый доломит, обогащенный тяжелым изотопом  $^{13}\text{C}$  ( $\delta^{13}\text{C} = 2.3\text{‰}$ ), возможно, был перекристаллизован из «диагенетического-3» карбоната, изначально сформированного в зоне метаногенерации.

#### Слайд 14

Многочисленная группа образцов с этого месторождения относится к «диагенетическим-1» карбонатам, сформированным за счет деструкции ОВ в зоне сульфат-редукции. Их изотопные значения  $\delta^{13}\text{C}$  варьируют от -19.9 до -24.3‰ VPDB, а  $\delta^{18}\text{O}$  – от -0.5 до -9.6‰ VPDB.

Остальные карбонаты являются «катагенетическими». Часть из них, со значениями  $\delta^{13}\text{C}$  от -5.9 до -11.0‰ VPDB, и  $\delta^{18}\text{O}$  – от -9.4 до -11.1‰ VPDB, образовались за счет перекристаллизации «морских» органических/биохемогенных известняков.

#### Слайд 15

Распределение изотопов  $\delta^{13}\text{C}$  и  $\delta^{18}\text{O}$  имеет схожие тенденции, что и в пределах проанализированных выше районов. Образец с наиболее легким значением  $\delta^{13}\text{C}$  (-26.2‰), возможно, также получал часть углерода при анаэробном окислении катагенетического (термогенного) метана. В зоне «катагенеза» отмечается тренд облегчения изотопов  $\delta^{13}\text{C}$  с облегчением значений  $\delta^{18}\text{O}$ . Можно предположить, что причиной этого является смешение двух крайних источников углерода: керогена и «морского». Наиболее обогащены легким изотопом  $^{12}\text{C}$  карбонаты, получившие свой углерод исключительно из керогена: чем выше температура, тем более «облегченный»  $\text{CO}_2$  выделяется. Постепенное обогащение карбонатов изотопом  $^{13}\text{C}$  с уменьшением температуры можно объяснить примесью «морского» углерода, вероятно, за счет растворения или перекристаллизации органических/биохемогенных карбонатов.

Выделяется область «морских» (органических/биохемогенных) карбонатов, имеющих относительно тяжелый изотопный состав  $\delta^{13}\text{C}$  и  $\delta^{18}\text{O}$ . В «диагенетической» зоне также расположены образцы, получающие свой углерод сразу из двух источников: «морского» и ОВ. Об этом свидетельствуют промежуточные величины  $\delta^{13}\text{C}$ , варьирующие между -5 и -10‰ PDB.

#### Слайд 16

##### Основные выводы

- На всех изученных площадях присутствуют карбонаты трех основных типов: «морские», «диагенетические-1» и «катагенетические».

- Изотопный состав основной части образцов является результатом смешения этих типов
- Наиболее ярко выражен тренд смешения в ряду «кероген-море»: обогащение легким изотопом  $^{12}\text{C}$  с облегчением значений  $\delta^{18}\text{O}$ .
- Области «диагенетических-1» карбонатов обычно расположены особняком на диаграммах « $\delta^{13}\text{C}$  vs  $\delta^{18}\text{O}$ » и « $\delta^{13}\text{C}$  vs  $t^{\circ}\text{C}$ ». Тем не менее, между ними и «морскими» карбонатами всегда присутствуют промежуточные по изотопному составу разности, сформированные при смешении углерода в ряду «ОВ-морские».