

## ОБРАЗОВАНИЕ КАРБОНАТНЫХ КОНКРЕЦИЙ В МЕСТАХ ВЫДЕЛЕНИЯ МЕТАНА НА МОРСКОМ ДНЕ

*П.Я. Тищенко\**, *А.Н. Деркачев\**, *Г.Ю. Павлова\**, *Э. Зюсс\*\**, *К. Вальман\*\**,  
*Г. Борман\*\**, *Й. Грайнерт\*\**

*\*Тихоокеанский океанологический институт ДВО РАН, г. Владивосток*

*\*\*GEOMAR Research Center for Marine Geosciences Wischhofstr, Kiel, Germany*

На северо-восточном склоне о.Сахалин обнаружены карбонатные конкреции в местах проявления метановых газгидратов. Предложен механизм хемогенного образования карбонатных конкреций, необходимым подготовительным этапом которого является сульфатредукция и метаногенез, создающие высокий щелочной резерв поровой воды. Обязательным условием образования конкреций является удаление из поровой воды растворенной углекислоты пузырьками метана.

**Ключевые слова:** карбонатные конкреции, газгидраты, аутигенное минералообразование, Охотское море.

### ВВЕДЕНИЕ

Процессу хемогенного образования карбоната кальция из морской и поровой воды посвящено много статей, обзоров и монографий [7, 21]. Открытие газгидратов послужило новым стимулом к исследованиям в этом направлении. В местах выделения метана на морском дне (cold-seep) в донных отложениях, как правило, обнаруживаются карбонатные конкреции [3, 6, 8-10]. Не является исключением склон северо-восточного Сахалина, где были найдены газгидратный метан и карбонатные конкреции [2,8].

В 28-м рейсе НИС “Академик М.А. Лаврентьев” (август–сентябрь 1998 г.) были отобраны восстановленные осадки в районе выхода подводных газовых источников на северо-восточном склоне о-ва Сахалин в Охотском море [14]. Газовые выходы были обнаружены с помощью системы OFOS (Ocean Floor Observation System) и акустической установки “Sargan-EM-UDM”. В этой работе мы рассмотрим две колонки, поднятые на станциях, расположенных в непосредственной близости друг от друга: ст. LV28-20 и LV28-21 с координатами 54°26.519 N 144°04.093 E и 54°26.751 N 144°04.940 E, соответственно (в дальнейшем они будут обозначаться как ст. 20 и 21). Схематический разрез этих колонок, состав осадков показаны на рис. 1. Обе колонки представлены терригенно-кремнистыми (обломочно-глинисто-диатомовыми) осадками голоценового возраста, которые интенсивно биотурбированы донными роющими организмами. На отдельных горизонтах колонок встречаются лин-

зы и прослойки гидротроилита черного цвета. Во многих отношениях колонки похожи друг на друга. Однако главное отличие колонки ст. 21 состоит в том, что в ее нижней части осадки сильно насыщены метаном, в результате чего они приобретают характерную псевдобрекчиевидную текстуру из-за интенсивного выделения газа. Такие газонасыщенные осадки обычно наблюдаются над твердыми газгидратами [4]. Подобный разрез осадков с горизонтами газгидратов был вскрыт трубками в 1999 г. при проведении дополнительных исследований на этом участке дна [15]. В колонке ст. 21 обнаружены также мягкие карбонатные конкреции размером до 3 см, в том числе сцементированные карбонатным материалом обломки двустворчатых моллюсков, в изобилии встречаемые на участках выхода метана на морское дно. По данным рентгеноструктурного анализа конкреции сложены магниезиальным кальцитом (9–16 мол. %  $MgCO_3$ ). Изотопный состав этих конкреций ( $\delta^{13}C = -31.5 \div -4545.5 \text{ ‰ PDB}$ ,  $\delta^{18}O = 3.8 \div 4.7 \text{ ‰ PDB}$ ) близок по углероду к изотопному составу метана.

Поскольку содержанием данной статьи является выяснение причинной связи между образованием карбонатных конкреций и наличием газгидратов, для сравнения нами взята колонка с близким литологическим составом осадков, но с различным положением на морском дне: ст. 21 расположена на участке метановой аномалии, а ст. 20 – фоновая, с обычными для данного района Охотского моря условиями осадконакопления.

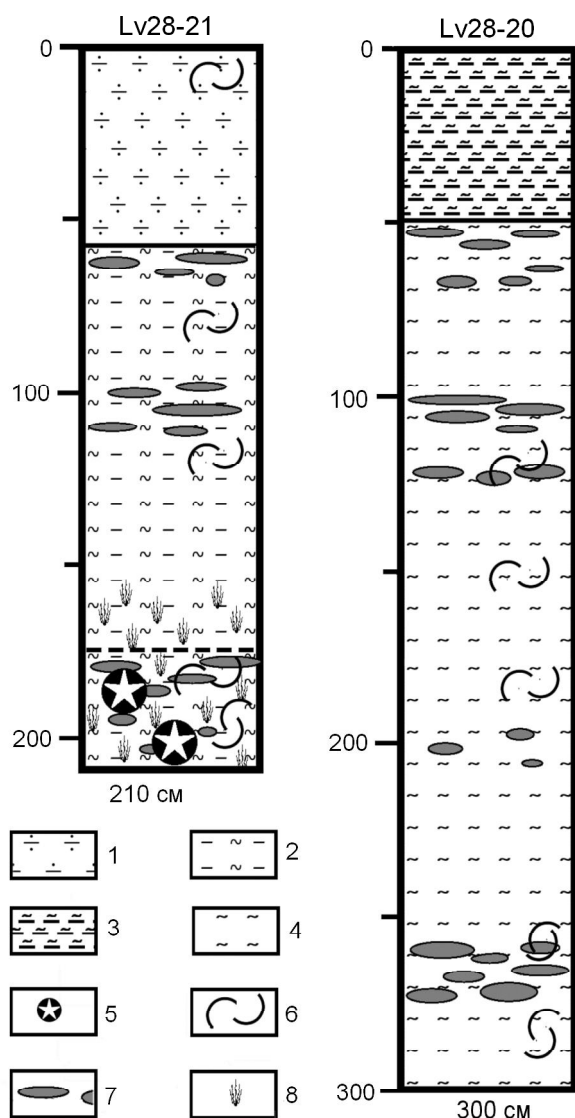


Рис. 1. Литологические разрезы колонок ст. 20 и 21.

1 – алеврит псаммитовый; 2 – алеврит пелитовый; 3 – пелит алевритовый; 4 – пелит; 5 – карбонатные конкреции; 6 – обломки двустворчатых моллюсков; 7 – горизонты с обильными включениями гидротроилита; 8 – горизонты с псевдобрекчиевидной текстурой, сильно газонасыщенные.

### КАРБОНАТНАЯ СИСТЕМА МОРСКОЙ ВОДЫ ОХОТСКОГО МОРЯ

Для того, чтобы дать общую характеристику исследуемого района, рассмотрим карбонатную систему морской воды Охотского моря. Наиболее масштабно карбонатная система Охотского моря изучалась в 24-м рейсе НИС “Академик Лаврентьев” (май 1995 г.). Карта гидрохимических станций показана на рис. 2. На этих станциях, наряду с STD-зондированием, выполнялись измерения pH и щелочности морской воды. Подробная методика их измерений нами уже давалась [11]. Во всех расчетах были использованы константы карбонатной

системы, предложенные в [18]. Профили нормализованной щелочности (F) и pH *in situ* для всех станций даны на рис. 3. По результатам измерения pH и щелочности были рассчитаны степени насыщенности морской воды по отношению к арагониту ( $L_a$ ) и кальциту ( $L_c$ ), которые определяются соотношениями

$$L_a = [Ca] \cdot [CO_3] / K_a \quad (1)$$

$$L_c = [Ca] \cdot [CO_3] / K_c \quad (2)$$

Квадратные скобки в уравнениях (1), (2) указывают на измеренные концентрации в растворе элементов, образующих минерал;  $K_a$ ,  $K_c$  – константы произведения растворимости арагонита и кальцита, соответственно. Значения произведения растворимости ( $K_a$ ,  $K_c$ ) нами были взяты из работы [18]. Профили  $L_a$  и  $L_c$  показаны на рис. 4. В этих расчетах концентрация кальция вычислялась из условия постоянства Ca-соленостного отношения ( $[Ca] = 0.01028 \cdot S/35$  [18]). Минимум нормализованной щелочности на горизонтах 150–250 м мы связываем с образованием твердой фазы биогенного карбоната кальция. Увеличение нормализованной щелочности в диапазоне 300–2000 м означает растворение осаждающихся карбонатных частиц. Иначе говоря, в настоящее время происходит накопление биогенного материала в осадках Охотского моря вплоть до батиметрической глубины 2000 м. Глубины для ст. 20 и 21 равны 685 м и 702 м, соответственно.

Верхние горизонты охотоморской воды переиспещены арагонитом и кальцитом, поскольку  $L_a$  и  $L_c$  больше единицы (рис. 4). Ненасыщенность морской воды по отношению к арагониту наступает ниже 250 м и по отношению к кальциту – ниже 500 м. Тот факт, что процесс растворения биогенного карбоната кальция начинается еще в области перенасыщения (рис. 3, 4), согласуется с современным представлением о том, что механизм растворения, скорее всего, носит микробиологический характер [19]. Максимальная перенасыщенность по отношению к кальциту не превышает величины 5 (рис. 4). Эти наблюдения проводились в период весеннего цветения, т.е. в сезон максимально возможного перенасыщения. В работе [1] была показана способность карбонатов кальция образовывать устойчивые перенасыщенные растворы. Хемогенное образование твердой фазы  $CaCO_3$  из морской воды становится наблюдаемым по эффекту Тиндаля лишь при восьмикратном перенасыщении [1].

Таким образом, из рассмотрения карбонатной системы морской воды Охотского моря мы можем сделать следующие выводы: во-первых, осаждающийся органический материал достигает глубин, как минимум, 2000 м, накапливаясь при этом в осадках и

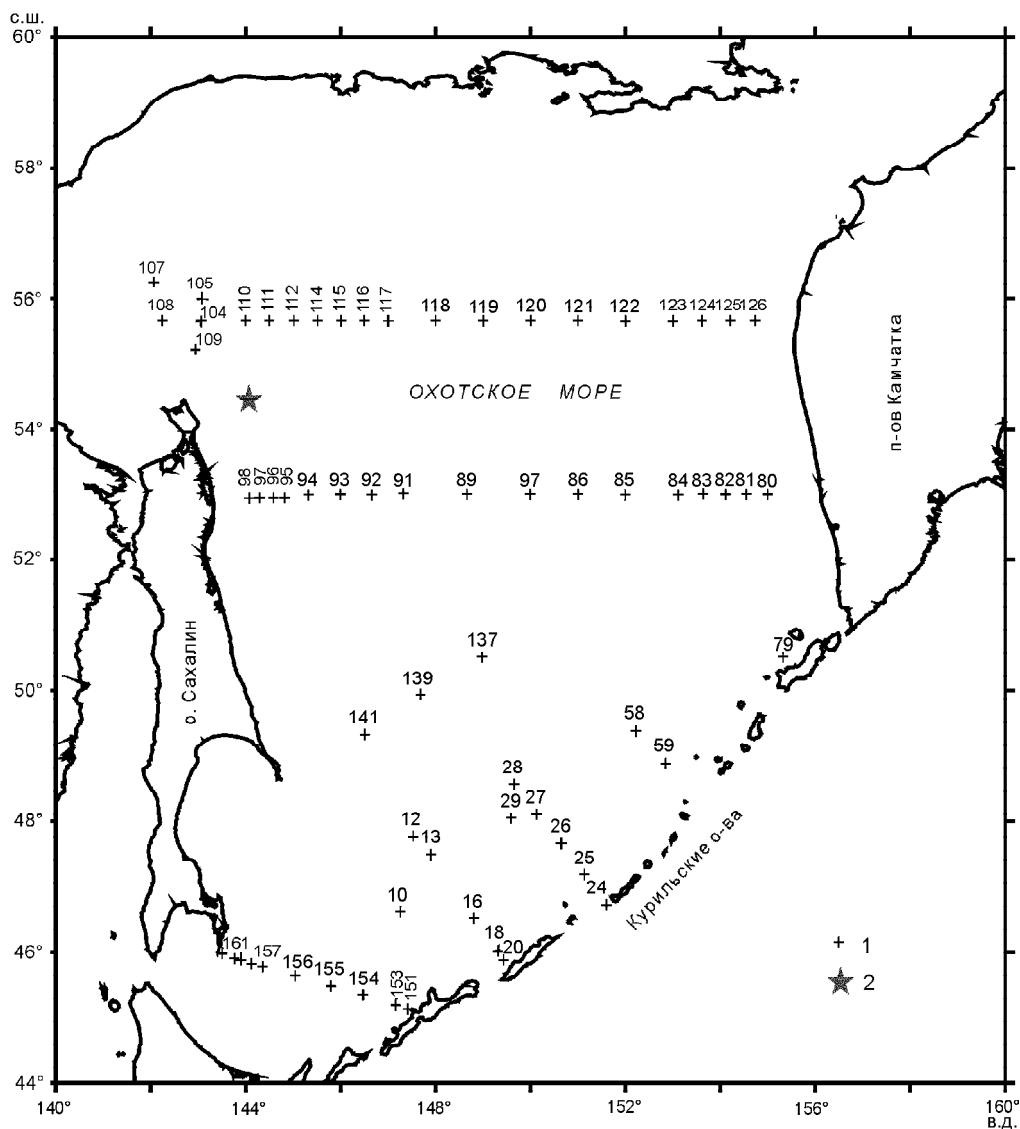


Рис. 2. Схема расположения станций,

1 – гидрохимические наблюдения, 25-й рейс НИС “Академик Лаврентьев” (Май, 1995 г.).

2 – литологическая станция (ст. 20, 21), 28-й рейс НИС “Академик Лаврентьев”.

образуя восстановленные условия в них; во-вторых, из морской воды не происходит хемогенного образования карбоната кальция даже в период весеннего цветения.

#### КАРБОНАТНАЯ СИСТЕМА ПОРОВОЙ ВОДЫ

Поднятые колонки осадков представляли собой восстановленные илы зеленовато-серого цвета с запахом сероводорода. Измеряемыми карбонатными параметрами были рН и щелочность. Помимо этого состав поровой воды анализировался на биогенные элементы ( $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{NH}_4^+$ , Si), растворенный кальций и сульфат-ион. После поднятия трубок были измерены рН осадков при температуре  $4^\circ\text{C}$  потенциометрическим методом в шкале SWS. При той же температуре была отжата поровая вода через мембранный фильтр с размером пор  $0.2 \mu\text{м}$ . Анализ биогенных элементов ( $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{NH}_4^+$ , Si) был выполнен спектрофотометрическим методом стандартной процедурой [17]. Общая щелочность (ТА)

анализировалась в потоке азота титрованием  $1 \text{ мл}$  поровой воды раствором  $0.02\text{N HCl}$  в открытой ячейке [5]. Определение кальция было выполнено на берегу комплексонометрическим титрованием EGTA [22]. Сульфат ионы ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) также анализировались на берегу методом ионно-обменной хроматографии.

Вертикальные профили гидрохимических параметров поровой воды приведены на рис. 5. Резкое уменьшение концентрации сульфатов до аналитического нуля и возрастание щелочности указывают на процесс сульфатредукции. Непрерывное возрастание концентрации аммония с глубиной мы объясняем метаногенезом. За исключением некоторых особенностей, которые будут обсуждаться позднее, для обеих станций мы наблюдаем схожее поведение гидрохимических параметров.

Используя модель Редфилда для стехиометрического соотношения биогенных элементов в орга-

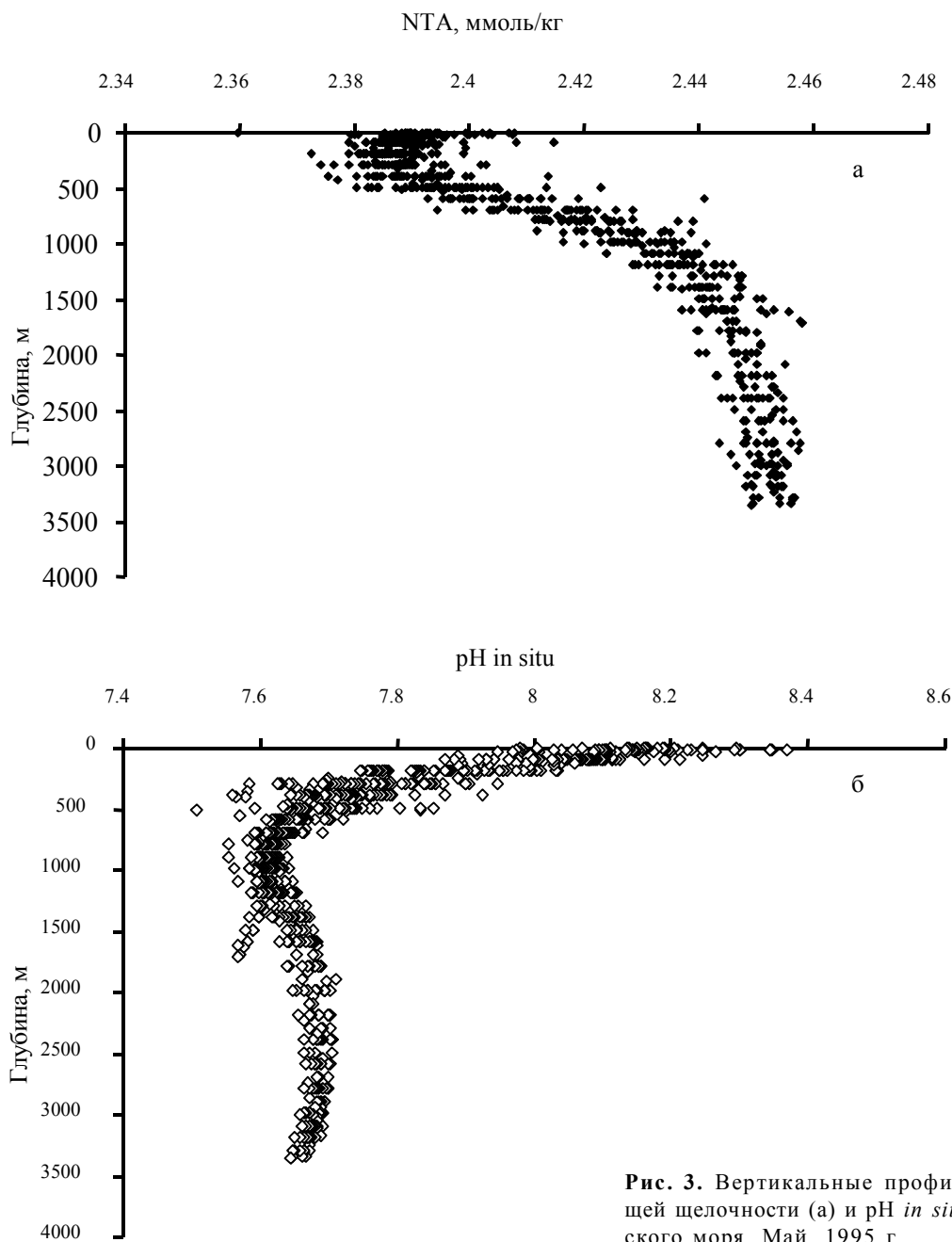
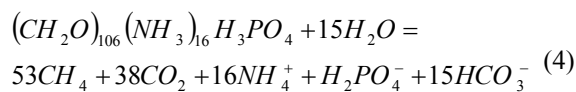
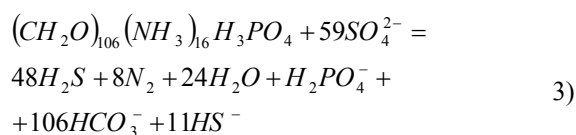


Рис. 3. Вертикальные профили нормализованной общей щелочности (а) и pH *in situ* (б) морской воды Охотского моря. Май, 1995 г.

ническом веществе, мы можем записать процессы сульфатредукции и метаногенеза, соответственно:



Из массового баланса реакций (3), (4) можно рассчитать концентрацию общего неорганического углерода в поровой воде по формуле

$$\begin{aligned}
 [TCO_2] = &\frac{NTCO_2^o}{35} \cdot S + \left( \frac{NSO_4}{35} \cdot S - \right. \\
 &\left. - [SO_4] \right) \cdot \frac{106}{59} + [NH_4] \cdot \frac{53}{16} \quad (5)
 \end{aligned}$$

Здесь,  $NTCO_2^o$  – преформное нормализованное содержание неорганического углерода в поровой

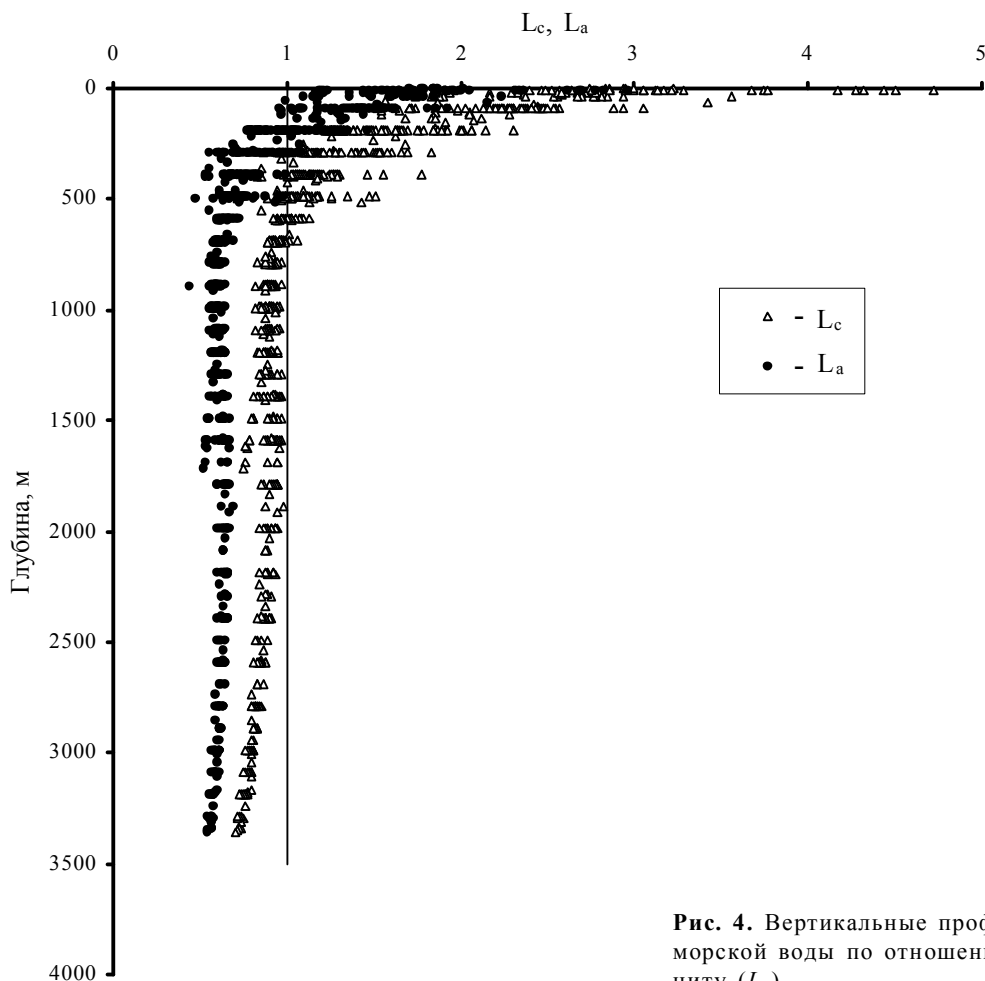


Рис. 4. Вертикальные профили степени насыщенности морской воды по отношению к арагониту ( $L_a$ ) и кальциту ( $L_c$ ).

воде. Мы принимаем его равным значению для придонной воды. Из анализа карбонатной системы морской воды мы получили величину  $NTCO_2^o = 2.40$  ммоль/кг. Из химического состава морской воды было принято, что  $NSO_4 = 28.24$  ммоль/кг. Нами была рассчитана карбонатная система поровой воды с применением двух наборов параметров: (а) – измеренные рН и щелочность ( $pH_{изм} - TA_{изм}$ ); (б) – модельное содержание общего неорганического углерода (уравнение (5)) и измеренная щелочность ( $TCO_{2\text{ модель}} - TA_{изм}$ ). Для двух вариантов мы рассчитали  $pH_{in\ situ}$  (рис. 6), степень насыщенности поровой воды арагонитом и кальцитом (рис. 7) и парциальное давление углекислого газа (рис. 8).

Возникает вопрос – какой расчет более правильный? Прежде чем ответить на него, мы рассчитаем парциальное давление растворенного метана в поровой воде. В соответствии с массовым балансом реакции (4), можно записать:

$$[CH_4] = \frac{53}{16} \cdot [NH_4] \quad (6)$$

Из соотношения (6) и данных по растворимости метана в морской воде [13] было вычислено парциальное давление метана в поровой воде (рис. 9). Оно оказалось столь высоким, что метан может образовывать пузырьки при внешних давлениях до 10 атм. Иначе говоря, во время подъема трубки на глубинах менее 100 м будет идти дегазация метана внутри трубки. Этот процесс повлечет за собой уменьшение концентрации растворенной углекислоты, что, в свою очередь, увеличит рН поровой воды. Мы считаем, что измеренные значения рН осадков неправильные из-за процесса дегазации, а также из-за существенной неопределенности в потенциале жидкостного соединения. Из модельных расчетов следует, что рН поровой воды лежит в диапазоне 6–6.9 (рис. 6). Это обусловлено высокой концентрацией углекислого газа. Столь низкие значения рН приводят к тому, что поровая

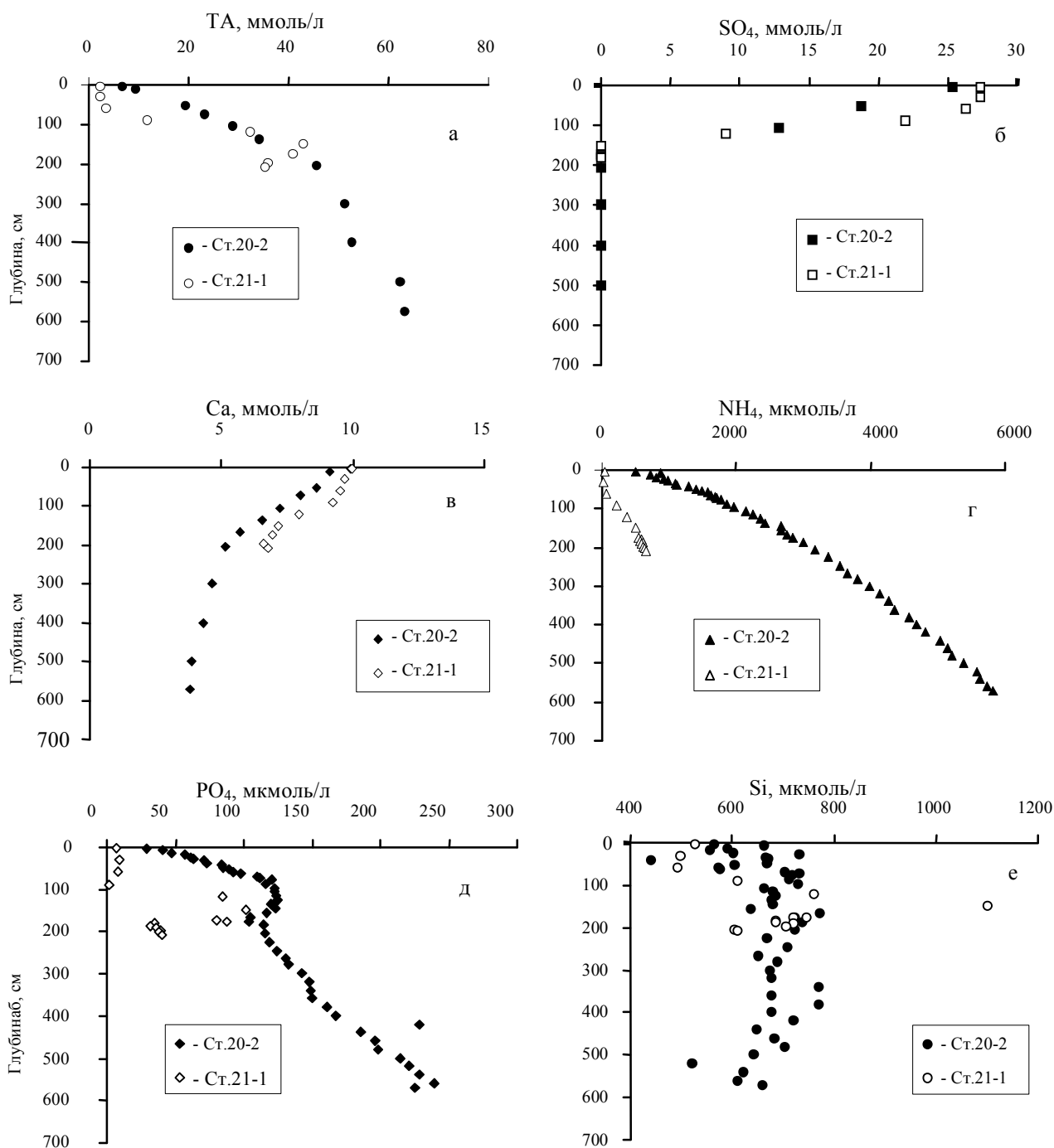


Рис. 5. Вертикальные профили гидрохимических параметров поровой воды для ст. 20 и 21.

вода недонасыщена по отношению к карбонату кальция, т.е.  $L_a$  и  $L_c$  меньше единицы (рис. 7б, 7г).

Из анализа карбонатной системы поровой воды следует, что, несмотря на высокую щелочность, поровая вода недонасыщена по отношению к кальциту и арагониту из-за высокой концентрации углекислоты.

### ПРОЦЕСС ОБРАЗОВАНИЯ КАРБОНАТА КАЛЬЦИЯ

Благодаря сульфатредукции и метаногенезу поровая вода имеет высокую щелочность, достигающую 30-кратного превышения над щелочностью морской воды (рис. 3а). Безусловно, высокая щелочность должна способствовать образованию твердой фазы CaCO<sub>3</sub>, но этого не происходит из-за высо-

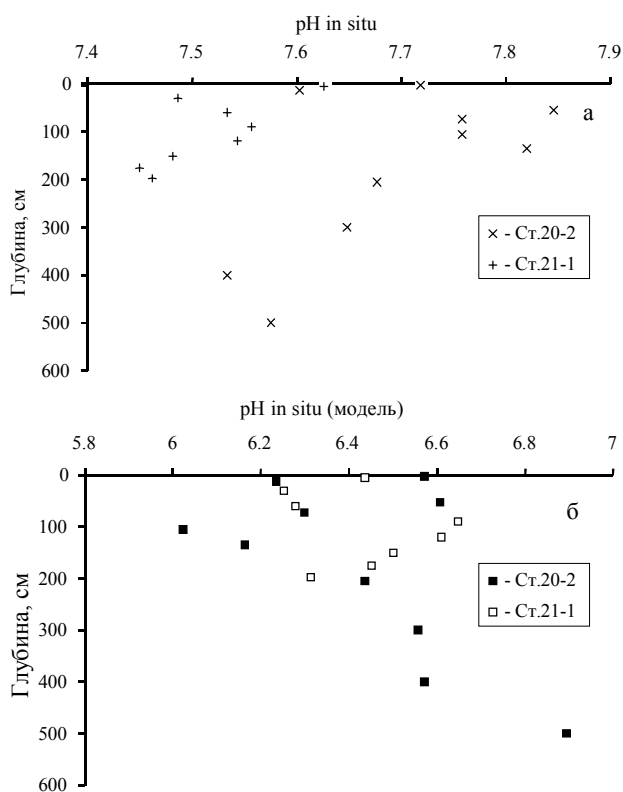
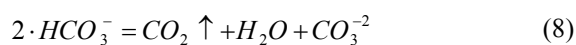


Рис. 6. Вертикальные профили pH in situ осадков на ст. 20 и 21, рассчитанные из бортовых измерений pH и ТА (а) и из модельного TCO<sub>2</sub> и ТА (б).

кой концентрации углекислоты. Она является главным препятствием на пути хемогенного образования карбонатов кальция. Это препятствие может быть устранено метаном. Действительно, в том случае, когда в осадке по каким-либо причинам образуется пузырек метана, то в соответствии с законом Генри

$$P_{CO_2} = k_g [CO_2] \quad (7)$$

углекислота будет устремляться в пузырек. В уравнении (7),  $P$  – парциальное давление углекислого газа,  $k_g$  – константа Генри,  $[CO_2]$  – концентрация углекислоты в поровой воде. Изначально пузырек метана не содержит углекислый газ ( $P_{CO_2} = 0$  в пузырьке). Поэтому, стремясь прийти в равновесие с поровой водой, он будет поглощать в себя углекислый газ, уменьшая его концентрацию. Уменьшение концентрации углекислого газа приведет к смещению карбонатного равновесия в сторону увеличения pH, т.е. в сторону образования  $CO_3^{2-}$  иона. Этот процесс можно записать следующим образом:

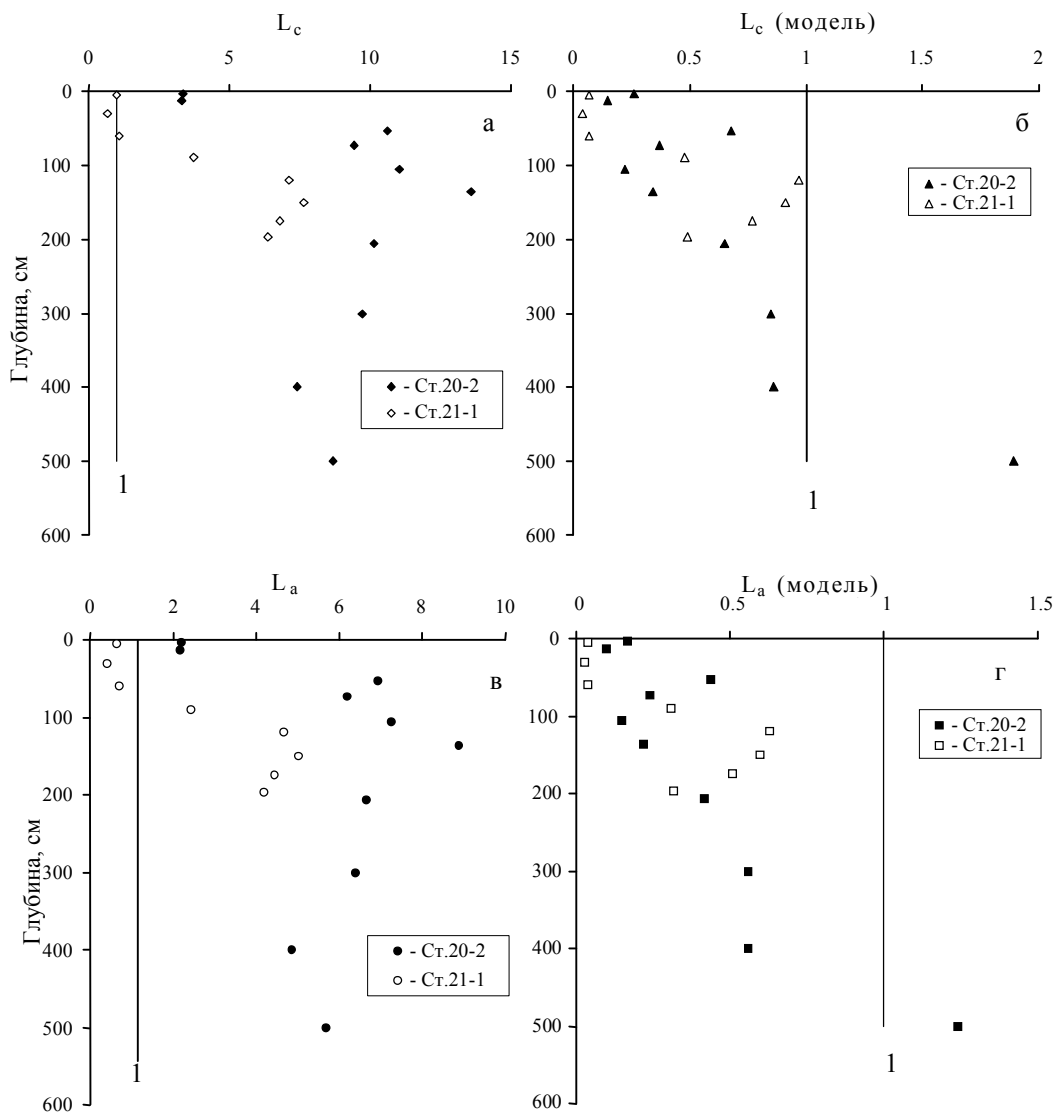


Стрелка вверх указывает на удаление углекислого газа в пузырек метана. С ростом концентрации карбонат иона возрастает степень насыщенности по-

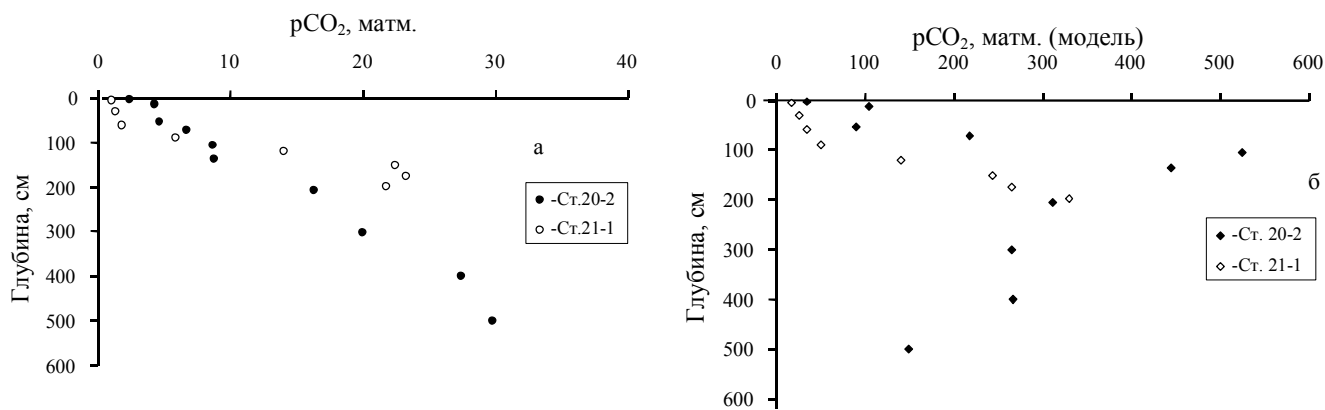
ровой воды по отношению к арагониту и кальциту ( $L_a$  и  $L_c$ ). При определенных пороговых значениях (эксперименты указывают на восьмикратное пересыщение [1]) наступает процесс хемогенного образования  $CaCO_3$ .

Пузырьки метана могут образовываться в двух случаях. Дегазация при подъеме керна уже нами обсуждалась выше в связи с проблемой правильности измерения pH. Выделения пузырьков метана в момент подъема керна можно сравнить с открытием бутылки шампанского: когда внешнее давление на жидкость, насыщенную газом, сбрасывается, то внутри жидкости образуются пузырьки. Ранее отмечалось уменьшение щелочности поровой воды в момент подъема керна [16, 20]. Это уменьшение объяснялось образованием  $CaCO_3$  как следствие эффекта давления на константу произведения растворимости карбоната кальция ( $K_c$ ). По нашему мнению, образование  $CaCO_3$  и уменьшение щелочности в момент подъема керна обусловлено не столько влиянием давления на произведение растворимости, сколько процессом дегазации. Однако за период подъема керна карбонатные конкреции не успеют сформироваться. Для их образования существует другой, более благоприятный путь. Он связан с наличием газгидратов. Газгидраты чувствительны к внешним условиям. Например, приливно-отливные волны или шторм могут вызвать перепад давления, достаточный для их разложения. Образовавшиеся пузырьки метана будут подниматься по трещинам в осадке, увлекая за собой поровую воду. Поровая вода с высокой щелочностью, соприкоснувшись на поверхности с морской водой, тут же будет образовывать конкрецию (корку), поскольку парциальное давление углекислого газа поровой воды в тысячи раз выше морской. Схема процесса показана на рис. 10.

Теперь обратим внимание на особенности в поведении профилей биогенных элементов ст. 20 и 21. В некотором смысле эти станции можно рассматривать как единую станцию, но в разный период времени (не в смысле возраста, а в смысле событий). Станция 20 представляет собой ситуацию до прохождения пузырьков метана через осадок, а станция 21 демонстрирует состояние после их прохождения. Очевидно, что пузырьки метана будут снижать не только концентрацию углекислого газа, но и всех растворенных в поровой воде летучих соединений. К таким соединениям относится аммиак ( $NH_3$ ). Удаление углекислого газа приводит к повышению pH. В этом случае часть ионов аммония превращается в аммиак, который уносится с пузырьками метана из осадка. В результате концентрация иона аммония будет понижаться, что и наблюдается для ст. 21. Поэтому модельные расчеты для ст. 21 содержат ошибку, так как ион аммония входит в уравнения (5), (6).



**Рис. 7.** Степень насыщенности поровой воды кальцитом ( $L_c$ ) и арагонитом ( $L_a$ ) рассчитанная из  $pH_{изм} - TA_{изм}$  (а), (в) и  $TCO_2_{модел.} - TA_{изм}$ . (б), (г).



**Рис. 8.** Вертикальные профили  $pCO_2$  для поровой воды, рассчитанные из  $pH_{изм.} - TA_{изм.}$  (а) и  $TCO_2_{модел.} - TA_{изм.}$  (б).  $pCO_2(воздух) = 0.36$  матм.



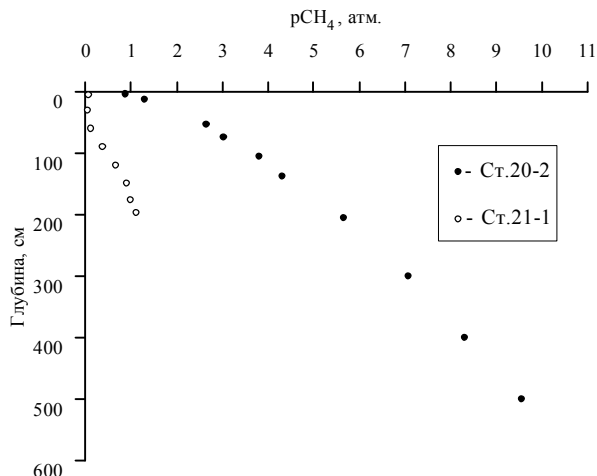


Рис. 9. Вертикальный профиль парциального давления метана в поровой воде для ст. 20, 21, рассчитанный по уравнению (6).

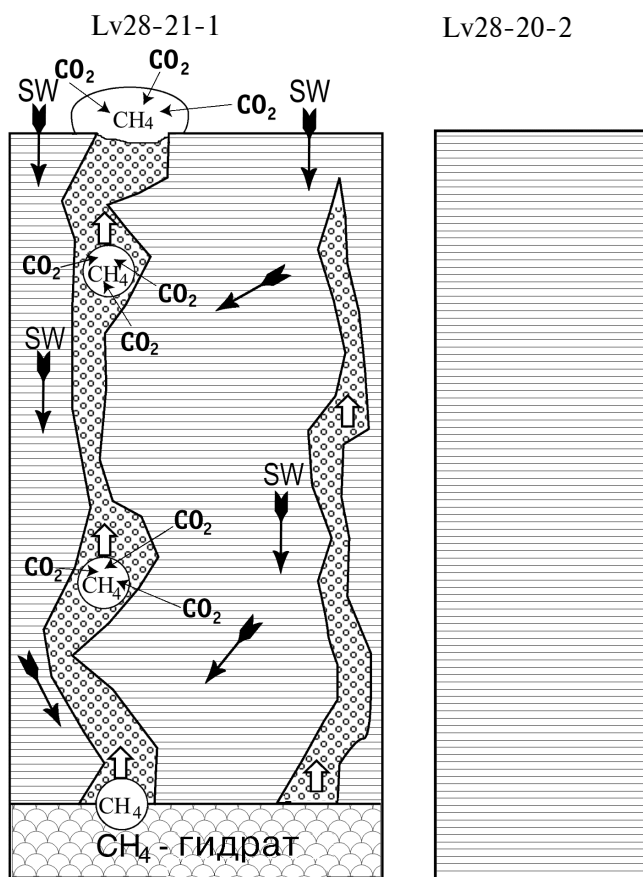


Рис. 10. Схема удаления углекислого газа из поровой воды пузырьками метана (аббревиатура "SW" обозначает – морская вода).

Мы полагаем, что эта ошибка небольшая, поскольку сравнение модельной степени насыщенности поровых вод карбонатом кальция для ст. 20 и 21 (рис.7б, 7г) указывает на их близость. Способность фосфатов к соосаждению с  $\text{CaCO}_3$  общеизвестна [12]. Соосаждение фосфата с карбонатом кальция будет приводить к уменьшению его концентрации в поровой воде, в местах образования конкреций, что и наблюдается для ст. 21 (рис. 5д). По-видимому, прохождение метана через осадок не оказывает существенного влияния на растворенный кремний.

В заключение отметим, что предложенный механизм устанавливает однозначную связь между газ-гидратами метана и образованием конкреций карбоната кальция.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Алекин О.А., Ляхин Ю.И. К вопросу о причинах пере-сыщения морской воды карбонатом кальция // Докл. АН СССР. 1968. Т.178, № 1. С. 191–194.
2. Астахова Н.В., Обжиров А.И., Астахов А.С., Горбаренко С.А. Аутигенные карбонаты в зонах газовых аномалий окраинных морей Востока Азии // Тихоокеан. геология. 1996. № 4. С. 34–40.
3. Астахова Н.В., Сорочинская А.В. Аутигенные карбонаты в верхнеплейстоцен-голоценовых отложениях окраинных морей северо-западной части Тихого океана // Тихоокеан. геология. 1999. № 1. С. 41–49.
4. Гинсбург Г. Д., Соловьев В. А. Субмаринные газовые гидраты. СПб., 1994. 200 с.
5. Иваненков В.Н., Ляхин Ю.И. Определение общей щелочности в морской воде // Методы гидрохимических исследований океана. М.: Наука, 1978. С. 110–114.
6. Иванов, М.В., Пименов Н.В., Русанов И.И., Саввичев А.С., Леин А.Ю. Роль анаэробных бактерий в экосистемах Черного моря // Природа. 1998. № 6. С. 97–102.
7. Карбонаты. Минералогия и химия / Под ред. Дж. Ридера. М.: Мир, 1987. 494 с.
8. Леин А.Ю., Гальченко В.Ф., Покровский Б.Г. и др. Морские карбонатные конкреции как результат процессов микробного окисления газгидратного метана в Охотском море // Геохимия. 1989. № 10. С. 1396–1406.
9. Леин А.Ю., Гальченко В.Ф., Пименов Н.В., Иванов М.В. Роль процессов бактериального хемосинтеза и метанотрофии в биогеохимии океана // Геохимия. 1993. № 2. С. 252–267.
10. Леин А.Ю., Пименов Н.В., Русанов И.И., Миллер Ю.М., Иванов М.В. Геохимические последствия микробиологических процессов на северо-западном шельфе Черного моря // Геохимия. 1997. № 10. С. 985–1003.
11. Тищенко П.Я., Павлова Г.Ю., Салюк А.Н., Бычков А.С. Карбонатная система и растворенный кислород Японского моря. Анализ биологического и температурного фактора // Океанология. 1998. Т. 38, № 5. С. 678–684.
12. Савенко А.В. Экспериментальное моделирование соосаждения фосфора с карбонатом кальция при диагенезе морских осадков // Геохимия. 1998. № 7. С. 741–743.

13. Cleg S.L., Whitfield M. Activity coefficients in natural waters // Activity coefficients in electrolyte solutions. Boca Raton, Ann Arbor, Boston, London: "CRC Press", 1991. P. 340–341.
14. Cruise Report: KOMEX I and KOMEX II. RV Professor Gagarinsky, cruise 22, RV Akademik M.A. Lavrentyev, cruise 28 // GEOMAR Report. 1999. № 82.
15. Cruise Report: KOMEX V and KOMEX VI. RV Professor Gagarinsky, cruise 26, MV Marshal Gelovany, cruise 1 // GEOMAR Report. 2000. № 88.
16. Emerson S., Grundmanis V., Graham D. Carbonate chemistry in marine pore waters: MANOP sites C and S // Earth Planet.Sci.Lett. 1982. V. 61. P. 220–232.
17. Grasshoff K., Ehrhardt M., Kremling K. Methods of Seawater Analysis. Verlag Chemie. 1983.
18. Millero F.J. Thermodynamics of the carbon dioxide system in the ocean // Geochim.Cosmochim. Acta. 1995. V 59, № 4. P. 661–677.
19. Milliman J.D., Troy P.J., Balch W.M., Adams A.K., Li Y.-H., Mackenzie F.T. Biologically mediated dissolution of calcium carbonate above the chemical lysocline? // Deep-Sea Res.I. 1999. V. 46. P. 1653–1669.
20. Murray J.W., Emerson S., Janke R. Carbonate saturation and the effect of pressure on the alkalinity of interstitial waters from the Guatemala Basin // Geochim. Cosmochim. Acta. 1980. V. 44. P. 963–972.
21. Shtamm W. and Morgan J.J. Aquatic Chemistry. An Introduction Emphasizing Chemical Equilibria in Natural Waters. N.-Y., Chichester, Brisbane, Toronto: John Wiley&Sons Inc., 1981. P. 121–322.
22. Tsunogai S., Nishimura M., Nakaya S. Complexometric titration of calcium in the presence of larger amounts of magnesium // Talanta. 1968. V. 15. P. 385–390.

Поступила в редакцию 21 июня 2000 г.

Рекомендована к печати Г.Л. Кирилловой

***P.Ya. Tishchenko, A.N. Derkachev, G.Yu. Pavlova, Ye. Zyuss, K. Walman,  
G. Borman, Ye. Grainert***

#### **Formation of carbonate concretion in places of methane show on the seafloor**

On the northeastern slope of Sakhalin Island there have been found carbonate concretions in places of the methane show. The mechanism of formation of chemogenic carbonate concretion is offered. Sulfate reduction and methanogenesis, which create a high alkaline reserve of pore water are thought to be a necessary preparatory stage. The removal of dissolved carbonic acid from pore water by means of methane bubbles is an obligatory condition for concretion formation.