

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ  
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»  
(СПбГУ)

Институт наук о Земле  
Кафедра региональной геологии

**Громова Полина Александровна**

**Позднеюрские-раннемеловые сиповые карбонаты арх.Шпицберген:  
особенности состава и изотопно-геохимические характеристики**

Выпускная квалификационная работа  
по направлению 05.03.01 «Геология»

Научный руководитель:  
канд. геол.-минерал. наук, доц. В. Б. Ершова

---

*(подпись руководителя)*  
«    » 2022

Санкт-Петербург

2022

## СОДЕРЖАНИЕ

<b>1. ВВЕДЕНИЕ.....</b>	<b>3</b>
<b>2. КРАТКИЙ ОЧЕРК ГЕОЛОГИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ АРХИПЕЛАГА ШПИЦБЕРГЕН....</b>	<b>4</b>
<b>3. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О СИПОВЫХ КАРБОНАТАХ .....</b>	<b>9</b>
<b>4. МАТЕРИАЛ И МЕТОДИКА РАБОТ.....</b>	<b>15</b>
4.1 Материал .....	15
4.2 Методы.....	18
<b>5. ЛИТОЛОГИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА И МИНЕРАЛЬНЫЙ СОСТАВ .....</b>	<b>20</b>
5.1 Литологическая характеристика .....	20
5.2 Минералогический состав.....	24
<b>6. ГЕОХИМИЧЕСКАЯ И ИЗОТОПНО-ГЕОХИМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА .....</b>	<b>25</b>
6.1 Геохимические характеристики.....	25
6.2 Распределение РЗЭ.....	27
6.3 Изотопные характеристики .....	32
<b>7. ВЫВОДЫ.....</b>	<b>33</b>
<b>СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ .....</b>	<b>34</b>

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Аутигенные карбонаты из холодных просачиваний метановых сипов представляют собой абсолютно уникальные архивы, позволяющие изучать условия окружающей среды, включая биогеохимические процессы, связанные с миграцией флюидов, богатых метаном, через толщу отложений. В мезозойских отложениях Шпицбергена известны карбонатные линзы и прослои, интерпретируемые как сформировавшиеся вокруг метановых сипов. При том детальном исследовании этих интересных объектов ранее не проводилось. Нами изучены образцы из десяти карбонатных линз, отобранных из верхнеюрско-нижнемеловых толщ центральной части Шпицбергена. Метановые просачивания – широко распространенное явление, происходящее на шельфах и континентальных склонах внутренних и окраинных морей по всему миру, включая арктические моря. Они представляют собой участки морского дна, где богатые метаном флюиды, находящиеся в химическом неравновесии с морской водой, переносятся через среду морского дна и выбрасываются на границе донных отложений и морской воды (Леин и др., 2021). **Целью** данной работы является петрографическая, геохимическая и изотопно-геохимическая характеристика сиповых карбонатов из верхнеюрских-нижнемеловых отложений арх. Шпицберген, отобранных в Центральной части архипелага. **Задачи**, поставленные в работе:

- Детальные петрографические и катодолюминесцентные исследования
- Геохимические особенности сиповых карбонатов
- Стабильные изотопы кислорода и углерода
- Комплексная интерпретация полученных данных

## **2. КРАТКИЙ ОЧЕРК ГЕОЛОГИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ АРХИПЕЛАГА ШПИЦБЕРГЕН**

Баренцево море – одно из самых обширных континентальных шельфовых морей в мире, его площадь превышает 1 500 000 километров, и средняя глубина составляет около 200 метров.

Шпицберген – арктический архипелаг на северо-западном краю Баренцева шельфа относительно далеко к северу от Норвегии. Характерной особенностью Шпицбергена является исключительное геологическое разнообразие на весьма небольшой территории. Значительная часть архипелага Шпицбергена покрыта ледниками, но все же, архипелаг является одним из немногих мест мира, где открывается прекрасная возможность изучать геологические разрезy, в которых фиксировалась большая часть истории суши.

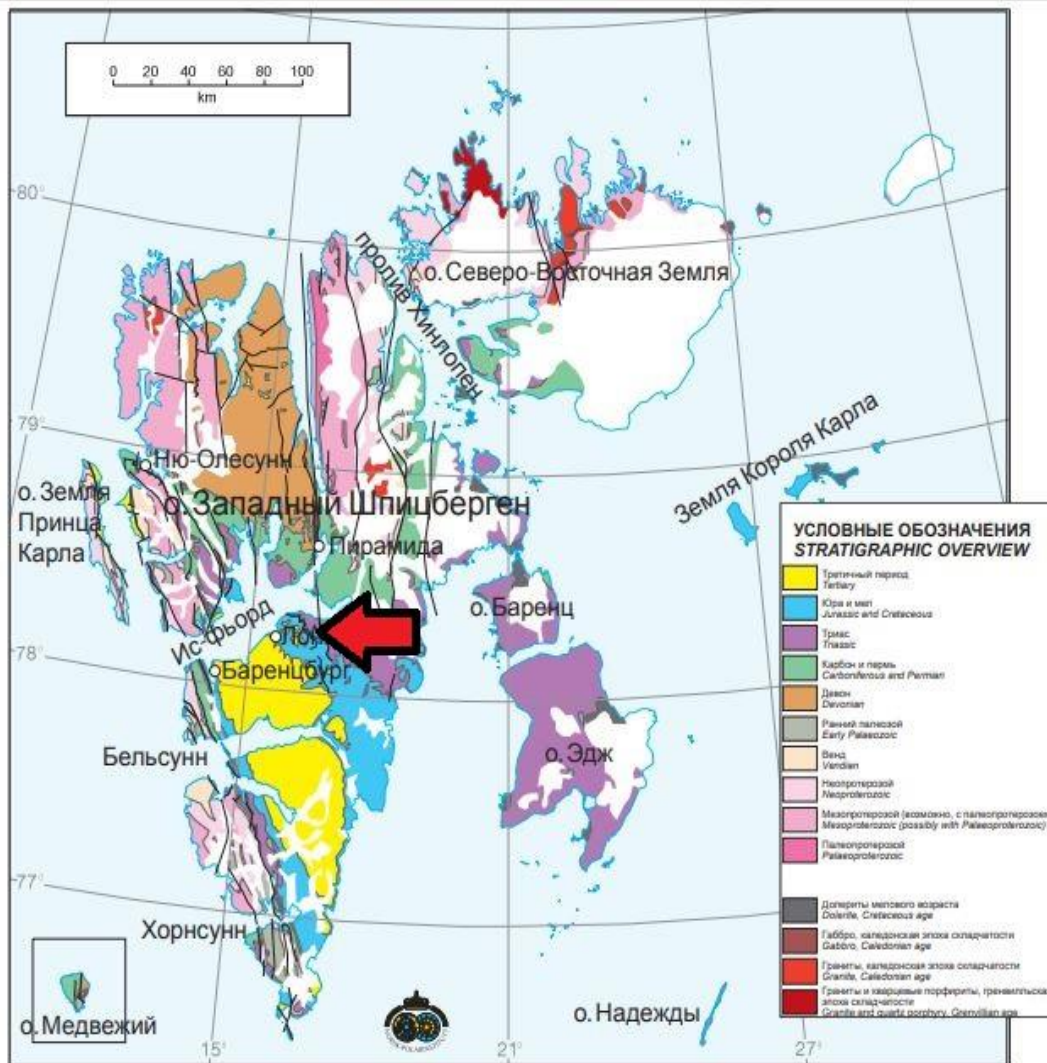


Рисунок 1. Схематическая геологическая карта арх. Шпицберген. (Elvevold et al., 2007)

Архипелаг расположен на северо-западе Баренцева моря, который был выведен на дневную поверхность в результате позднемезозойских и кайнозойских движений земной коры (Elvevold et al., 2007). Баренцево море и Шпицберген ранее были покрыты ледяными куполами толщиной более двух километров, которые уходили на север и запад, что стало причиной крупномасштабной и мелкомасштабной морфологической изменчивости. В геологической истории архипелага Шпицбергена можно выделить 3 основных этапа (Elvevold et al., 2007):

1. Фундамент, сложен докембрийско–силурийскими отложениями. В основном это магматические и метаморфические породы, которые неоднократно подвергаются складчатости и другим деформациям. На основании датировок было установлено, что породы фундамента Шпицбергена пережили несколько стадий складчатости и метаморфизма. В

результате выветривания и эрозии мы можем видеть лишь остатки древнего фундамента. Породы можно наблюдать вдоль западного и северного побережья о. Западный Шпицберген, на о. Земля Принца Карла, о. Северо-Восточная Земля, а также на небольшом участке о. Медвежий. Южный Шпицберген Между мысом Сёркапп и Ис-фьордом фундамент сложен филлитами, кварцитами, доломитами и конгломератами, реже – вулканическими породами. (Elvevold et al., 2007). Помимо обычных конгломератов, состоящих из обломков округлых пород, встречаются также тиллиты. Они представляют собой флювиогляциальные отложения морены и скопление обломков, вытаявших из айсбергов, около 600 миллионов лет. Эти породы играют важную роль в установлении относительного возраста верхних и нижних толщ. Под тиллитами находятся строматолиты, известняки или доломиты. Последние представляют собой окаменелые колонии водорослей. Кембрийские и ордовикские породы с остатками трилобитов и брахиопод были найдены на Земле Серкапп. Северо-западный Шпицберген в третичное время был подвержен тектоническим деформациям, сопровождавшимся образованием складок и разломов. На севере и северо-востоке от Конгсфьорда комплекс пород фундамента представлен гнейсами, мигматитами и гранитами. К востоку от фьорда Магдалена находится вершина Хорнеман-топпен, сложенная из гранита, с крутыми склонами. Радиометрическое датирование показало, что этот гранит образовался около 411 миллионов лет назад. Фундамент к югу от фьорда Сент-Джонс состоит из глаукофановых сланцев и эклогитов. Эти породы образовались в глубинных толщах земной коры под воздействием высокого давления. Миллионы лет спустя вышележащие толщи были разрушены эрозионными процессами, на поверхности появились породы фундамента. В восточной части Нью-Фрисланда и на территории между Леди-Франклинфьордом и проливом Хинлопен, в северо-западной части о. Северо-Восточная Земля на поверхность выходят осадочные породы, имеющие позднекембрийский, кембрийский и ордовикский возраст. Эта осадочная толща сложена известняками, песчаниками, кварцитами и глинистыми сланцами, и образует небольшие складки, простирающиеся с севера на юг. К востоку от Леди Франклин фьорд фундамент состоит из гранитов, гнейсов, мигматитов и вулканических пород. На полуострове Ботния наблюдаются застывшие потоки лавы, дамбы и пороги, образовавшиеся между 800 и 900 миллионами лет назад. (Elvevold et al., 2007)

2. Недеформированные осадочные толщи, возникшие в позднепалеозойский - кайнозойский периоды. На Западном острове Шпицберген они образуют желобообразную структуру, простирающуюся на юг от Ис-фьорда. Более молодые породы находятся в нижней части этой структуры, а более древние породы - по бортам. Осадочные породы. После завершения формирования каледонских гор в девонский период началось разрушение сформировавшейся горной цепи под воздействием эрозионных процессов. Продукты

разрушения накапливались на аллювиальных равнинах и на дне моря. В результате очередного этапа осадконакопления, в каменноугольном и пермском периодах, образовались слои известняков, а в мезозое и третичном – слои песчаников и сланцев. На о. Западный Шпицберген породы залегают в виде огромной желобообразной структуры. Огромные обнажения красноцветных и зеленовато-серых девонских пород были обнаружены на земле Андре, в северной части о. Западный Шпицберген. Красноватая окраска девонских пород обусловлена высоким содержанием оксида железа (гематита), что указывает на осадконакопление в засушливом климате. Эти отложения накапливались на дне пресноводных или солоноватых бассейнов, лагун. Девонские осадочные толщи образовались в результате накопления продуктов эрозионного разрушения горной системы, которая образовалась в эпоху каледонской складчатости. (по Elvevold et al., 2007)

Карбон-пермь. Платообразные горы в районе Темпельфьорда, Бирле-фьорда и других районах северо-восточного Шпицбергена сложены каменноугольными и пермскими породами. Угленосные пласты приурочены к нижней части толщи каменноугольных песчаников. Горизонтально слоистые отложения каменноугольного и пермского периодов включают слои известняков и доломитов, богатые ископаемыми остатками организмов, с белыми слоями гипса и ангидрита, осаждавшимися при испарении насыщенной сульфатами морской воды в теплом и сухом климате. К концу пермского периода Шпицберген и Баренцево море на миллионы лет превратились в сушу. Они все еще были частью огромного континента, включавшего в себя Северную Европу, Гренландию и Северную Америку.

Триас, юра, мел. Свойства и характер мезозойских отложений указывают на то, что они образовались в умеренном и влажном климате. Острова Шпицбергена в большинстве своем продолжали оставаться под водой, но из-за повторяющихся поднятий условия морского осадконакопления чередовались с периодами осадконакопления на суше. Породы, образовавшиеся в мезозойскую эру, в основном представлены сланцами, алевролитами и песчаниками, в меньшей степени известняками. Они выходят на поверхность в центральной и южной частях о. Западный Шпицберген, а также на восточных островах архипелага. Флора и фауна мезозойской эры были очень богаты и разнообразны. Отложения триаса и юры содержат прослойки богатых органическими веществами сланцев, являющихся нефтематеринскими. В начале мелового периода стабильные условия на Шпицбергене сменились эпохой тектонических дислокаций, сопровождаемых вулканической активностью и образованием разломов. К концу мезозойской эры Шпицберген снова превратился в сушу.

Мел – неоген, палеоген до четвертичного периода. Движение плит, начавшееся в конце мезозоя, достигло кульминации в начале третичного периода. В результате вдоль

западного побережья Шпицбергена образовалась новая горная цепь, которая намного уступала более старой каледонской горной цепи. Породы были смяты в складки в восточном направлении, образуя надвиговые пластины. К востоку от нового горного хребта, к югу от Ис-фьорда, суша подверглась погружению, сформировался залив, ориентированный с севера на юг. Накапливались отложения, из которых образовались песчаники и сланцы, иногда содержащие ископаемые остатки растений. Сейчас в этой области, называемой Центральным Третичным бассейном, сосредоточена большая часть угольных месторождений Шпицбергена. В середине третичного периода в Северной Атлантике произошла новая фаза вулканической активности. На Шпицбергене потоки лавы, излившиеся в тот период, сохранились на Земле Андре. Здесь базальтовая лава сформировала прочные бронирующие пласты на некоторых наиболее высоких вершинах.

3. Четвертичные отложения, образовавшиеся, в основном, в течение последней ледниковой и послеледниковой эпох. Они представлены моренами, отложениями водных потоков и морских побережий, а также различными типами склоновых отложений.



### 3. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О СИПОВЫХ КАРБОНАТАХ

Сипами называют зоны морского дна, где в результате тектонической активности происходят утечки природного газа и нефти из низлежащих пород. Сипы разделяют в зависимости от глубины, на которой они возникают, и по составу. Сипы могут быть связаны с нефтяными, газовыми, метановыми, газогидратными, рассольными просачиваниями (Леин и др., 2010).

Образование карбонатных минералов и построек в отложениях, содержащих метан и газовые гидраты, привлекает внимание многих исследователей. В настоящее время хорошо известно, что сиповые карбонаты являются продуктом микробной активности (Ruban et al., 2020).

Углеводородные просачивания (сипы), и связанные с ними структуры, в последние десятилетия стали важными объектами исследования, как в современных шельфовых бассейнах, так и в более древних отложениях. Доминирующим газом при просачивания обычно является метан. Потому просачивания метана могут дать ключ к пониманию положения глубоких и неглубоких газовых резервуаров, а также путей миграции жидкости. С экологической точки зрения просачивание газа может обеспечить локально важный источник питательных веществ, опосредованный хемоавтотрофными микроорганизмами, часто находящимися в симбиозе с макробиотой, такой как двустворчатые моллюски, черви (Михайлова и др., 2021).

Сиповые карбонаты – это биохимические осадочные породы, которые образуются при участии животных, растений или бактерий, которые используют вещества, растворенные в воздухе или воде, для создания своих тканей, скелетов, оболочек или структур. После того, как организмы умирают, эти материалы становятся частью подстилающей породы. Возможно, что еще более важно, карбонат, полученный из метана, представляет собой твердый субстрат, который могут колонизировать такие живые организмы, как черви, губки и криноидеи, которые иначе не могут закрепиться на преимущественно илистое морское дно. Поступление углеводородных питательных веществ, а также твердый субстрат могут сделать просачивания углеводородов одним из наиболее важных факторов, способствующих экологической неоднородности и биоразнообразию во многих средах шельфа (Жемчугова, 2014).

Естественные глубинные газовые просачивания (seeping) впервые были обнаружены в 1984 г. и к настоящему времени изучены недостаточно полно. Используемое название

«холодные сипы» носит условный характер, поскольку температура газовых флюидов, как правило, превышает температуру придонной воды (Леин и др., 2010). Источники природных газопроявлений распределены в пространстве неравномерно, а их интенсивность может быть самой разной, вплоть до залповых выбросов.

Генезис метана в сипах может быть различным: диагенетический метан осадков; метан грязевых вулканов; метан, выделяющийся при разложении газовых гидратов. Встречаются также сипы подводных вулканов (Леин и др., 2010). Метан, попавший в воду, распространяется путем диффузии и пузырьковым способом. Диффузия метана в воду является медленным процессом. Пузырьковый перенос значительно интенсивнее диффузионного. Древние просачивания метана связаны с созреванием нефти, в тоже время есть и современные сипы, например, сипы Черного моря. Они различаются между собой и по изотопному составу углерода и кислорода, по геохимическому содержанию микроэлементов и редкоземельных элементов (Smrzka et al., 2019).

По литературным данным проанализировано развитие газовых сипов в Мировом океане. Они найдены и изучены в Атлантическом, Тихом, Индийском океанах, в арктических морях, на Байкале. В настоящее время в мире выявлено более 220 залежей газовых гидратов метана в различных шельфовых зонах морей и океанов. На российском Арктическом шельфе такого рода процессы зафиксированы в Чукотском, Беринговом, Баренцевом и Карском морях (Леин и др., 2010).

Диаметры сипов в различных акваториях различны и в среднем составляют от 10 до 40 м. Высота факелов обычно достигает 100–200 м. Большинство сипов расположено в переходной зоне между континентальным шельфом и материковым склоном на глубине от 50 до 650 м. В некоторых акваториях глубина может достигать 800 м, а иногда 1200 м (Леин и др., 2010). На рисунке 2 (Рисунок 2.) представлено распределение сипов по глубине (Зенкевич, Шафранская, 2009). Газовая составляющая газогидратов на 95% представлена метаном, присутствует  $\text{CO}_2$ , иногда сероводород.

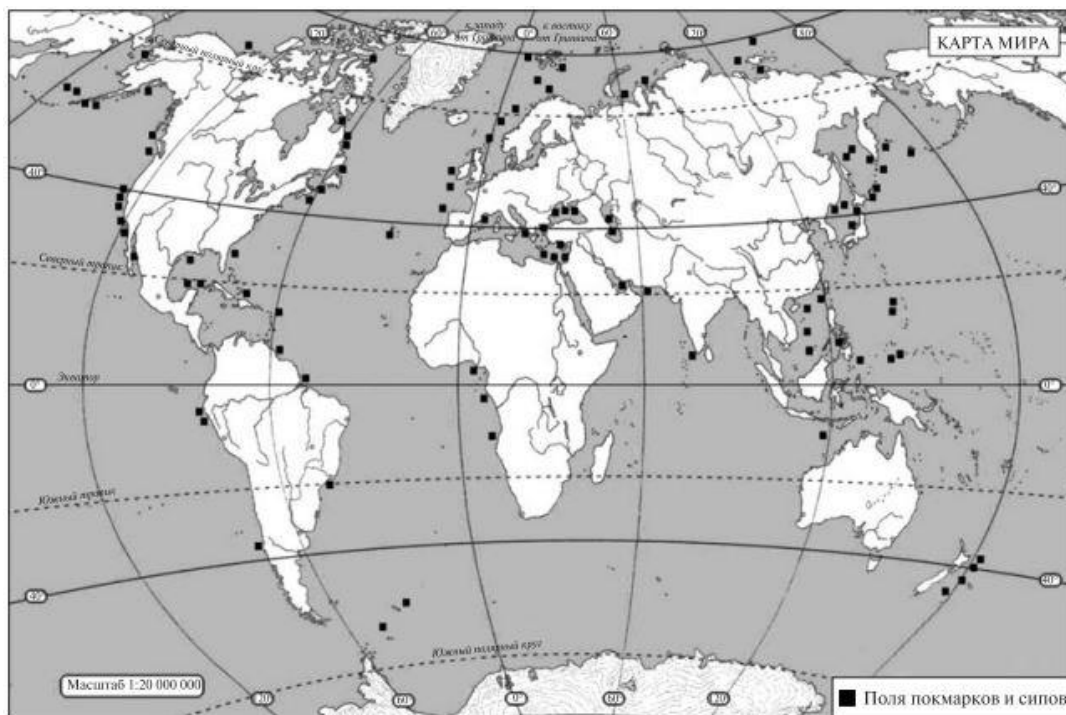


Рисунок 2. Известные местоположения подводных метановых сипов. (Занкевич, Шафранская, 2009)

В пределах экваториальной зоны Атлантики газовые сипы зафиксированы у берегов Африки возле Нигерии и Гвинеи. Южнее Гвинеи у берегов Африки прослеживается поле покмарков. В южной части Атлантического океана факелы наблюдались лишь у берегов Бразилии и к востоку от пролива Дрейка. Их проявления довольно многочисленны в Бискайском заливе, у берегов Англии и Скандинавии (Леин и др., 2010). Несколько полей газовых сипов отмечено в Средиземном море. В Черном море обнаружены тысячи газовых факелов. Они сосредоточены на северо-западе, северо-востоке Черного моря, у берегов Болгарии, Румынии, Грузии, вероятно, Турции. В Балтийском море газовые факелы и покмарки найдены и изучены в пределах Готландской, Арконской, Гданьской впадин (Шнюков и др., 2019). Арктика — регион самого широкого распространения газовых сипов. Так, зафиксирована повышенная концентрация метана в океане под морским дном с резким снижением выше термоклина в районе к западу от Шпицбергена в проливе Фрама (Леин и др., 2010). Газовые факелы найдены во многих арктических морях — в море Лаптевых, Восточно-Сибирском и Чукотском морях. Наблюдаются как факелы, так и последствия их деятельности. Особой ветвью газовых сипов являются, очевидно, сипы Охотского моря, выбрасывающие барий и образующие скопления барита. Сипы обнаружены и в Восточно-Китайском море, и в морях Юго-Восточной Азии. На тихоокеанской окраине Северной Америки зафиксированы многочисленные газовые сипы вблизи Аляски, Канады, США, Центральной Америки.

Агрегируя бактериальные маты, бактерии вблизи метановых сипов метаболизируют метан и сероводород. Процесс является обычным хемосинтезом. Микроорганизмы активно производят карбонат кальция, который откладывается на морском дне, цементируя разнородный материал (Жемчугова, 2014). В течение десятилетий эти породы привлекают сообщество беспозвоночных морских организмов. Гидротермально-сиповый биом можно назвать биомом восстановительных условий. Основным абиотическим фактором выступает не столько высокая температура гидротермальных флюидов, сколько локальное преобладание восстановительных условий над окислительными.

Для сиповых карбонатов современных морских бассейнов установлена частая взаимосвязь процессов развития концентрированных микробных сообществ с очагами выходов газов, проявлением гидратообразования и т.д. По-видимому, в древних бассейнах имели место те же процессы, фиксация которых даже при использовании современной аналитической базы является весьма непростой задачей. Для древних отложений, пожалуй, единственным критерием, используемым в настоящее время и позволяющим устанавливать воздействие флюидов на развитие микробных сообществ, является изотопный состав углерода и кислорода (Юрченко и др., 2012).

Сипы различаются по возрасту и степени зрелости, по преобладанию нефти или метана. Например, современные сипы южной части Мексиканского залива, древний эквивалент которых - позднедевонское месторождение в Марокко с преобладанием нефти. Современные сипы аккреционной призмы Макрана на шельфе Пакистана и древний аналог - олигоценное месторождение реки Сацоп (штат Вашингтон, США) с преобладанием метана. (Smrzka et al., 2016).

Сипы можно разделить на просачивания с преобладанием метана и с преобладанием нефтей. К тому же, геохимические соотношения  $Mo/U$  с  $REE + Y$  для двух типов сипов различны. Геохимические данные по современным и древним сипам показывают, что карбонаты, сформированные с преобладанием нефти, обогащены редкоземельными элементами и ураном по сравнению с их аналогами с преобладанием метана. А значит, имеют низкое  $Mo/U$  соотношение (Smrzka et al., 2016). Особый интерес представляют карбонаты, образующиеся в результате анаэробного окисления метана (АОМ). Карбонаты, возникшие в результате АОМ, характеризуются значительным облегчением изотопного состава углерода, так как для их формирования используется изотопно легкий бикарбонат-ион метаболического происхождения (Pierre et al., 2012). Формирование таких изотопно-легких карбонатов указывает на повышенную концентрацию углеводородных газов в осадках или на сиповую активность в прошлом.

Обобщение материалов по холодным сипам позволяет сделать некоторые выводы:

- Холодные сипы широко распространены в Мировом океане, чаще всего локализованы на внешнем шельфе и верхах континентального склона. Выходы газов на больших глубинах обычно обусловлены крупными тектоническими нарушениями.
- Холодные сипы очень часто связаны с разложением газогидратов метана. По своему составу сипы преимущественно метановые, иногда метаново-углекислосероводородные и порождают своеобразные сообщества организмов. Метанотрофные бактерии выделяют карбонат кальция, цементирующий все органические осадки.
- По своему происхождению метан сипов является как биохимическим, так и термогенным образованием (Ruban et al., 2020).

Смоделированные потенциальные места утечки метана и известные утечки метана непосредственно Шпицбергена показаны на рисунке 3 (Рисунок 3.) в виде светло-синих и красных областей соответственно.

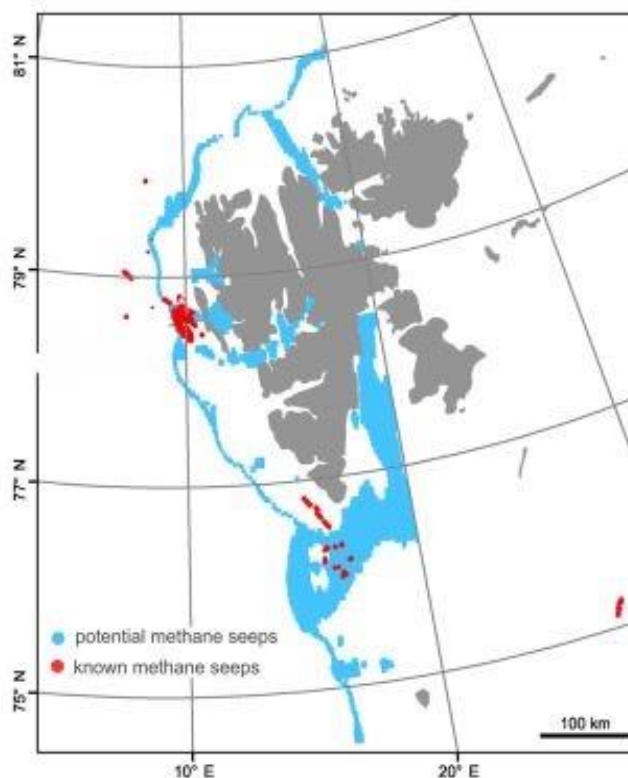


Рисунок 3. Выявленные (красный) и потенциальные (синий) места утечки метана вокруг Шпицбергена, рассчитанные с помощью моделирования стабильности гидрата метана. (Myhre et al., 2016)

## 4. МАТЕРИАЛ И МЕТОДИКА РАБОТ

### 4.1 Материал

Объектом исследования являются образцы карбонатов, отобранные из переходных юрско-меловых отложений центрального Шпицбергена. На рисунке 4 изображена обзорная карта, где показано расположение Шпицбергена, и более детальная карта с указанием разрезов, из которых отобраны пробы. Также на рисунке 6 показана стратиграфическая колонка. Географически наиболее близким мезозойским просачиваниям к Сассенфьордену примером является остров принца Патрика из бассейна Свердрупа Канадской Арктики.

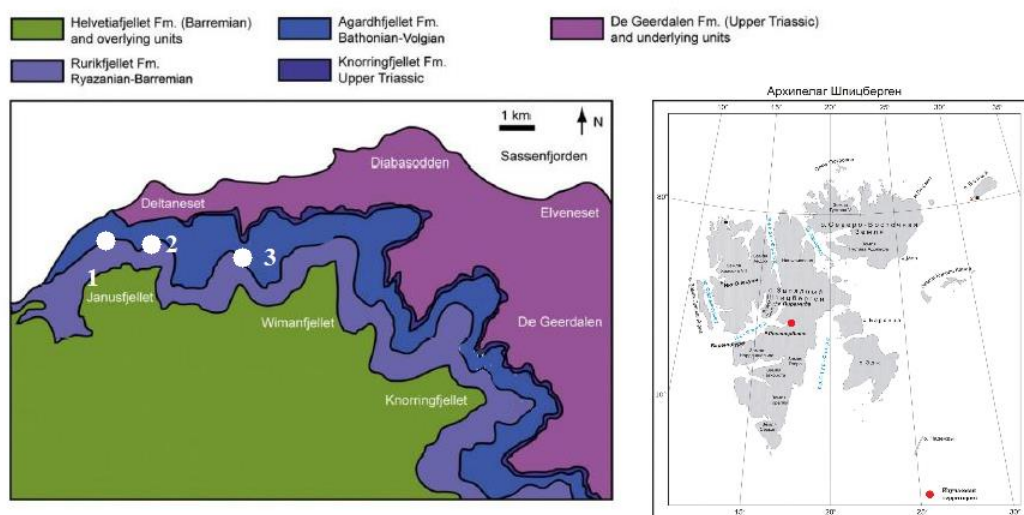


Рисунок 4. Обзорная карта, где показано расположение Шпицбергена, и более детальная (с указанием разрезов, из которых отобраны пробы: 1.Festingen, 2.Муклагард (АЕ-АС), 3.Муклагард (AD)). (Hammer et al., 2011)

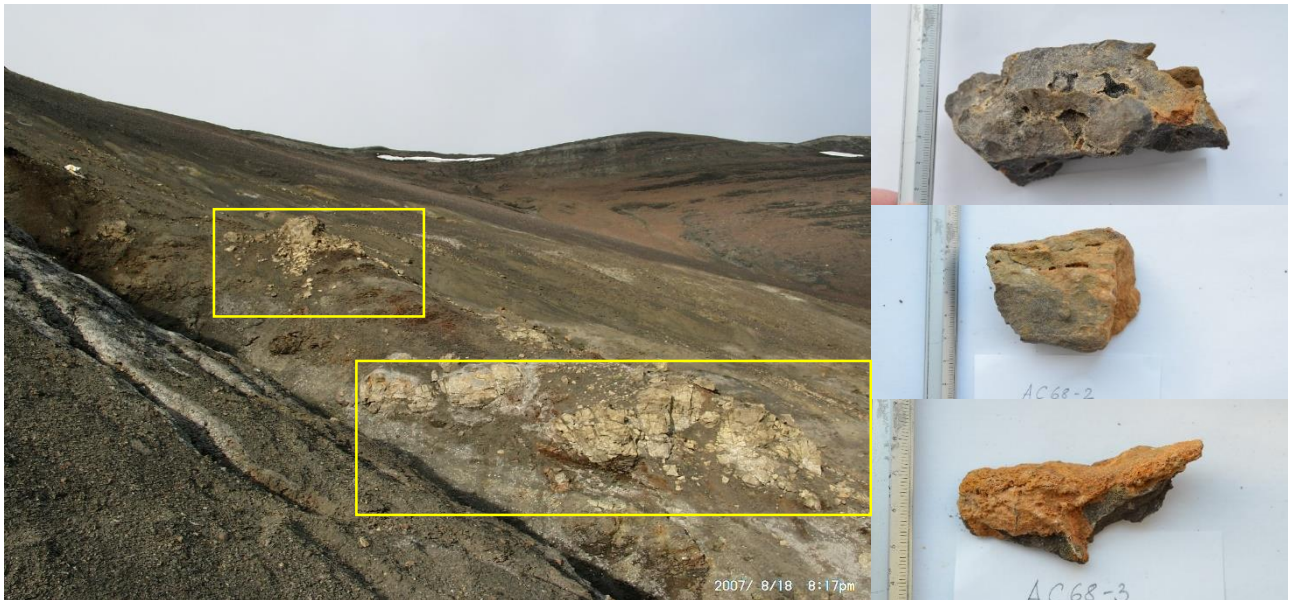


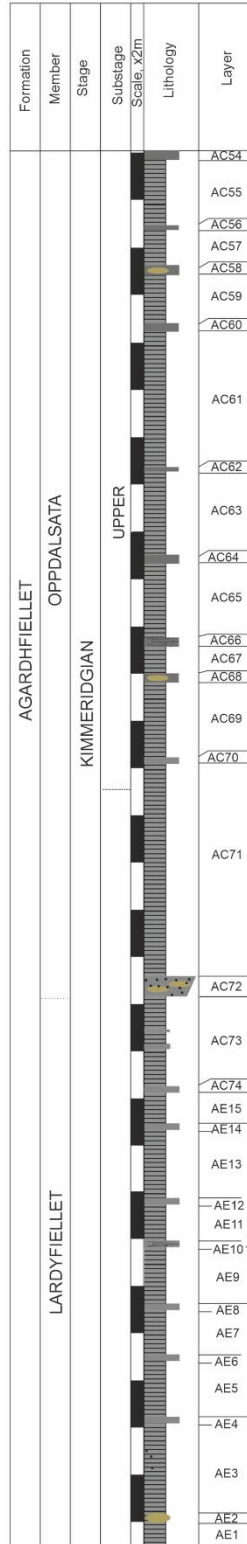
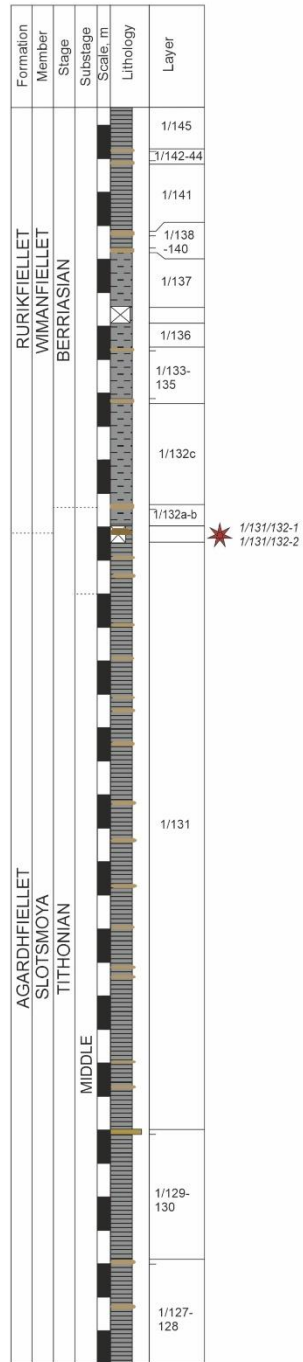
Рисунок 5. Обнажение вернеюрских отложений с телами карбонатов отобранных для изучения.

Для изучения было отобрано образцы из десяти небольших карбонатных тел, в районе Сассенфьорден из верхнеюрских-нижнемеловых отложений (Рисунок 6.).



2. Section Myklagard (AE-AC)

1. Section Festingen



3. Section Myklagard (AD)

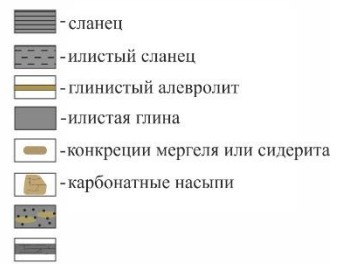
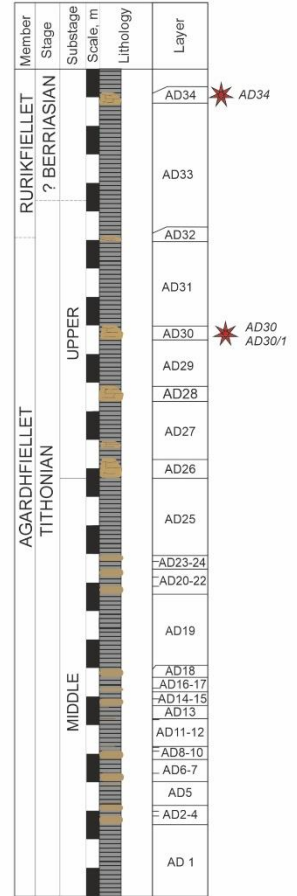


Рисунок 6. Упрощенные литологические схемы с точками отбора исследованных образцов.

Номер образца				
AC 68-1	AC 68-2	AC 68-3	AD30	AD30-1
AD34	AE 10-1	AE 10-3	1/131/132-1	1/131/132-2

Таблица 1. Изученные образцы.

Размеры образцов в пределах 5-10 см в диаметре, их внешний вид, морфология, структурно-текстурные особенности изображены на рисунке (Рисунок 7.).



Рисунок 7. Изученные образцы

## 4.2 Методы

Направление изучения	Методы	Количество образцов/шлифов
Петрография	Плоскополяризованная и отраженная световая микроскопия на поляризационном микроскопе	10
	Холодная катодолюминесценция	10
Геохимия	ISP-AES	8
	ISP-MS	8
Стабильные изотопы С и О		8

Таблица 2. Методы исследования и количество образцов.

Петрографические и катодолюминесцентные исследования проводились для 10 образцов.

Нами было выполнено петрографическое описание 10 шлифов на оптическом микроскопе Olympus BX-53 с катодолюминесцентной приставкой Mk5-2 (на базе кафедры региональной геологии Санкт-Петербургского государственного университета). Рабочие параметры приставки: вакуум 0.003 мбар, напряжение 324 кВ, ток 6–13 мкА. Для уточнения условий формирования карбонатов были изучены изотопные составы углерода и кислорода ( $\delta^{13}\text{C}$  и  $\delta^{18}\text{O}$ ) кальцита псевдоморфоз. Измерения проводили на масс-спектрометре Delta V Advanced в комплексе с элементным анализатором “Thermoelectron” и установкой Gas-Bench-II. Для анализа углерода и кислорода никакой предварительной обработки образцов не проводили. Значения  $\delta^{13}\text{C}$  и  $\delta^{18}\text{O}$  приводятся в промилле (‰) относительно стандарта V-PDB. Точность (воспроизводимость) определения  $\delta^{13}\text{C}$  и  $\delta^{18}\text{O}$  находится в пределах  $\pm 0.2\%$  (Зайцев, Покровский, 2014).

Проведены геохимические анализы валового состава и анализ каждого из 8 образцов. Измерения содержаний макроэлементов проводились на ИСП-АЭС. Все расчеты сделаны на карбонатное вещество и выполнены в ЦКП Геоаналитик ИГГ УрО РАН, Екатеринбург. Измерение концентрации Fe, Ca и Mg выполнялись на ИСП-АЭС спектрометре Optima 8000 DV (Perkin Elmer). Точность определения (1SD) не превышала 1%. Использовали следующие операционные параметры спектрометра: высокочастотная мощность – 1500 Вт; пробоподающий поток аргона – 0.7 л/мин; вспомогательный.

Измерения микроэлементного состава проведены на квадрупольном ИСП-масс-спектрометре NexION 300S (PerkinElmer). Точность определения (1SD) не превышала 5%. Аналитические работы выполнены в ЦКП Геоаналитик ИГГ УрО РАН, Екатеринбург.

Рентгенофазовый анализ проводился на базе Ресурсного центра СПбГУ на дифрактометре Rigaku Miniflex II (CuK $\alpha$  radiation, 3 $^\circ$ /min scan speed).

## 5. ЛИТОЛОГИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА И МИНЕРАЛЬНЫЙ СОСТАВ

### 5.1 Литологическая характеристика

Изучение карбонатных пород в шлифах является, обязательным в большей степени, чем для других пород, поскольку разнообразные структурные формы этих минералов, в особенности кальцита (органогенный, хемогенный, обломочный), могут быть установлены нередко только микроскопически (Фортунова и др., 2021).

Макроскопическое описание. Изученные образцы представляют собой высокопористые и кавернозные карбонатно-цементированные конкреции с зональным распределением серых и бежевых оттенков окраски. Бентические макрофоссилии неравномерно распределены внутри карбонатных тел. В донной макрофауне карбонатных тел Сассенфьордена преобладают двустворчатые моллюски малого и среднего размера. Брюхоногие моллюски, брахиоподы и червеобразные трубки встречаются совсем редко. Очаговая зональность окраски приурочена к норам трубчатых червей, биоморфным и обломочным минеральным включениям, с полыми каналами диаметром 1-2 мм и полостями диаметром до 4 мм. Зональность карбонатов проявляется в текстуре и минеральном составе.

Цемент. Карбонаты состоят непосредственно из зерен и карбонатного цемента, представляющего собой микрокристаллический кальцит. Глинисто-карбонатные и карбонатно-глинистые цементы имеют микритутовую (базальную, микрокристаллическую) тонкодисперсную структуру. Глинистое вещество лучше обнаруживается в тонких участках шлифа (AD-30, AE-10-1, AE-10-3), особенно по его краю, где реже мозаика карбонатных зерен. Это связано с тем, что более рельефные карбонатные зерна, имеющие яркие цвета интерференции, сильно маскируют глинистые минералы, отличающиеся более низким преломлением и неяркими цветами интерференции. Процентное содержание цемента в образцах 25-50%.

Зерна разной размерности распределены в цементе неравномерно. Кальцит в шлифах составляет более 70% всех форменных зерен микро и мелкокристаллических. Наиболее распространенной формой кальцита являются чешуйчатые, веерообразные, волокнистые, ромбоэдрические кристаллы. На фоне микрокристаллической массы с размером кристаллов в сотые доли миллиметра развиваются отдельные сфероагрегаты размером до 0,5 мм и более. Кристаллы зонального доломита также присутствуют в шлифах, но в подчиненном количестве, преимущественно в составе пелоидов. Форма зерен доломита значительно более простая и правильная, чем у кальцита, она стремится к ромбоэдрической. Доломит встречается

в шлифах не повсеместно (Рисунок 8), его содержание не превышает 15%. Но есть шлифы, где породообразующим является именно доломит, с гораздо более высоким процентным содержанием до 70%, 1/131/132-2, АС68-1, АС68-3, АЕ-10-1, АЕ-10-3). Доломит, вероятно, образовался в результате локализованного бактериального брожения органического вещества ниже зоны восстановления сульфатов. Вторичные изменения проявлены в доломитизации.

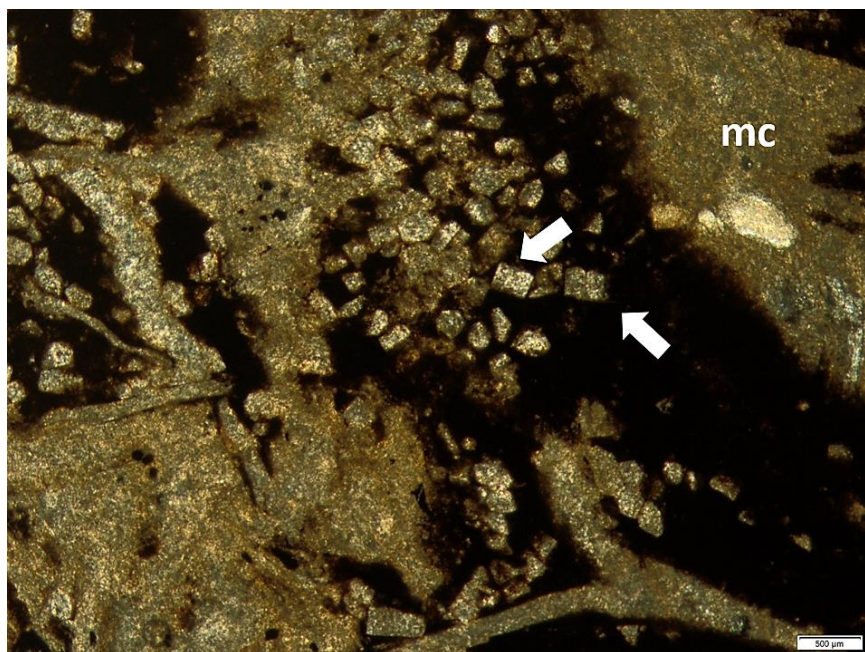


Рисунок 8. Зерна доломита в проходящем свете среди микрита (mc) и бентосного детрита.

Второстепенные компоненты. Большинство карбонатов имеет неравномерную зернистую структуру с микритным цементом с размерностью кристаллов кальцита и доломита менее 0,05 мм. Цемент включает в себя различные фрагменты органических остатков — видимые в тонких срезах известковые фораминиферы, фрагменты раковин двустворчатых моллюсков (Рисунок 8). В некоторых шлифах наблюдаются включения округлой и овальной формы, не имеющие зональности — пелоиды (Flügel, 2004). В породе фиксируются и аутигенные сульфиды, преимущественно пирит. В качестве аутигенной примеси присутствуют агрегаты размером 3 — 4 мкм, состоящие из отдельных глобул в доли микрон.



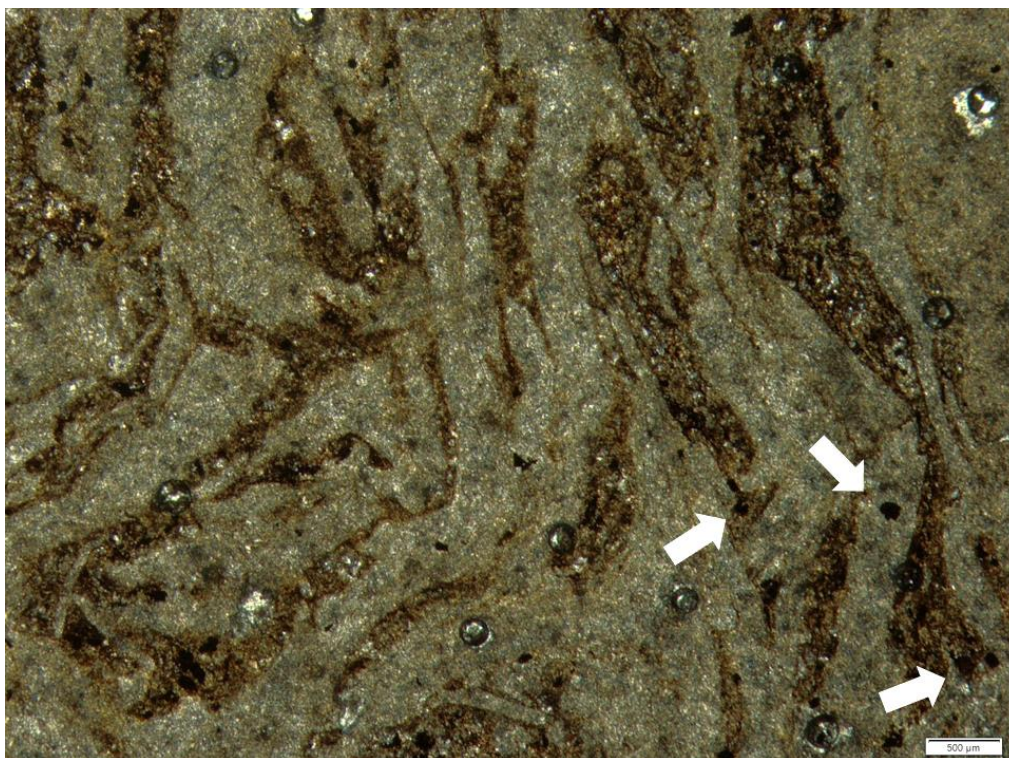


Рисунок 9. Включения пирита в виде отдельных глобул.

Катодолюминесцентная характеристика. При катодолюминесцентном свечении хорошо выделяется последовательная смена кальцитовых генераций, отражающая отдельные этапы образования и преобразования. Катодолюминесцентные исследования карбонатных минералов основаны на способности пучка электрона возбуждать слабое свечение в минералах. В зависимости от химического состава, структуры или ее дефектов, примесей различные генерации карбонатных минералов обладают разным катодолюминесцентным свечением. В основе стадийного анализа лежит идея о том, что наиболее ранняя генерация кальцита обрастает более поздними генерациями, хотя частично ранний кальцит может быть корродирован более поздними генерациями (Boggs et al., 2006).

Катодолюминесцентные исследования позволили выделить несколько генераций карбонатов.

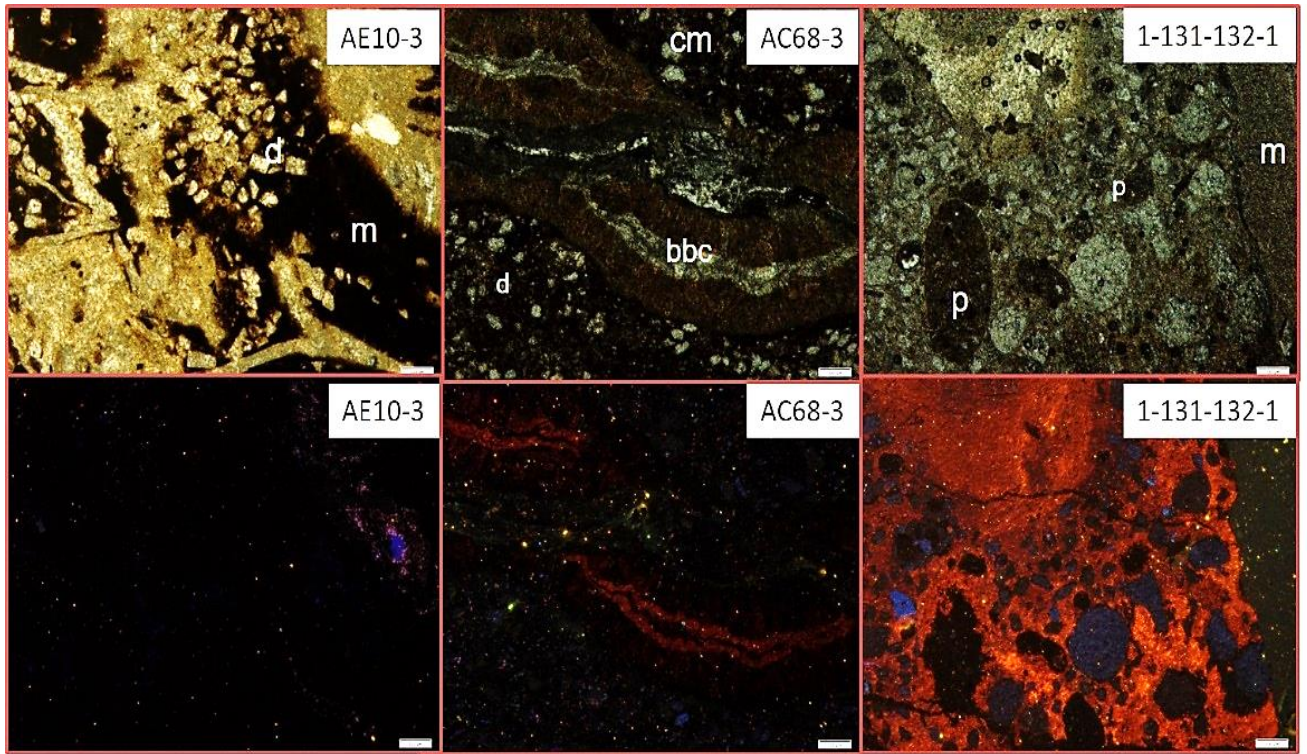


Рисунок 10. Микрофотографии изученных карбонатов просачивания в проходящем свете и катодолуминесцентном свечении; cm = комковатый микрит, m = микрит, bbc = полосчатый и ботриоидный цемент, p = пелоиды, d = доломит.

Самая ранняя генерация характеризуется черно-серым микритом, порой массивным. Следующая генерация представлена волокнистым кальцитом с веерообразной морфологией и своеобразным угасанием при поперечной поляризации. Волокнистый кальцит также может расти непосредственно на микрите или на окаменелостях и часто чередуется с желтым кальцитом в концентрических полосах. Более поздняя фаза довольно крупнозернистого, но в остальном однородного карбоната и иногда с содержанием ила, встречается в виде геопеталла, заполняющего трубки (следы жизни червей) и остатки раковин двустворчатых моллюсков. Грубый, блочные кристаллы кальцита представляет собой последнюю фазу в парагенетической последовательности, заполняющую первичные пустоты в телах. Особенно во внутренних пространствах сочлененных двустворчатых моллюсков и брахиопод (Рисунок 11).



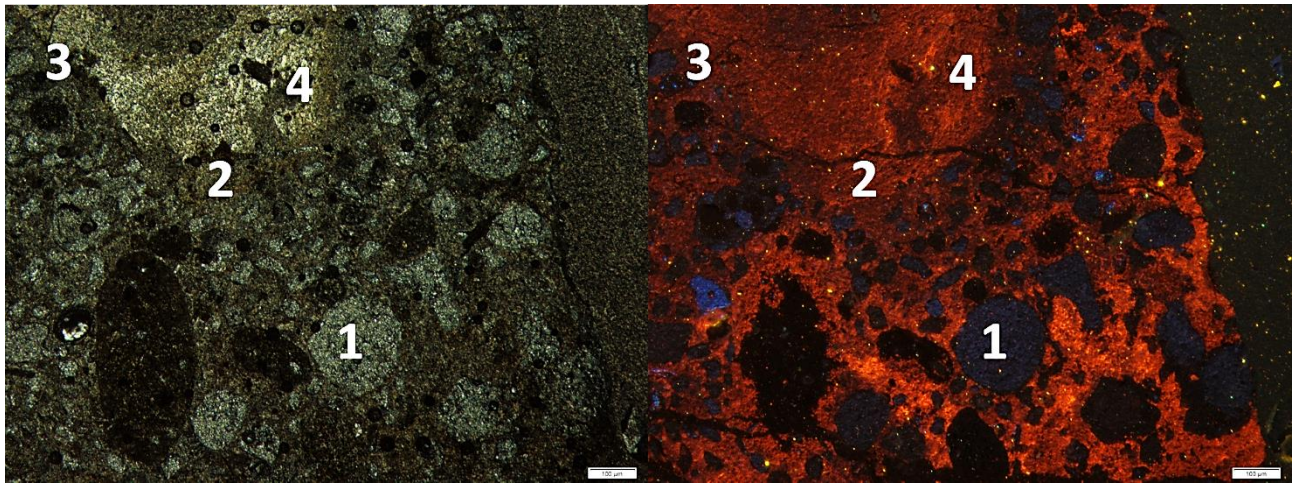


Рисунок 11. Фотографии шлифов в проходящем свете и при катодоллюминесцентном свечении. 1 – первая генерация кальцита, 2 – вторая генерация кальцита, 3 – третья генерация кальцита, 4 – четвертая генерация кальцита.

## 5.2 Минералогический состав

Название	Cal	Dol	Qu	Py	Ap	Sd	Pl	Kln	Mrc	Gp	Слюда
1/131/132-1	■	□	□	+			±				±
1/131/132-2		■	□								
AC68-1		■	□				±				
AC68-3		■	■				±			□	±
AD-30-1	■	+	+	+		□					
AD-30	■	+	+	+	□	□		±			
AE-10-1		■	□					+			+
AE-10-3		■	□	+				+			

Таблица 3. Результаты рентгенофазового анализа.

По данным рентгенофазового анализа, основные минеральные фазы, идентифицированные в породах, — это кальцит, доломит, кварц, пирит, апатит, сидерит-сподумен, каолинит, слюда. Породообразующие минералы — кальцит и доломит, второстепенными и аксессуарными являются кварц, пирит, а также присутствуют в образцах иллитные частицы, микрит, включения не идентифицированного материала, возможно, жидкие или газовые включения, пустоты и обломки фауны, терригенное вещество.



## 6. ГЕОХИМИЧЕСКАЯ И ИЗОТОПНО-ГЕОХИМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

### 6.1 Геохимические характеристики

По данным атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (ISP-AES), представленным в таблице 4, доля карбонатного вещества находится в пределах 70-90 %. На основании анализа можно выделить три основные идентифицируемые фазы Mg-кальцита с типичным содержанием Mg 8-9, 3-7 и 1-2 мол. %  $MgCO_3$ . А также Fe-кальцит в образцах AD30/1, AC68-1. Вероятно, кристаллические модификации Mg-кальцита заполняют пустоты в цементе и норы питателей детрита или же являются частью микритного агрегатного цемента с глинистыми минералами. Они также развивались в пространстве между обломочными минералами. Формы кристаллов могут отличаться и иметь признаки частичного растворения и перекристаллизации.

№обр	%				Доля карбонатного вещества, %		Навеска, г	Масса карбонатной части, г	Масса терригенной части, г
	Ca	Mg	Fe						
AD30/1	33.07	3.71	10.85	0.34	87.4	12.6	0.65188	0.56991	0.08197
AD34 вм	32.28	2.67	0.01	251.89	98.6	1.4	0.49083	0.48403	0.0068
AC68-1	28.41	9.50	11.10	0.86	51.9	48.1	0.38625	0.20061	0.18564
AD34 гр	38.46	1.16	0.55	2.09	80.4	19.6	0.59102	0.47506	0.11596
AE10-1	22.73	9.15	7.57	1.21	68.2	31.8	1.03625	0.70713	0.32912
AD30	29.68	0.74	0.05	14.15	94.2	5.8	0.83914	0.79021	0.04893
AE10-3	17.28	8.07	4.86	1.66	70.8	29.2	0.92579	0.65529	0.2705
AC68-2	16.99	6.90	5.81	1.19	53.7	46.3	1.37144	0.73688	0.63456
1/131/132-2	21.12	8.94	1.89	4.74	83.3	16.7	0.72009	0.59966	0.12043

Таблица 4. Результаты атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (ISP-AES).

Карбонаты являются важными объектами исследования, поскольку они образуются в высокодинамичных средах, где несколько биогеохимических процессов протекают в непосредственной близости. Систематический анализ содержания и соотношений микроэлементов в сочетании с геохимией стабильных изотопов углерода и кислорода, палеонтологией, и другими методами могут дать ценную информацию об условиях осадконакопления, окислительно-восстановительных условиях и способах образования аутигенных карбонатов на участках просачивания метана (Smrzka et al., 2019).

Геохимия РЗЭ (редкоземельные элементы, REE) при исследований карбонатов применяется в последние годы для реконструкции окислительно-восстановительных условий и состава флюидов во время осаждения карбонатов (Feng et al., 2010; Himmler et al., 2010). Поглощение РЗЭ минеральными поверхностями является рН-зависимым процессом. Карбонаты наследуют состав РЗЭ родительского флюида, и их надежность в качестве индикатора объясняется явно консервативным поведением во время раннего и даже позднего диагенеза.

	ppm								
	AD30/1	AD34 вм	AC68-1	AD34 тр	AE10-3	AD30	AE10-3	AC68-2	1/131/132-2
<b>Li</b>	13	1.8	0.4	5	1.6	3	1.4	0.5	2.1
<b>Be</b>	0.6	0.1	0.07	0.13	0.27	0.2	0.29	0.05	0.09
<b>Sc</b>	9	12	2.3	16	22	1	19	0.5	3.3
<b>Ti</b>	18	4	50	5	8	30	5	3	13
<b>V</b>	20	6	18	8	40	1.7	50	19	30
<b>Cr</b>	5	0.9	4.7	3.3	6	2.5	8	1.6	2.1
<b>Mn</b>	2500	15000	2000	4000	1600	1600	1700	2500	400
<b>Co</b>	5	5	9	13	2.7	11	2.9	1.4	2.2
<b>Ni</b>	16	15	24	15	15	21	15	12	16
<b>Cu</b>	3.9	1.2	8	3.7	9	3.4	13.4	2.4	2.9
<b>Zn</b>	16	3	22	13	12	10	30	5	8
<b>Ga</b>	0.6	1.2	1.3	1.7	0.6	0.5	0.7	0.4	0.24
<b>Ge</b>	0.17	0.028	0.35	0.23	0.23	0.043	0.22	0.19	0.092
<b>As</b>	1.7	0.81	3.6	4.1	4	1.3	3	4.2	2.3
<b>Se</b>	2.5	4.1	3.2	4.5	3.2	3.9	3.3	2.5	3.1
<b>Rb</b>	5	0.31	8	7	2.8	6	5	1.3	1.2
<b>Sr</b>	700	800	1000	300	1000	900	1000	1300	600
<b>Y</b>	40	40	120	120	150	90	130	30	18
<b>Zr</b>	5	4	2.7	2.5	0.6	0.31	0.3	0.09	1.4
<b>Nb</b>	0.04	0.025	0.03	0.022	0.01	0.01	0.008	0.005	0.007
<b>Mo</b>	1.6	2.6	1.7	1	1.4	0.4	0.6	0.5	8
<b>Ag</b>	0.018	0.0113	0.16	0.015	0.152	0.008	0.37	0.036	0.0128
<b>Cd</b>	0.2	< 0,0002 ppm	0.5	0.3	0.8	0.3	3	0.16	0.4
<b>Sn</b>	0.06	0.01	0.06	0.034	0.023	0.011	0.021	0.009	0.021
<b>Sb</b>	0.018	0.005	0.026	0.018	0.05	0.007	0.016	0.009	0.019
<b>Te</b>	0.047	0.07	0.055	0.022	0.059	0.053	0.07	0.09	0.044
<b>Cs</b>	0.15	0.011	0.32	0.16	0.1	0.09	0.13	0.028	0.045
<b>Ba</b>	1700	350	500	150	1400	460	800	50	1100
<b>La</b>	11	6	40	40	40	14	24	10	8
<b>Ce</b>	25	18	90	130	70	21	50	18	22
<b>Pr</b>	3.3	2.1	14	16	15	3.5	10	2.7	2.2
<b>Nd</b>	14	9	60	80	70	16	50	13	9
<b>Sm</b>	3.4	2.4	12	23	15	4	12	2.4	1.9
<b>Eu</b>	1.1	0.7	3.1	6	4	1.6	3.3	0.6	0.8
<b>Gd</b>	4	3.7	15	30	18	6	15	3.3	2.3
<b>Tb</b>	0.6	0.6	1.8	3.7	2.34	0.8	2	0.4	0.3
<b>Dy</b>	3.7	3.8	11	17	14	5	12	2.4	1.7
<b>Ho</b>	0.8	0.8	2.1	2.6	3	1.2	2.3	0.5	0.35
<b>Er</b>	2.4	2.6	5	6	8	4	6	1.4	1
<b>Tm</b>	0.34	0.38	0.6	0.6	1.1	0.5	0.8	0.17	0.13
<b>Yb</b>	2.1	2.5	2.7	2.9	6	3.3	4.5	0.9	0.8
<b>Lu</b>	0.4	0.4	0.3	0.4	0.9	0.6	0.7	0.13	0.11
<b>Hf</b>	0.09	0.034	0.1	0.12	0.09	0.05	0.07	0.018	0.03

<b>Ta</b>	0.015	0.009	0.018	0.019	0.017	0.011	0.013	0.0034	0.0029
<b>W</b>	0.06	0.04	0.07	0.04	0.05	0.25	0.04	0.012	0.04
<b>Tl</b>	0.2	0.007	0.24	0.025	0.06	0.11	0.09	0.019	1.1
<b>Pb</b>	1.2	0.13	11	3	2.8	1.1	6	0.25	0.8
<b>Bi</b>	0.041	0.0095	0.07	0.049	0.0138	0.0125	0.039	0.00152	0.0045
<b>Th</b>	3.4	0.25	6	6	1.8	1.1	3.5	0.05	1.1
<b>U</b>	11	0.43	13	3.8	7	7	5	0.44	5.1

Таблица 5. Малые и редкоземельные элементы изученных образцов

## 6.2 Распределение РЗЭ

Редкоземельные элементы (РЗЭ) имеют сходное химическое поведение из-за идентичной конфигурации внешней электронной оболочки. Сохранение характерных особенностей распределения РЗЭ в аутигенных карбонатах может подтвердить или опровергнуть, что образец был образован в условиях открытого моря и не подвергся или подвергался вторичным изменениям, повышая достоверность других геохимических, петрографических данных. На рисунке 12 показаны распределения РЗЭ и иттрия в карбонатных породах различного генезиса. РЗЭ также может предоставить информацию об относительной глубине формирования и близости к гидротермальным источникам (Tostevin et al., 2016).

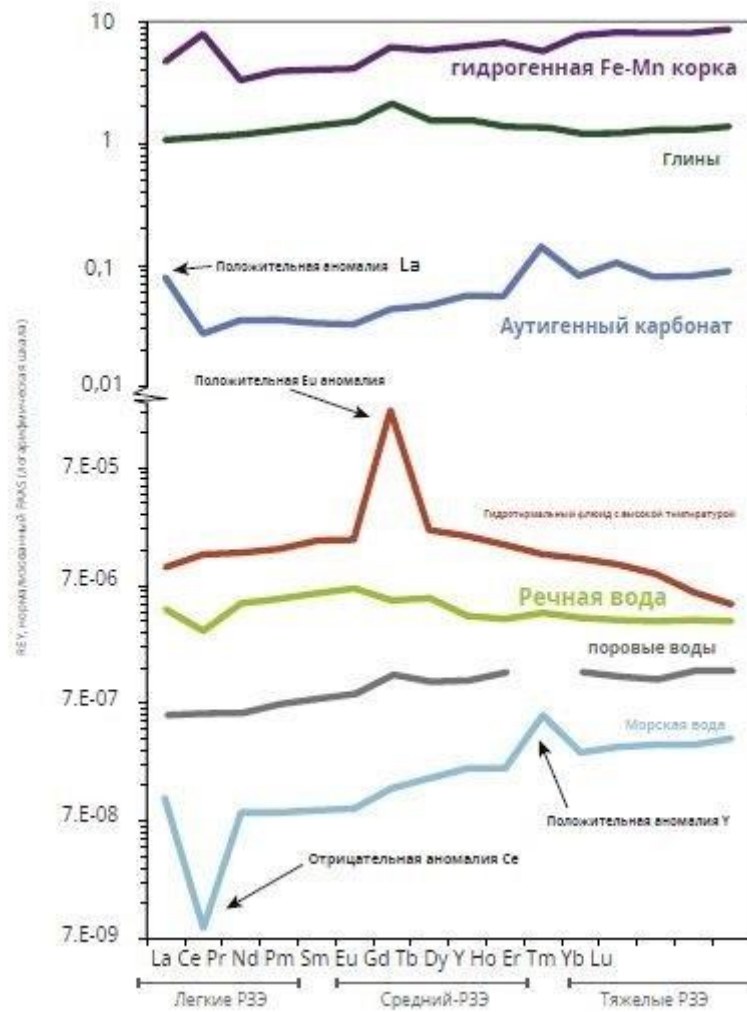


Рисунок 12. Нормализованные на PAAS спекор распределение РЗЭ карбонатных пород различного генезиса (Tostevin et al., 2016)

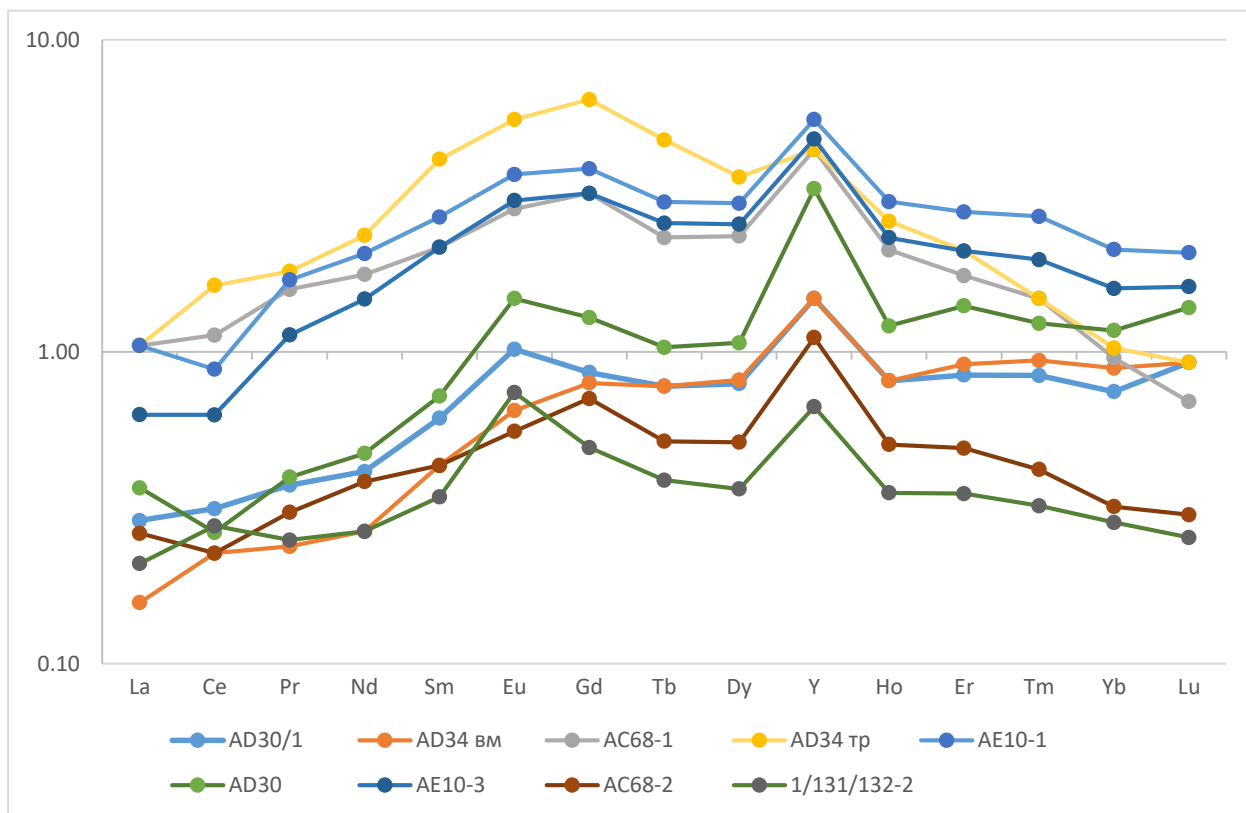


Рисунок 13. Нормированные на PAAS спектры распределения РЗЭ исследованных образцов

Редкоземельные элементы и иттрий имеют определенную закономерность распределения в морской воде, которая может сохраняться в карбонатных отложениях и породах (Tostevin et al., 2016). На рисунке приведены спектры распределения РЗЭ изученных карбонатных пород. Образцы обеднены ЛРЗЭ, фиксируется «выпуклость» средних РЗЭ. Полученные распределения сходны с таковыми в карбонатах метановых сипов (Feng et al., 2010; Tostevin et al., 2016).

Содержание Се в карбонатных породах зависит от окислительно-восстановительных условий формирования карбонатного осадка. В водах, обогащенных кислородом, Се(III) окисляется до менее растворимого Се(IV), что приводит к фракционированию от трехвалентных остальных РЗЭ. Это особенность в поведении Се приводит к возникновению цериевой аномалии. Отрицательная цериевая аномалия характерна для окислительных условий формирования карбонатных минералов и морской воды. Положительная цериевая аномалия встречается реже и характерна для отложений гиперсоленых озер, и в поровых растворах морских осадков, и при восстановительных обстановках придонных вод.

Исследованные образцы имеют либо слабую отрицательную Се аномалию, либо слабо положительную, что свидетельствует о формировании исследованных пород на границе окислительно-восстановительных условий (Smrzka et al., 2019).

Положительная аномалия Eu позволяет предположить смешение морских вод и гидротермальных флюидов (Smrzka et al., 2019).

Вопрос о том, как микроорганизмы взаимодействуют с РЗЭ в поровых водах, остается в значительной степени без ответа, поскольку до сих пор не проводились исследования взаимодействия РЗЭ с микробными сообществами (Smrzka et al., 2019). Метанотрофные бактерии способны активно утилизировать РЗЭ. В частности, легкие РЗЭ от La до Nd накапливались и активно поглощались бактериями, что позволяет предположить, что именно легкие РЗЭ играют активную роль в микробном метаболизме (Smrzka et al., 2019), и именно это, вероятно, вызвало обеднение ЛРЗЭ в исследованных образцах.

Хотя, иттрий (Y) не относится к ряду лантанидов, его часто рассматривают вместе с РЗЭ, поскольку его поведение при геохимических преобразованиях очень похоже на поведение гольмия (Ho) (Tostevin et al., 2016). Иттриевая положительная аномалия отмечается во всех проанализированных образцах, как правило, она менее выражена в образцах с высоким содержанием примеси глинистых частиц (номера образцов: AD-30, AE-10-1, AE-10-3). Положительная иттриевая аномалия характерна для состава нормальной морской воды (Tostevin et al., 2016).

В отличие от РЗЭ, гораздо меньше существует исследований по поведению молибдена (Mo) и урана (U) для реконструкции эволюции состава флюидов в современных и древних сипах. (Smrzka et al., 2019). Однако, Mo/U соотношение позволяет разделить два разных типа сиповых карбонатов: метановые и нефтяные. Обычно поведение РЗЭ в обоих типах сипов при формировании довольно схожее. А Mo/U соотношение в нефтесодержащих сипах более низкое, чем в метаносодержащих (Smrzka et al., 2016). На рисунке 14 видно, что исследованные карбонаты Сассенфьордена по геохимическим характеристикам близки к карбонатам, сформированным при просачивании нефтей, нежели метана.

Существенным фактором, влияющим на разные отношения M/U в двух типах сипов, может быть поведение U, которое возрастает с поступлением органического вещества в морские отложения в местах просачивания нефти, что и способствует более низкому соотношению Mo/U в нефтесодержащих (Smrzka et al., 2019).

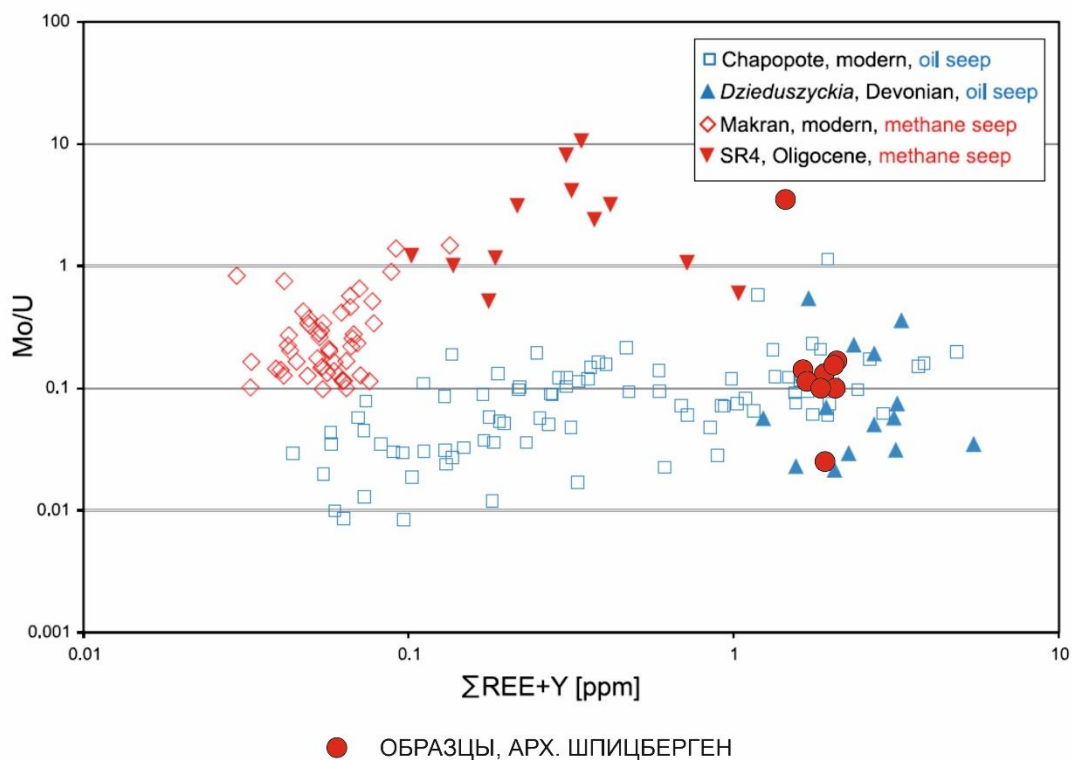


Рисунок 14. Соотношение Mo / U по сравнению с REE + Y. (Smrzka et al., 2016)

На рисунке 14 представлены соотношения Mo/U с REE + Y для исследуемых образцов, сопоставленные с соотношениями современных и древних сипов. Современные сипы южной части Мексиканского залива с преобладанием нефти, древний эквивалент которых - позднедевонское месторождение в Марокко. Современные сипы аккреционной призмы Макрана на шельфе Пакистана с преобладанием метана и древний аналог - олигоценное месторождение реки Сацоп (штат Вашингтон, США) (Smrzka et al., 2016).

### 6.3 Изотопные характеристики

Анализ распределения стабильных изотопов углерода и кислорода — важный метод для определения природы и условий образования карбонатных минералов. 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.  $\delta^{13}\text{C}$  может дать информацию об источниках углерода, который участвовал в образовании карбонатов (биогенный, абиогенный или термогенный метан, или их смесь).  $\delta^{18}\text{O}$  позволяет определять температуру поровой воды, в которой осаждаются карбонатные минералы (Hammer et al., 2011).

По распределению стабильных изотопов углерода и кислорода сиповые карбонаты от девонского и до современного возраста можно разделить на три группы, отражающие изменение состава флюидов, тектоно-осадочного режима, зависящего от времени осадконакопления и температуры. При сравнении изотопных характеристик изученных карбонатов из верхнеюрских-нижнемеловых отложений арх. Шпицбергена с группами карбонатов, выделенными среди фанерозойских карбонатов просачиваний по всему миру, прослеживается их принадлежность к группе I (Campbell et al., 2002).

Отобранные образцы карбонатов имеют схожий изотопный состав по углероду и кислороду, но некоторые вариации все же присутствуют. Образцы с преимущественно доломитовым составом имеют более высокие значения по углероду и более низкие по кислороду относительно образцов с преобладанием кальцита. В целом, все образцы имеют отрицательную величину  $\delta^{13}\text{C}$  и положительные значения  $\delta^{18}\text{O}$  значения.



Отрицательный изотопный состав углерода исследованных образцов карбонатов с преобладанием кальцита свидетельствует о том, что наиболее вероятным источником углерода был термогенный метан. Источником термогенного метана может быть газовый конденсат или залежь нефти в нижележащих осадочных толщах.

Облегчение же изотопного состава углерода в образцах с доломитом указывает на смешанный источник бикарбоната, использованного для формирования карбонатов (Логвина и др., 2009). Значительное облегчение позволяет говорить об образовании карбонатов в результате переработки углеводородов микроорганизмами (процесс анаэробного окисления метана (АОМ)). Часто в карбонатах с преобладанием доломита присутствует пирит. Осаждение этого минерала, вероятно, связано с деятельностью сульфатредуцирующих бактерий (Логвина и др., 2009).

## 7. ВЫВОДЫ

### Выводы:

- Проведенные детальные петрографические и катодлюминесцентные исследования указывают на парагенетическую последовательность в карбонатных телах Сассенфьордена, а значит, и на длительную фазу или несколько отдельных эпизодов просачивания метана.
- Карбонаты представлены доломитом и Mg-кальцитом с содержанием магния от 1% до 9%. Аутигенный пирит в некоторых образцах с преобладанием кальцита свидетельствует о восстановительных условиях образования изученных пород. Доломит, также присутствующий в шлифах, образовался в результате локализованного бактериального брожения органического вещества ниже зоны восстановления сульфатов, что говорит о том, что некоторые диагенетические стадии связаны с биогенным-органогенным преобразованием.
- Общая закономерность распределения содержаний РЗЭ и иттрия характерна для сиповых карбонатов.
- Исследованные образцы имеют либо слабую отрицательную Се аномалию, либо слабо положительную, что свидетельствует о формировании исследованных пород на границе окислительно-восстановительных условий (Smrzka et al., 2019).
- Низкое Mo/U соотношение указывает на то, что исследованные карбонаты Сассенфьордена по геохимическим характеристикам близки к карбонатам, сформированным при просачивании нефтей, нежели метана.

- Сравнение значений стабильных изотопов кислорода и углерода изученных карбонатов со значениями фанерозойских сиповых карбонатов других регионов показало, их значительную схожесть с палеозой-мезозойскими карбонатами сиповой природы.
- В целом, все образцы имеют отрицательную величину  $\delta^{13}\text{C}$  и положительные значения  $\delta^{18}\text{O}$  значения. Но некоторые вариации все же могут быть интерпретированы как этапы диагенетических преобразований.
- Наши исследования позволили показать сиповую природу необычных карбонатных линз из переходных юрско-меловых отложений арх. Шпицберген.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Жемчугова В.А.* Резервуарная седиментология карбонатных отложений // ЕАГЕ Геомодель, Москва. 2014. С. 232. УДК: 551.33.051. ISBN: 978-90-73834-70-5
2. *Занкевич Б.А., Шафранская Н.В.* Тектоническая позиция зоны газовых факелов северо-западной части Черного моря // ГПИМО. 2009. №3.
3. *Зайцев А.В., Покровский Б.Г.* Изотопный состав углерода и кислорода в карбонатных отложениях нижнего и среднего ордовика на северо-западе Русской плиты // Литология и полезные ископаемые. 2014. № 3. С. 283–291.
4. *Леин А.Ю., Богданова О.Ю., Богданов Ю.А., Магазина Л.О.* Минералогическо-геохимические особенности аутигенных карбонатов на сиповых и гидротермальных полях (на примере черноморских рифов и построек поля Лост Сити). // Океанология. 2007. Т. 47. № 4. С. 577–593
5. *Леин А.Ю., Иванов М.В.* Биохимический цикл метана в океане // Природа. 2010. № 2. С. 12-21
6. *Логвина Е.А., Матвеева Т.В.* Сравнение изотопного состава аутигенных карбонатов из различных районов мирового океана // Вестник СПбГУ. Науки о Земле. 2009. №1.
7. *Михайлова К.Ю., Рогов М.А., Ершова В.Б., Васильева К.Ю., Покровский Б.Г., Барабошкин Е.Ю.* Новые данные о стратиграфии и глендонитах свиты Каролинефьеллет (средний апт–нижний альб, нижний мел) Западного Шпицбергена // Стратиграфия. Геологическая корреляция. 2021. Т. 29 №1
8. *Фортулатова Н.К., Карцева О.А., Баранова А.В., Агафонова Г.В., Офман И.П.* Атлас структурных компонентов карбонатных пород // М.: ВНИГНИ. 2005. С. 440

9. *Шванов В.Н., Фролов В.Т., Сергеева Э.И. и др.* Систематика и классификации осадочных пород и их аналогов // СПб.: Недра. 1998.С. 352. ISBN 5-247-03764-2
10. *Шнюков Е.Ф., Топачевский И.В.* Газовые сипы Мирового океана // ГПИМО. 2019. №2 (56).
11. *Юрченко А.Ю., Блинова В.Н.* Распределение стабильных изотопов углерода и кислорода в карбонатах из осадков центральной части Баренцева моря // Вестник Московского университета. Серия 4. Геология. 2012. №6. С. 51–55. ISSN: 0579-9406
12. *Boggs S., Krinsley D.H.* Application of cathodoluminescence imaging to the study of sedimentary rocks // Cambridge University Press. 2006.
13. *Campbell K.A., Farmer J., Marais D.J.* Ancient hydrocarbon seeps from the Mesozoic convergent margin of California: carbonate geochemistry, fluids and palaeoenvironments // *Geofluids*, 2. 2002. P. 63-94.
14. *Dallmann W.K.* Geoscience atlas of Svalbard // Tromso: Norsk polarinstitutt. 2015.
15. *Elvevold S., Dallmann W., Blomeier D.* Геология Шпицбергена // Norsk Polarinstitutt Polarmiljøsentret, NO-9296, Tromsø. 2007. ISBN 978-82-7666-239-9
16. *Feng D., Chen D., Peckmann J., Bohrmann G.* Authigenic carbonates from methane seeps of the northern Congo fan: Microbial formation mechanism. // *Marine and Petroleum Geology*. 2010. V. 27. P. 748-756.
17. *Flügel E.A.* Microfacies of Carbonate Rocks: Analysis, Interpretation and Application // Berlin, Heidelberg, New York: Springer-Verlag. 2004. V. 20. P. 976.  
doi:10.1017/S0016756806221940
18. *Hammer Ø., Nakrem H.A., Little C.T., Hryniewicz K., Sandy M.R., Hurum J.H., Druckenmiller P.S., Knutsen E.M., Høyberget M.* Hydrocarbon seeps from close to the Jurassic-Cretaceous boundary, Svalbard // *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*. 2011. V. 306. P. 15-26. <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2011.03.019>
19. *Himmeler T., Bach W., Bohrmann G., Peckmann J.* Rare earth elements in authigenic methane-seep carbonates as tracers for fluid composition during early diagenesis // *Chemical Geology*. 2010. V. 277. P. 126-136.  
<https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2010.07.015>
20. *Krinsley D.H., Pye K., Boggs S., Tovey N.K.* Backscattered Scanning Electron Microscopy and Image Analysis of Sediments and Sedimentary Rocks. // Cambridge Books Online. 1998. P. 98–118.
21. *Myhre C.L., Ferré B., Platt S.M., Silyakova A., Hermansen O., Allen G. et al.* Extensive release of methane from Arctic seabed west of Svalbard during summer 2014 does not

- influence the atmosphere // *Geophysical Research Letters*. 2016. V. 43.  
<https://doi.org/10.1002/2016GL068999>
22. Pierre C., Blanc-Valleron M., Demange J., Boudouma O., Foucher J.P., Pape T., Himmler T., Fekete N., Spiess V. Authigenic carbonates from active methane seeps offshore southwest Africa // *Geo-Marine Letters*. 2012. V. 32. P. 501-513
23. Ruban A., Rudmin M., Dudarev O.V., Mazurov A. The Formation of Authigenic Carbonates at a Methane Seep Site in the Northern Part of the Laptev Sea // *Minerals*. 2020. P. 1–14. <https://doi.org/10.3390/min10110948>
24. Smrzka D., Feng D., Himmler T., Zwicker J.D., Hu Y., Monien P., Tribovillard N., Chen D.F., Peckmann J. Trace elements in methane-seep carbonates: Potentials, limitations, and perspectives. // *Earth-Science Reviews*. 2020. V. 208.  
<https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2020.103263>
25. Smrzka D., Zwicker J.D., Bach W., Feng D., Himmler T., Chen D.F., Peckmann J. The behavior of trace elements in seawater, sedimentary pore water, and their incorporation into carbonate minerals: a review // *Facies*. Springer Berlin Heidelberg. 2019. V. 65  
<https://doi.org/10.1007/s10347-019-0581-4>
26. Smrzka D., Zwicker J.D., Klügel A., Monien P., Bach W., Bohrmann G., Peckmann J. Establishing criteria to distinguish oil-seep from methane-seep carbonates // *Geology*. 2016. V. 44. P. 667-670. <https://doi.org/10.1130/G38029.1>
27. Smrzka D., Zwicker J.D., Lu Y., Sun Y., Feng D., Monien P., Bohrmann G., Peckmann J. Trace element distribution in methane-seep carbonates: The role of mineralogy and dissolved sulfide // *Chemical Geology*. 2021. V. 580 (March).  
<https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2021.120357>
28. Tostevin R., Shields G.A., Tarbuck G., He T., Clarkson M.O., Wood R.A. Effective use of cerium anomalies as a redox proxy in carbonate-dominated marine settings // *Chemical Geology*. 2016. V. 438. P. 146-162. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2016.06.027>
29. Zwicker J.D., Smrzka D., Himmler T., Monien P., Gier S., Goedert J.L., Peckmann J. Rare earth elements as tracers for microbial activity and early diagenesis: A new perspective from carbonate cements of ancient methane-seep deposits // *Chemical Geology*. 2018. V. 501(June). P. 77–85. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2018.10.010>.