

## Научные статьи

УДК 550.4 551.7

### УСЛОВИЯ ДИАГЕНЕТИЧЕСКОГО КАРБОНАТООБРАЗОВАНИЯ В КАЙНОЗОЙСКИХ ОТЛОЖЕНИЯХ ЗАПАДНОЙ КАМЧАТКИ ПО ИЗОТОПНЫМ (С И О) ДАННЫМ

© 2017 Б.Г. Покровский, Ю.Б. Гладенков

*Геологический институт РАН, 119017 Москва; e-mail: pokrov@ginras.ru*

Изотопный состав углерода и кислорода определен в 42 карбонатных конкрециях и 9 раковинах двустворок из палеоген-неогеновых отложений одного из опорных разрезов Западной Камчатки (бухта Квачина). Общий разброс значений  $\delta^{13}\text{C}$  в карбонатном материале конкреций превышает 40‰ (–29.0...14.7‰ PDB), и  $\delta^{18}\text{O}$  — 15‰ (17.2...32.4‰ SMOW), тогда как в раковинах двустворок эти параметры варьируют сравнительно слабо:  $\delta^{13}\text{C}$  от –2.8 до 2.3‰ и  $\delta^{18}\text{O}$  от 29.8 до 34.3‰). Конкреции нижней тигильской толщи (эоцен), сложенной мелководными песчаниками и конгломератами, характеризуются относительно низкими средними значениями  $\delta^{13}\text{C}$  (–12.2±8.0‰) и  $\delta^{18}\text{O}$  (24.0±4.6‰) по сравнению с конкрециями верхней белесоватой толщи (олигоцен — ранний миоцен), сложенной глубоководными алевролитами и аргиллитами с прослоями пеплов (соответственно 4.5±10.3‰ и 29.1±3.4‰). Различие в изотопном составе С и О диагенетических карбонатов является следствием изменения условий осадконакопления и постседиментационного преобразования органического вещества. Широкие вариации  $\delta^{18}\text{O}$  в конкрециях тигильской толщи свидетельствуют об образовании как в морской, так и в пресной воде в прибрежной зоне, а умеренно низкие значения  $\delta^{13}\text{C}$  позволяют предположить, что источником углерода в них были продукты окисления органического вещества, вероятно, сносившегося с суши. Более высокие и однообразные величины  $\delta^{18}\text{O}$  в конкрециях «белесоватой» толщи указывают на образование в морской воде при температурах не выше 5°C, а высокие значения  $\delta^{13}\text{C}$  на микробиальную ферментацию органического вещества с выделением обедненного  $^{13}\text{C}$  метана и обогащенной  $^{13}\text{C}$  углекислоты, которая консервировалась в конкрециях.

*Ключевые слова:* изотопы, углерод, кислород, диагенетические конкреции, палеоген, неоген, Камчатка.

#### ВВЕДЕНИЕ

Аутигенные диагенетические карбонаты играют заметную роль в глобальном углеродном цикле. В общем океаническом карбонатонакоплении их доля составляет, по некоторым оценкам (Sun, Turchin, 2014), около 10%, а в умеренных и полярных широтах, где осадочные карбонаты формируются в незначительных количествах, диагенетические карбонаты являются доминирующей формой карбонатонакопления.

Изотопные исследования, проведенные еще в 60-е — 70-е гг. прошлого века, показали, что диагенетические карбонаты характеризуются

исключительно широкими вариациями изотопного состава углерода, которые свидетельствуют об участии в их образовании продуктов деструкции и окисления органического вещества. Ультранизкие значения  $\delta^{13}\text{C} = -64.5\text{‰}$  были установлены в карбонатных корках, поднятых со дна залива Саанич-Фьорд на западе Канады (Deuser, 1970); ультравысокие (до +20‰) — в диагенетических карбонатных конкрециях из кайнозойских отложений запада США и Восточной Камчатки (Покровский, 1980; Irvin et al., 1977; Murata et al., 1967).

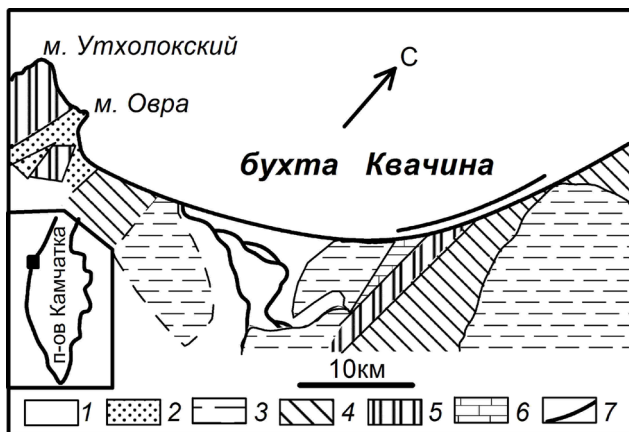
Процессы, которые ведут к образованию обедненной и обогащенной  $^{13}\text{C}$  углекислоты

в осадках, в общих чертах, известны: первая образуется в результате окисления метана, а вторая является побочным продуктом метаногенеза. Однако, если обедненный  $^{13}\text{C}$  метан и обогащенная  $^{13}\text{C}$  углекислота сосуществуют в осадках (Gu et al., 2004; Nissenbaum et al., 1972) и грязевулканических флюидах (Валяев и др., 1985; Киквадзе и др., 2014), то диагенетические конкреции с аномально-низкими и аномально-высокими величинами  $\delta^{13}\text{C}$  обычно приурочены к различным горизонтам и в одном слое осадков встречаются крайне редко. Причины такой дифференциации не ясны. Они могут быть связаны с особенностями литологического состава, типом захороненного органического вещества, климатом, глубиной, на которой образуются конкреции, и множеством других обстоятельств.

Одним из объектов, изучение которого может пролить свет на проблемы диагенетического карбонатообразования, являются кайнозойские морские отложения Камчатки, где конкреции разнообразных форм и размеров пользуются исключительно широким распространением. В настоящей статье обсуждаются результаты изучения изотопного состава углерода и кислорода в карбонатных конкрециях одного из опорных разрезов Западного побережья Камчатки, расположенного в бухте Квачина (рис. 1). Этот разрез хорошо обнажен в береговых обрывах Охотского моря, что позволяет изучать осадочные толщи в реальной последовательности.

### ГЕОЛОГИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ

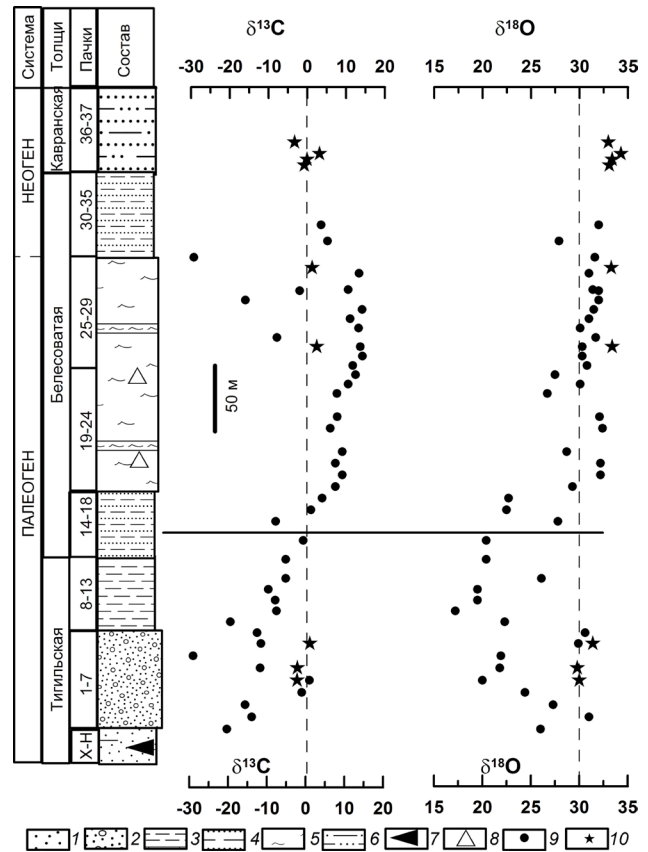
Первые сведения о представительном разрезе кайнозойских отложений в бухте Квачина появились еще в 1930–1940-х годах (Кришто-



**Рис. 1.** Геологическая карта побережья бухты Квачина Утхолокского района по (Плешаков, 1939): 1 — четвертичные отложения; 2 — андезиты Утхолокского мыса; 3 — кавранская свита; 4 — воямпольская свита; 5 — тигильская серия; 6 — омгонская свита (мел); 7 — положение берегового разреза горы Увуч.

фович, 1947; Плешаков, 1939). В дальнейшем к ним прибавились отрывочные данные, касающиеся в основном палеонтологических аспектов (Гладенков и др., 1991; Серова, 2001), а недавно разрез описан подробно в специальной статье Ю.Б. Гладенковым (2016). Поэтому далее дается лишь его обобщенная характеристика.

Данный разрез представлен осадочными терригенными толщами общей мощностью около 450 м палеогенового и неогенового возраста (рис. 2). Стратиграфически снизу вверх здесь выделены 37 литологических пачек, относящихся к двум, по И.Б. Плешакову (1939), сериям или толщам: «тигельской» (пачки 1–13) и «белесоватой» (пачки 14–35). Самые верхние пачки 36 и 37 относятся к более молодой «кавранской» серии. В настоящее время уже получены предварительные результаты изучения палеонтологических остатков (моллюсков, фораминифер, диатомовых,



**Рис. 2.** Вариации изотопного состава углерода и кислорода в диагенетических карбонатах Западной Камчатки: 1 — пески; 2 — гравелиты; 3 — алевролиты; 4 — глинистые сланцы; 5 — диатомиты; 6 — песчаные сланцы; 7 — угли; 8 — туфы; 9 — изотопный состав кислорода и углерода в карбонатном материале конкреций; 10 — то же в раковинах моллюсков. Горизонтальная линия показывает приблизительное положение нижней границы формирования открыто морской холодноводной обстановки с доминированием в поровых водах метаногенной углекислоты.

спор и пыльцы с диноцистами), что позволяет осуществлять корреляцию данного разреза со стратотипическим разрезом кайнозоя Западной Камчатки, который известен в литературе как «точилинский» разрез. Не останавливаясь специально на анализе палеонтологических остатков и обосновании возраста отдельных пачек разреза, сделаем несколько общих замечаний по его строению. Во-первых, по комплексам моллюсков в нем можно наметить горизонты региональной стратиграфической шкалы кайнозоя Западной Камчатки (Решения ..., 1998): снатольский (средний эоцен), ковачинский (средне-верхний эоцен), утхолокско-вивентекский (олигоцен), кулувенский (нижний миоцен), ильинский (средний миоцен). Однако в разрезе практически не узнается аманинско-гакхинский горизонт верхнего эоцена-олигоцена. Характерные для горизонта моллюски *Yoldia cerussata*, *Y. longissima*, *Modiolus solea*, *Papyridea harrimani*, *Turritella tokunagai* и другие виды, которые в большом количестве встречаются в аманинской и гакхинской свитах района, в тигильской серии бухты Квачина отсутствуют. Это заставляет думать, что мощность этого горизонта здесь сокращена или в разрезе имеется перерыв (или размыв), приходящийся на аманинско-гакхинское время.

Во-вторых, с позиции формационно-фациального анализа данный разрез распадается на три части. Нижняя часть (пачки 1–13) — это мелководные осадки (конгломераты и песчаники с соответствующим комплексом моллюсков тепловодного типа), залегающие с размывом и угловым несогласием на подстилающих породах. Эта часть разреза приходится на средний-верхний эоцен. Средняя часть разреза (пачки 14–29) представлена в основном относительно глубоководными образованиями: алевролиты, опоковидные аргиллиты с пепловыми прослоями, которые характеризуются сравнительно холодноводными глубоководными моллюсками. Возраст этих пачек соответствует в целом олигоцену. Верхняя часть описываемого разреза (пачки 30–35) — это преимущественно песчаники со сравнительно мелководными и относительно теплолюбивыми моллюсками. Ее возраст нижний миоцен (видимо, с небольшой частью олигоцена). Эти три части разреза бухты Квачина соответствуют крупному седиментационному циклу среднего эоцена — нижнего миоцена, который хорошо узнается и в других районах Западной Камчатки. Стратиграфически выше породы этого цикла сменяются осадками другого цикла — среднего-верхнего миоцена (пачки 36–37) — которые соответствуют началу кавранской серии. В ряде районов Камчатки ее отложения трансгрессивно перекрывают более древние толщи. Моллюски основания цикла

принадлежат мелководным и сравнительно тепловодным сообществам.

Эти литологические части квачинского разреза четко маркируются трофическими группировками моллюсков. Для нижней части разреза (эоцен) характерны мелководные неподвижные и малоподвижные сестенофаги, встречающиеся обычно до 50 м глубины. Средняя часть (олигоцен) содержит моллюски, относящиеся в основном к собирающим детритофагам и частично к подвижным сестенофагам. Они обычно характеризуют относительно глубоководные уровни морских бассейнов (до 100–300 м). Для верхней части разреза (миоцен) снова типичны мелководные сообщества моллюсков, в основном сестенофаги. Здесь преобладают роды, обитающие обычно на глубинах до 50 м. Для самых верхов разреза характерны мелководные, прибрежные сообщества неподвижных фильтраторов.

## АНАЛИТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

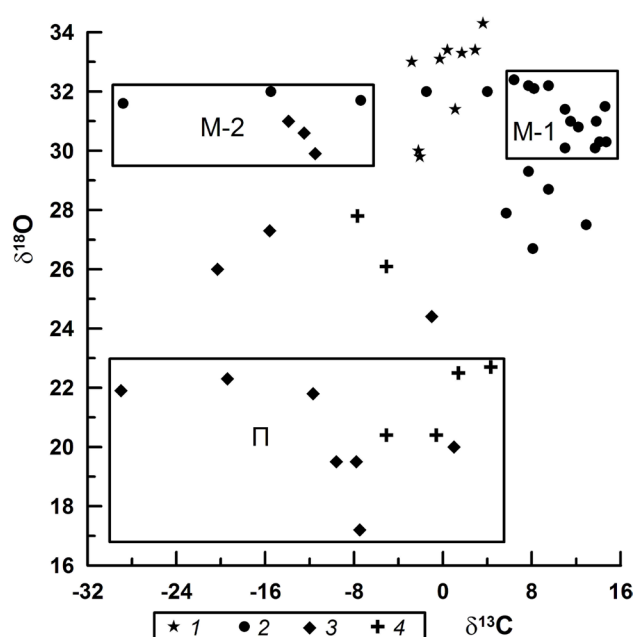
Для определения изотопного состава углерода и кислорода в карбонатах был использован комплекс аппаратуры корпорации Thermoelectron, включающий масс-спектрометр Delta V Advantage и установку Gas-Bench-II и 100% ортофосфорная кислота. Значения  $\delta^{13}\text{C}$  в промилле относительно стандарта PDB, значения  $\delta^{18}\text{O}$  в промилле относительно стандарта SMOW, связанным со стандартом PDB, который также используется в ряде публикаций, формулой (Friedman, O'Neil, 1977):  $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}} = 1.03086 \times \delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}} + 30.86$ . Для привязки результатов анализов к PDB и SMOW использовались сверочные пробы и стандарты КН-2, IAEA C-O-1, NBS-19. Точность определения  $\delta^{18}\text{O}$  и  $\delta^{13}\text{C}$  находится в пределах  $\pm 0.2\%$  и  $\pm 0.1\%$  соответственно.

## РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Общий разброс значений  $\delta^{13}\text{C}$  в карбонатном материале конкреций охватывает интервал от  $-29.0$  до  $14.7\%$ , а значений  $\delta^{18}\text{O}$  — от  $17.2$  до  $32.4\%$  (табл. 1). Снизу вверх по разрезу отчетливо проявляется общий тренд обогащения карбонатов тяжелыми изотопами углерода и кислорода (рис. 2), однако на двухмерной диаграмме (рис. 3) корреляция между  $\delta^{13}\text{C}$  и  $\delta^{18}\text{O}$  отсутствует, так как общий тренд осложнен сильными флюктуациями второго порядка. Средние значения  $\delta^{13}\text{C}$  и  $\delta^{18}\text{O}$  в конкрециях тигильской толщи (соответственно  $-12.2 \pm 8.0\%$  и  $24.0 \pm 4.6\%$ ) заметно ниже, чем в конкрециях белесоватой толщи (соответственно  $4.5 \pm 10.3\%$  и  $29.1 \pm 3.4\%$ ). Контраст существенно сильнее, если сравнивать средние части названных толщ (рис. 1), тогда как в их

**Таблица 1.** Изотопный состав углерода и кислорода в карбонате диагенетических конкреций из палеоген-неогеновых отложений Западной Камчатки.

№ образца	№ пачки	$\delta^{13}\text{C}$ , ‰ PDB	$\delta^{18}\text{O}$ , ‰ SMOW
Тигильская толща			
2-u	2	-20.3	26.0
3-u	3	-13.9	31.0
4-u	4	-15.6	27.3
4/1-u	4	-1.0	24.4
6-u	6	1.0	20.0
7-u	6	-11.7	21.8
7/2-u	6	-29.0	21.9
8-u	8	-11.5	29.9
9-u	9	-12.5	30.6
10-u	10	-19.4	22.3
11-u	11	-7.5	17.2
11/1-u	11	-7.8	19.5
12-u	12	-9.6	19.5
Белесоватая толща			
15-u	15	-5.1	26.1
16-u	16	-5.1	20.4
17-u	17	-0.6	20.4
19-u	19	-7.7	27.8
20-u	20	1.4	22.5
21/2-u	21	4.3	22.7
21-u	21	7.7	29.3
22-u	22	9.5	32.2
22/1-u	22	7.7	32.2
22/4-u	22	9.5	28.7
22/5-u	22	-11.5	12.0
22/6-u	22	6.4	32.4
23/1-u	23	8.2	32.1
24/1-u	24	8.1	26.7
25-u	25	11.0	30.1
26-u	26	12.9	27.5
26/1-u	26	12.2	30.8
26/2-u	26	14.7	30.3
27-u	27	14.1	30.3
27/1-u	27	-7.4	31.7
27/2-u	27	13.7	30.1
27/3-u	27	11.5	31.0
27/4-u	27	14.6	31.5
28-u	28	-15.5	32.0
29-u	29	-1.5	32.0
30-u	30	11.0	31.4
30/1-u	30	13.8	31.0
32-u	32	-28.8	31.6
33/1-u	33	5.7	27.9
35/1-u	35	4.0	32.0



**Рис. 3.** Соотношение изотопного состава углерода и кислорода в карбонатах палеоген-неогеновых отложений Западной Камчатки: 1 — раковины моллюсков; 2 — конкреции белесоватой толщи; 3 — конкреции тигильской толщи; 4 — конкреции переходных слоев от тигильской к белесоватой толще. Квадратами показаны типичные изотопные характеристики: M-1 — морских диагенетических карбонатов, сформированных метаногенной углекислотой; M-2 — морских диагенетических карбонатов, сформированных продуктами окисления органического вещества или метана; П — пресноводных диагенетических карбонатов, сформированных продуктами окисления органического вещества.

нижних и верхних пачках обеих толщ разброс значений  $\delta^{13}\text{C}$  и  $\delta^{18}\text{O}$  увеличивается.

В отличие от конкреций, раковины двустворок (табл. 2) характеризуются сравнительно однообразным изотопным составом углерода ( $\delta^{13}\text{C}$  от  $-2.8$  до  $2.3\text{‰}$ ) и кислорода ( $\delta^{18}\text{O}$  от  $29.8$  до  $34.3\text{‰}$ ), причем в раковинах белесоватой толщи значения  $\delta^{13}\text{C}$  и  $\delta^{18}\text{O}$  несколько выше, чем в раковинах тигильской толщи (рис. 2).

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

**Углерод.** Среди продуктов деструкции органического вещества, которые участвуют в диагенетическом карбонатообразовании, можно выделить три основные группы, резко отличные по изотопному составу углерода: 1) углекислота, образующаяся в результате непосредственного окисления органического вещества,  $\delta^{13}\text{C} \sim -20\text{...}-30\text{‰}$ ; 2) микробиальный метан, характеризующийся значениями  $\delta^{13}\text{C} \sim -60\text{...}-75\text{‰}$  и продукты его окисления с близким изотопным составом; 3) углекислота с высокими значениями  $\delta^{13}\text{C} \sim 20\text{...}25\text{‰}$ , которая образуется в ходе

**Таблица 2.** Изотопный состав раковин моллюсков из палеоген-неогеновых отложений Западной Камчатки.

№ образца	№ пачки	d	d
Тигильская толща			
6	6	-2.2	30.0
7	7	-2.1	29.8
8	8	1.1	31.4
Белесоватая толща			
27	27	2.9	33.4
31	31	1.7	33.3
Кавранская толща			
36-1	36	-2.8	33.0
36-2	36	3.6	34.3
36-3	36	0.4	33.4
36-4	36	-0.3	33.1

микробиального метаноге́неза в приблизительной пропорции  $\text{CO}_2/\text{CH}_4 = 1/4$  (Gu et al., 2004). Хотя изотопный состав углерода в охарактеризованных выше продуктах резко различен, связать карбонатообразование с каким-либо из них конкретно не всегда оказывается возможным, так как в диагенезе они могут смешиваться в любых сочетаниях. Следует также учитывать, что в диагенетических растворах может присутствовать углекислота с величинами  $\delta^{13}\text{C} \sim 0 \pm 2\%$ , проникающая из водной толщи или образующаяся в результате растворения раковин.

Обогащенная  $^{13}\text{C}$  метаногенная углекислота, очевидно, доминировала в образовании конкреций из пачек 25–30 белесоватой толщи, в которых, за редкими исключениями, значения  $\delta^{13}\text{C}$  не опускаются ниже 10‰. Появление метаногенной углекислоты в осадках, несомненно, произошло значительно раньше — как минимум в подошве белесоватой толщи, где появляются конкреции с величинами  $\delta^{13}\text{C} > 4\%$ . Так же, как в более молодых отложениях Северо-Западной Пацифики (Покровский, 1980; Woo, Khim, 2005), обогащенные  $^{13}\text{C}$  конкреции ассоциируют с тонкозернистыми породами, обогащенными раковинами диатомовых водорослей, тогда как в грубозернистых терригенных породах тигильской толщи они отсутствуют.

Несомненное появление в осадках метана и реальная возможность его окисления в результате реакции с растворенным в поровых водах сульфат-ионом, дают основания предположить, что обедненные  $^{13}\text{C}$  карбонаты связаны, собственно, с окислением метана. Однако конкреции с ультранизкими значениями  $\delta^{13}\text{C} < -40\%$ , которые нередко встречаются в северных морях (Леин и др., 1989; Колесник и др., 2015; Deuser, 1970) и однозначно указывают на метановый источник

углекислоты, в изученном разрезе отсутствуют. Значения  $\delta^{13}\text{C}$  в интервале  $-20\text{...}-30\%$  можно связывать как с продуктами окисления органического вещества, так и с продуктами окислением метана, в той или иной степени разбавленными обогащенной  $^{13}\text{C}$  углекислотой. С известной осторожностью можно предположить, что обедненные  $^{13}\text{C}$  карбонаты белесоватой толщи, количество которых сравнительно невелико, имеют смешанный источник, тогда как близкие по изотопному составу конкреции тигильской толщи не связаны с метаноге́незом и являются продуктом окисления органического вещества.

Сравнительно небольшая часть конкреций характеризуется «нормально-морским» изотопным составом углерода ( $\delta^{13}\text{C} = 0 \pm 2\%$ ) который формально можно было бы связать с растворением раковинного материала, однако попадание в этот интервал представляется случайным результатом смешения разнородных продуктов деструкции и окисления органического вещества. Следует также отметить, что большой разброс значений  $\delta^{13}\text{C}$  в поровых водах и конкрециях может быть обусловлен кинетическими эффектами, связанными с бактериальным восстановлением углекислоты до метана. В силу не совсем понятных причин, образование конкреций не сопровождалось растворением раковин, которые хорошо сохраняются внутри конкреций.

*Кислород.* Изотопный состав кислорода аутигенных карбонатов определяется изотопным составом воды и температурой, при которой они формируются. Существует около десятка экспериментально установленных формул, связывающих изотопный состав кислорода в карбонате и температуру его формирования (Beaudoin, Therrien, 2004), разница между которыми сравнительно невелика. Одна из наиболее часто используемых (Kim, O'Neil, 1997):

$$1000 \ln \alpha = \delta^{18}\text{O}_{\text{кальцит}} - \delta^{18}\text{O}_{\text{вода}} = 18.030 \cdot 1000/T - 32.42, (1)$$

где  $\alpha$  — коэффициент фракционирования, а значения  $\delta^{18}\text{O}_{\text{кальцита}}$  и  $\delta^{18}\text{O}_{\text{воды}}$  даны в промилле относительно стандарта SMOW.

Формальная точность определения изотопно-кислородных температур не превышает  $\pm 1^\circ\text{C}$ , однако реальная точность с трудом поддается оценке, так как зависит от неизвестной величины — изотопного состава воды. Согласно современным представлениям, средние значения  $\delta^{18}\text{O}$  в водах открытых морей и океанов в палеоцене и эоцене, при отсутствии полярных ледников, были меньше, чем в современных ( $\sim \delta^{18}\text{O} = 0 \pm 1\%$ ) не более, чем на 1–1.5‰, а начиная с олигоцена и появления антарктического оледенения — близкими к современным (Grossman, 2012). В опресненных и эвапоритовых бассейнах, а также в диагенетических растворах эта

величина могла меняться в значительно более широких пределах.

Расчеты, сделанные по приведенной выше формуле для раковин двустворок (табл. 2), при условии  $\delta^{18}\text{O}_{\text{воды}} = 0\text{‰}$ , дают для белесоватой толщи температуры в интервале от 4° до 8°C, которые представляются вполне реалистичными, и несколько более высокие температуры: 14°–20°C для тигильской толщи. Что отражает это различие — потепление или пониженные на 1–2‰ значения  $\delta^{18}\text{O}$  в водной толще Тигильского палеобассейна, сказать трудно. Следует также учесть, что раковины тигильской толщи отличаются плохой сохранностью и могут содержать некоторое количество диагенетического карбоната.

Как уже отмечалось, конкреции, в отличие от раковин, характеризуются очень широкими вариациями изотопного состава кислорода. Если допустить, что все они формировались, так же, как раковины, в равновесии с обычной морской водой, можно сделать вывод о чрезвычайно широком температурном диапазоне их формирования — от 10°C до 100°C, который, учитывая геологическую обстановку и характер постседиментационных изменений, представляется нереалистичным и заставляет предположить сильные изменения изотопного состава воды.

Большой разброс значений  $\delta^{18}\text{O}$  характерен главным образом для конкреций тигильской толщи, тогда как конкреции белесоватой толщи характеризуются сравнительно однообразным изотопным составом кислорода (рис. 1), который в пересчете на температуры соответствует интервалу 10–20°C. Эти температуры несколько выше рассчитанных для раковин белесоватой толщи, что может быть связано с быстрым погружением и прогревом осадков в условиях повышенного термического градиента. Более вероятно, однако, что поровые воды, в равновесии с которыми формировались конкреции, были на 2–3‰ обеднены  $^{18}\text{O}$  по сравнению с придонной водой. Установлено, что такого рода смещение характерно для осадков, богатых вулканическим материалом и связано с его замещением в диагенезе низкотемпературными глинистыми минералами (Lawrence, Gieskes, 1981; Taran et al., 1998). Для большей части конкреций белесоватой толщи характерна отрицательная корреляция  $\delta^{18}\text{O}$  и  $\delta^{13}\text{C}$  (рис. 2), которая может интерпретироваться как линия смещения придонных вод ( $\delta^{18}\text{O} = 0 \pm 1 - 2\text{‰}$  и  $\delta^{13}\text{C}_{\text{рну}} = 0 \pm 1 - 2\text{‰}$ ) и диагенетических поровых растворов ( $\delta^{18}\text{O} < -2\text{‰}$  и  $\delta^{13}\text{C}_{\text{рну}} > 15\text{‰}$ ), где рну — растворенный неорганический углерод.

Для объяснения очень низких значений  $\delta^{18}\text{O}$  в конкрециях тигильской толщи рассмотренный выше механизм обеднения поровых вод тяжелым изотопом углерода, однако, не пригоден — во-первых, потому, что величина требуемого

уменьшения величин  $\delta^{18}\text{O}$  в воде слишком велика, и во-вторых, потому, что тигильская толща, в отличие от белесоватой, практически не содержит вулканогенный материал.

Можно было бы предположить, что белесоватая толща формировалась в сильно опресненном бассейне, однако этому противоречит наличие в белесоватой толще раковин моллюсков с «нормально-морским» изотопным составом. По той же причине мы должны отклонить возможность перекристаллизации конкреций на большой глубине при высоких температурах — тонкостенные раковины этот процесс должен был бы затронуть в еще большей степени. Существенное различие в изотопном составе кислорода конкреций и раковин, по-видимому, объясняется периодически повторяющимся затоплением и осушением территории. Моллюски жили, очевидно, только в морской воде, тогда как формирование конкреций происходило как во время трансгрессий, так и во время регрессий и замещения в осадках морской воды пресной.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На рубеже палеогена и неогена на Западной Камчатке произошла смена условий осадконакопления, среди прочего повлекшая за собой изменение условий деструкции органического вещества в осадках и особенностей фиксации окисленных форм углерода в диагенетических карбонатных конкрециях. Эти изменения выразительно проявлены в изотопном составе углерода и кислорода диагенетических карбонатов.

Нижняя, тигильская толща, обычно относимая к палеогену, характеризуется широкими вариациями  $\delta^{18}\text{O}$  в конкрециях (17.2...31.0‰) и относительно однообразными значениями  $\delta^{18}\text{O}$  в раковинах моллюсков (29.8..31.4‰), что свидетельствует о частом затоплении и осушении территории, вследствие чего осадки периодически насыщались то морской, то пресной водой. Моллюски жили, очевидно, только в морской воде, тогда как формирование конкреций происходило как во время трансгрессий, так и во время регрессий и замещения в осадках морской воды пресной. Умеренно низкие значения  $\delta^{13}\text{C}$  в конкрециях тигильской толщи ( $\delta^{13}\text{C}_{\text{средняя}} = -12.2 \pm 8.0\text{‰}$ ) позволяют предположить, что источником углерода в них были продукты окисления органического вещества, вероятно, сносившегося с суши. Явных следов метанообразования в изотопном составе диагенетических карбонатов тигильской толщи не наблюдается.

Средние значения  $\delta^{13}\text{C}$  в конкрециях белесоватой толщи ( $4.5 \pm 10.3\text{‰}$ ) почти на 20‰ выше, чем в конкрециях тигильской толщи, а максимальные

достигают 14.7%. Не вызывает сомнений участие в их образовании обогащенной тяжелым изотопом углерода метаногенной углекислоты. Хотя обедненный  $^{13}\text{C}$  метан при этом, несомненно, формировался в значительно больших количествах, чем обогащенная  $^{13}\text{C}$  углекислота, явных следов участия в диагенетическом карбонатообразовании продуктов окисления метана не наблюдается и в белесоватой толще. Возможно, причина этого заключается в том, что метан консервировался в форме метангидратов и тем самым исключался из диагенетических процессов.

Изотопный состав кислорода в раковинах моллюсков (33.0–34.3‰) позволяет утверждать, что белесоватая толща накапливалась в открыто морских условиях при весьма низких температурах, не превышавших 4–8°C. При близких температурах, по-видимому, формировались и конкреции, в которых заметные вариации и, в среднем, несколько более низкие величины  $\delta^{18}\text{O}$  объясняются диагенетической модификацией изотопного состава поровых вод вследствие низкотемпературного взаимодействия с вулканическим материалом.

Смена геохимического режима диагенетического карбонатообразования была постепенной. В верхней части тигильской толщи и нижней части белесоватой толщи наблюдается постепенное увеличение значений  $\delta^{13}\text{C}$  от отрицательных к положительным, и значений  $\delta^{18}\text{O}$  от низких пресноводных до высоких морских. Нижнюю границу окончательного формирования открыто морской холодноводной обстановки с доминированием в поровых водах метаногенной углекислоты можно провести примерно в 50 метрах выше границы тигильской и белесоватой толщ.

Изотопные исследования выполнены в соответствии с госзаданиями № 201253186 и № АААА-А17-117030610118 ГИН РАН при поддержке проекта РФФИ № 16-05-00199 и Программы № 22 фундаментальных исследований Президиума РАН.

#### Список литературы

- Валяев Б.М., Гринченко Ю.И., Ерохин В.Е. и др.* Изотопный облик газов грязевых вулканов // Литология и полезные ископаемые. 1985. № 1. С. 72–87.
- Гладенков Ю.Б., Синельникова В.Н., Шанцер А.Е. и др.* Эоцен Западной Камчатки. М.: Наука, 1991. 184 с.
- Гладенков Ю.Б.* Расчленение опорного разреза кайнозоя бухты Квачина западной Камчатки и проблемы его корреляции // Стратиграфия. Геологическая корреляция. 2016. Т. 24. № 6. С. 101–113.
- Киквадзе О.Е., Лаврушин В.Ю., Покровский Б.Г., Поляк Б.Г.* Изотопный и химический состав грязевулканических газов Таманского полуострова и проблемы их генезиса // Литология и полезные ископаемые. 2014. № 6. С. 525–538.
- Колесник О.Н., Колесник А.Н., Покровский Б.Г.* О находке аутигенного метанопродуктового карбоната в Чукотском море // ДАН. 2014. Т. 458. № 3. С. 330–332.
- Криштофович Л.В.* Стратиграфия и фауна тигильской толщи западного побережья Камчатки. Л.: Ленгостоптехиздат, 1947 (Труды ВНИГРИ. Новая сер. Вып. 23). 151 с.
- Леин А.Ю., Гальченко В.Ф., Покровский Б.Г. и др.* Морские карбонатные конкреции как результат процессов микробного окисления газ-гидратного метана в Охотском море // Геохимия. 1989. № 10. 1396–1406.
- Плешаков И.Б.* Третичные отложения Утхолокского района на западном побережье Камчатки. Л.—М.: ГОНГИ НКТП СССР, 1939 (Труды ИГРИ. Сер. А. Вып. 123). 38 с.
- Покровский Б.Г.* Условия образования диагенетических карбонатов кайнозойских отложений о. Карагинского (Восточная Камчатка) // Изв. АН СССР. Сер. геол. 1980. № 12. С. 88–98.
- Решения рабочих межведомственных региональных стратиграфических совещаний по палеогену и неогену восточных районов России — Камчатки, Корякского нагорья, Сахалина и Курильских островов. Объяснительная записка к стратиграфическим схемам. М.: ГЕОС, 1998. 147 с.
- Серова М.Я.* Фораминиферы и биостратиграфия верхнего палеогена Северной Пацифики. М.: Наука, 2001. 215 с.
- Beaudoin G., Therrien P.* The web stable isotope fractionation calculator. Handbook of stable isotope analytical techniques (I) / Ed. De Groot P.A. Elsevier, 2004. P. 1045–1047.
- Curtis C.D., Coleman M.L., Love L.G.* Pore water evolution during sediment burial from isotopic and mineral chemistry of calcite, dolomite and siderite concretions // Geochimica et Cosmochimica. 1986. V. 50. P. 2321–2334.
- Deuser W.G.* Extreme  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  variations in Quaternary dolomites from the continental shelf // Earth Planetary Science Letters. 1970. V. 8. P. 118–124.
- Gautier D.L., Claypool G.E.* Interpretation of methanic diagenesis in ancient sediments by analogy with process in modern diagenetic environments // Clastic Diagenesis / Eds. McDonald D.A., Surdam R.C. Am. Assoc. Pet. Geol. Mem., 1984. V. 37. P. 111–123.
- Grossman E.L.* Oxygen isotope stratigraphy // The Geologic Time Scale / Eds. Gradstein F.M., Ogg J.G., Schmitz M.D., Ogg G.M.. Boston, USA. Elsevier, 2012. Ch. 10. P. 181–206.

- Gu B., Schelske C.L., Hodel D.A.* Extreme  $^{13}\text{C}$  enrichment in shallow hypereutrophic lake: Implication for carbon cycling // *Limnology and Oceanography*. 2004. V. 49. № 4. P. 1152–1159.
- Irwin H., Curtis C., Coleman M.* Isotopic evidence for the source of diagenetic carbonate during burial of organic-rich sediments // *Nature*. 1977. V. 269. P. 209–213.
- Kim S.-T., O'Neil J.R.* Equilibrium and nonequilibrium oxygen isotope effects in synthetic carbonates // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1997. V. 61. P. 3461–3475.
- Lawrence J.R., Gieskes J.M.* Constraints on water transport and alteration in the oceanic crust from the isotopic composition of pore water // *JGR*. 1981. V. 86. P. 7924–7934.
- Murata K., Friedman I., Madsen B.M.* Carbon-13 rich diagenetic carbonates in Miocene formations of California and Oregon // *Science*. 1967. V. 156. № 3781.
- Nissenbaum A., Presley B.J., Kaplan I.R.* Early diagenesis in reducing fiord Saxanish Inlet, British Columbia. // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1972. V. 36. № 9. P. 1007–1027.
- Sun X., Turchin A.V.* Significant contribution of authigenic carbonate to marine carbonate burial // *Nature Geoscience*. 2014. V. 7. № 3. P. 201–204.
- Taran Yu. A., Fisher T.P., Pokrovsky B.G. et al.* Geochemistry of the volcano-hydrothermal system of El Chichon volcano, Chiapas, Mexico // *Bulletin of Volcanology*. 1998. V. 59. № 6. P. 436–449.
- Woo K.S., Khim B.-K.* Stable oxygen and carbon isotopes of carbonate concretions of the Miocene Yeonil Group in the Pohang Basin, Korea: Types of concretions and formation condition // *Sedimentary Geology*. 2006. V. 183. № 1–2. P. 15–30.

## THE DIAGENETIC CARBONATE FORMATION CONDITIONS IN THE CENOZOIC DEPOSITS OF WESTERN KAMCHATKA BASED ON C- AND O-ISOTOPE DATA

**B.G. Pokrovsky, Yu.B. Gladenkov**

*Geological Institute, Russian Academy of Science, Moscow, 119017*

C- and O-isotope composition were evaluated in the 42 carbonate concretions and 9 shells from Paleogene — Neogene sequences of Western Kamchatka (Kvachina Bay). The overall range of the  $\delta^{13}\text{C}$  values in the concretions exceeds 40 ‰ (–29.0 ... 14.7 ‰ PDB), and  $\delta^{18}\text{O}$  values — 15 ‰ (17.2 ... 32.4 ‰ SMOW), whereas in shells these parameters vary insignificantly:  $\delta^{13}\text{C}$  from –2.8 to 2.3 ‰ and  $\delta^{18}\text{O}$  from 29.8 to 34.3 ‰. Concretions of lower Tigil formation (Eocene), composed of shallow-water sandstones and conglomerates, are characterised by low average  $\delta^{13}\text{C}$  (–12.2±8.0‰) and  $\delta^{18}\text{O}$  values (24.0±4.6‰) in comparison to concretions of upper Whitish Formation (Oligocene — Early Miocene) composed of deep-water siltstone and mudstone with ash layers ( $\delta^{13}\text{C}$  = 4.5±10.3 ‰,  $\delta^{18}\text{O}$  = 29.1±3.4 ‰). Difference in C- and O-isotope composition of diagenetic carbonates is caused by change in environment and postsedimentary transformation of organic matter. Wide range of the  $\delta^{18}\text{O}$  values in the concretions of Tigil formation is evidence of formation both in sea and in fresh water of a coastal zone, whereas medium low  $\delta^{13}\text{C}$  values allow us to assume that main source of carbon were products of oxidation of organic matter washed, probably, from the land. Steady high  $\delta^{18}\text{O}$  values in concretions of «Whitish» Formation show that formation occurred in deep-sea environment and at temperatures not above 5°C; high  $\delta^{13}\text{C}$  values suggest microbial fermentation of organic matter accompanied by release of  $^{13}\text{C}$ -depleted methane, and  $^{13}\text{C}$ -enriched  $\text{CO}_2$ , which was conserved in the concretions.

*Keywords: C- and O-isotopes, diagenetic concretions, Paleogene, Neogene, Kamchatka.*