

Э. М. ПРАСОЛОВ, К. И. ЛОХОВ (ВСЕГЕИ), Е. А. ЛОГВИНА, Л. Л. МАЗУРЕНКО,
В. А. СОЛОВЬЕВ (ВНИИОкеангеология), В. Н. БЛИНОВА, М. К. ИВАНОВ (МГУ)

ПРОИСХОЖДЕНИЕ КАРБОНАТОВ В РАЙОНАХ СОВРЕМЕННОЙ ПОДВОДНОЙ РАЗГРУЗКИ ФЛЮИДОВ ПО ДАННЫМ ИЗОТОПНОЙ ГЕОХИМИИ (ЧЕРНОЕ И ОХОТСКОЕ МОРЯ, КАДИССКИЙ ЗАЛИВ)

В зонах современной подводной разгрузки флюидов (Черное и Охотское моря, Кадисский залив) исследовался изотопный состав углерода и кислорода карбонатов с целью выяснения их генетической связи с флюидным метаном и получения оценки изотопных эффектов. В изученных районах встречены обычные морские карбонаты с величиной $\delta^{13}\text{C} \sim 0\text{‰}$, но широко распространены «метановые» (methane-derived) карбонаты с $\delta^{13}\text{C} \sim -40\text{‰}$. Смешение субстрата (ионов HCO_3^-) двух видов обуславливает вариации $\delta^{13}\text{C}$ в карбонатах от $-46,2$ до $+1,5\text{‰}$. Режим дегазации флюидов был импульсным. Периоды высокой активности перемежались со спокойными, фиксируемыми по возрастанию $\delta^{13}\text{C}$. Согласно полученным оценкам величины $\delta^{13}\text{C}$ от -50 до -30‰ флюидный метан имеет катагенетическую (термогенную) природу. Температура его генерации $100-300\text{ °C}$. Комбинация разнонаправленных изотопных эффектов на различных этапах образования карбонатов из метана приводит к близости значений $\delta^{13}\text{C}$ у обоих веществ. Изучение техногенных карбонатов из промышленной трубы показало, что при формировании природных карбонатных труб могло происходить утяжеление углерода относительно углекислого газа на 15‰ и более.

Carbon and oxygen isotopic composition of marine carbonates was investigated at the fluids discharge areas of the Black and the Okhotsk Seas, the Gulf of Cadiz. We tried to reveal the genetic relation between carbonates and fluid's methane, and to obtain the estimation of isotopic effects. Ordinary marine carbonates ($\delta^{13}\text{C} \sim 0\text{‰}$) were found, but methane-derived carbonates ($\delta^{13}\text{C} \sim -40\text{‰}$) were wide spread at the studied areas. The two types of substratum (ions of HCO_3^-) mixing is the main reason of $\delta^{13}\text{C}$ value wide variation from $-46,2$ to $+1,5\text{‰}$. Regime of fluid's degassing was not stable. The high activity periods were changed into the quiet ones. The last periods identify by increasing of $\delta^{13}\text{C}$. According to obtained estimations of fluid's methane $\delta^{13}\text{C}$ from -50 to -30‰ , it has the thermogenic origin. Methane generation temperature estimates as $100-300\text{ °C}$. Combination of some opposite isotopic effects at various stages of carbonate formation caused approximate equality of $\delta^{13}\text{C}$ value in methane and methane-derived carbonates. As to investigation of technogenic carbonates from gas field tube, the weighting of carbon could reach more than 15‰ (relatively of CO_2) at the process of natural tubes forming on marine bottom.

Обычные морские карбонаты имеют значения $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$, близкие к нулю. Это не удивительно. Международный стандарт PDB, относительно которого вычисляются смещения изотопных отношений $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ и $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ в исследуемых образцах (величины δ), является органометным известняком мелового возраста (раковина *Belemnites* Americana из формации PD, Южная Каролина). На основании изотопных данных для нескольких тысяч образцов морских известняков, представляющих временной интервал в 3 млрд лет, выяснено, что значение $\delta^{13}\text{C}$ близко к 0‰ с колебаниями в пределах около 3‰ [14]. Считается, что такой изотопный состав углерода формируется в карбонатах при ассимиляции углекислого газа атмосферы и гидросферы с $\delta^{13}\text{C}$ около -7‰ в результате термодинамического (изотопно-обменного) эффекта

[14]. Для кислорода известняков отмечалась тенденция снижения величины $\delta^{18}\text{O}$ из-за изотопного обмена (кислородом) с изотопно-легкими метеорными водами. Тем не менее, углеродно-кислородные изотопные исследования известняков были довольно широко распространены и до недавнего времени применялись преимущественно для диагностики температуры в морских палеобассейнах, а также в хемостратиграфических целях.

Позднее стали обнаруживать карбонаты с весьма легким углеродом и кислородом, мало отличающимися от стандартных. Очевидная гипотеза, объясняющая такую аномалию, состояла в утверждении углеводородов, прежде всего метана, в качестве источника углерода — предшественника углекислого газа (и затем карбоната). Действитель-

но, природный метан сильно обеднен тяжелым изотопом ^{13}C . Поэтому можно ожидать, что карбонаты, образующиеся в результате необратимого окисления метана в цепи $\text{CH}_4\text{—CO}_2\text{—CaCO}_3$, будут также характеризоваться низкими значениями $\delta^{13}\text{C}$ в противоположность обычным морским карбонатам. В то же время основным поставщиком кислорода в этом процессе должна быть та же морская вода. В связи с этим изотопный состав кислорода карбоната, образовавшегося таким нетрадиционным путем, не должен существенно отличаться от обычных морских карбонатов. Предполагается, что окисление метана в таких низкотемпературных условиях осуществляется микроорганизмами (метанотрофами) в осадках морского дна, и возникший углекислый газ поступает в водную толщу на участках формирования карбонатов.

Возможность диагностики «углеводородного» прошлого углерода из карбонатов по его изотопному составу представляет немалый интерес в разных сферах геологической науки и практики, включая поиски нефтегазовых месторождений [2]. Изучение карбонатов перспективно для выяснения происхождения углеводородных флюидов и их участия в формировании субмаринных газовых гидратов, по-видимому, широко распространенных в акваториях, а также скоплений рудных минералов и других объектов. Диагностика происхождения метана по изотопным данным о карбонатах из районов распространения газовых гидратов может быть весьма эффективной, поскольку карбонаты служат интегральным (во времени) индикатором, нивелирующим импульсный режим флюидной разгрузки на дне морей и океанов и повышающим чувствительность изотопных методов.

Получение качественных оценок в этой ситуации несомненно возможно. Но для более определенных выводов необходимо знание исходного изотопного состава углерода метана. Прямое распространение значений $\delta^{13}\text{C}$ карбонатов на исходный метан справедливо только в том случае, если весь метан будет окислен до углекислого газа, углерод которого затем полностью перейдет в карбонат. Вряд ли в природных условиях это требование выполняется всегда и особенно в природных карбонатных трубах — выводящих каналах интенсивной подводной разгрузки флюидов. В этих весьма динамичных объектах часть газов может избежать указанных выше превращений, что соответственно должно вызвать изотопное фракционирование в остаточной среде — в карбонатах. Как нам кажется, здесь существенное фракционирование следует ожидать на этапе образования карбонатов из углекислого газа во время формирования и функционирования этих экзотических построек на дне акваторий. Исследования природного фракционирования в таких условиях, получение оценок изотопных различий крайне важны для реализации существующей схемы генетической интерпретации данных об изотопном составе углерода метана ([9]).

В настоящей статье обсуждаются результаты проведенного нами исследования изотопного состава углерода и кислорода карбонатов из донных отложений, включая природные карбонатные трубы. Образцы отбирались в районах подводной разгрузки флюидов и распространения газовых гидратов в Черном, Охотском морях и Кадисском заливе Атлантического океана (рис. 1). Изучено более 100 образцов, включая 33 образца карбонатов (кальцита и доломита в смеси) из природных труб. Особое внимание уделяется оценкам величины изотопного фракционирования на отдельных этапах формирования карбонатов. С этой целью привлекаются ранее полученные эмпирические данные об изотопном составе углерода метана грязевых вулканов и нефтегазовых месторождений на суше смежных районов. Для получения представлений о неравновесном фракционировании в природных карбонатных трубах было исследовано разделение изотопов в процессах образования карбонатов в стальных трубах на газовых промыслах. Некоторые результаты работ в краткой форме были опубликованы ранее [10,11, 12, 27], здесь они рассматриваются более детально. При обсуждении учтены изотопные данные, полученные другими исследователями в упомянутых районах [3, 6, 7, 19, 25].

Очаги подводной разгрузки флюидов, их диагностика и связь с карбонатообразованием

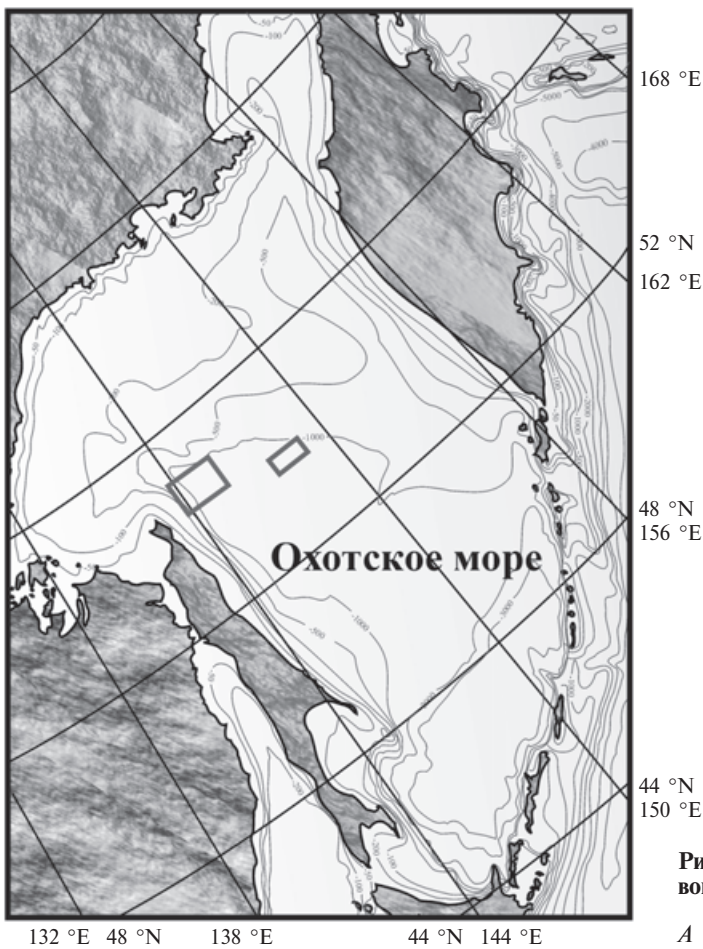
В осадочных бассейнах накапливается огромный объем флюидов за счет уплотнения осадков, дегидратации некоторых минералов, преобразования органического вещества и др. Это явление вызывает повсеместно фиксируемый процесс дефлюидизации недр [4]. Миграция флюидов к поверхности суши или морского дна может происходить либо в диффузионном, либо в несомненно более мощном фильтрационном потоке. Фокусированная разгрузка фильтрационных потоков флюидов происходит через такие структуры, как грязевые вулканы, газовые воронки, покмарки (от англ. *pock* — оспина, *mark* — отметина), разломы, другие локальные очаги разгрузки газа и воды.

Очаги разгрузки флюидов нередко характеризуются аномалиями типа «газовый факел», которые отмечаются во многих районах Мирового океана, и, в частности, в северо-западной части Черного моря, в прибрежье о. Сахалин в Охотском море (рис. 2). Выявление таких объектов производится геофизическими методами с помощью глубоководных гидроакустических комплексов [23].

Неоспоримое свидетельство разгрузки флюидных потоков на дне Кадисского залива и Черного моря — грязевые вулканы. Грязевой вулканизм — достаточно распространенное явление и на суше, и особенно в бассейнах Мирового океана [4, 13, 15]. Морские грязевые вулканы обычно состоят из конусовидной постройки различного диаметра и высоты, кратера и питающего канала. Их суще-



А



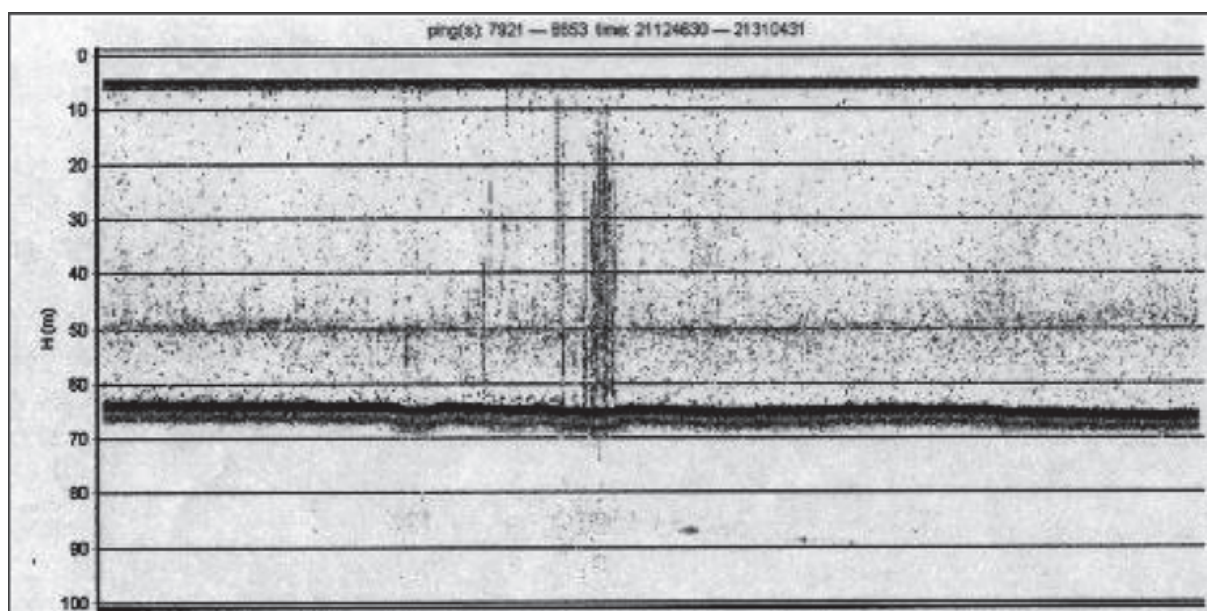
Б



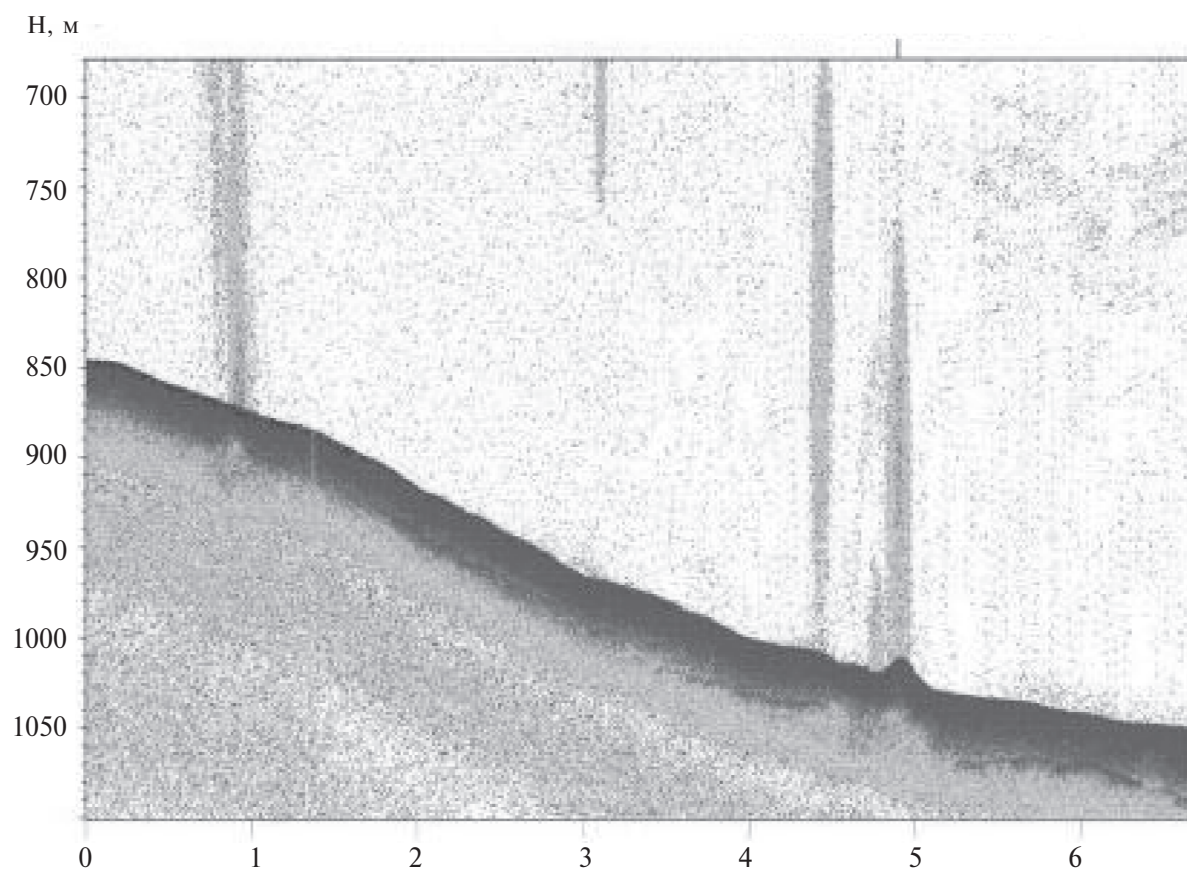
В

Рис. 1. Районы работ (выделены сплошной или штриховой линиями)

А — Черное море, рейсы ТТR11 (НИС «Профессор Логачев») и 55 (НИС «Профессор Водяницкий»); Б — Охотское море, рейсы по проектам CHAOS I и CHAOS II (НИС «Академик Лаврентьев»); В — Кадисский залив Атлантического океана, рейсы ТТR11, ТТR12, ТТR14 (НИС «Профессор Логачев»)



А



Б

Рис. 2. Фрагменты записи гидроакустического комплекса

А — северо-западная часть Черного моря, НИС «Профессор Водяницкий»; *Б* — Охотское море, побережье о. Сахалин, НИС «Академик Лаврентьев»

ствование в морских бассейнах известно как в шельфовых, так и в глубоководных частях. Развитие данного явления, таким образом, не зависит от гидростатического давления, а определяется наличием некоторых условий: мощного осадочно-чехла с преимущественно глинистыми отложениями, активного тектонического режима и др. [4, 5, 13, 15]. Исходя из данных изотопных, геофизических и литологических исследований, считают, что корни грязевых вулканов располагаются на глубине от 3–4 до 8–10 км [5, 15]. Отмечалось, что этот интервал глубин совпадает с зоной фазового перехода в системе гидростлюда—сметит [5], который, по мнению В. Н. Холодова (1987), играет важную роль в формировании элизионного режима в осадочном бассейне и осуществлении связанных с этим процессов генерации углеводородов, грязевого вулканизма и т. п.

Наиболее важной составляющей флюидных потоков считаются углеводородные газы. Именно они определяют или инициируют сложные геологические, геохимические и биологические процессы в областях разгрузки флюидных потоков [4]; как известно, они прежде всего формируют субмаринные газовые гидраты. Разгрузка углеводородных флюидов оказывает существенное влияние на формирование аутигенных минералов в придонных слоях осадков [16, 18, 20, 26, 28, 29 и др.]. Хотя благодаря изотопным измерениям установлена генетическая связь карбонатов и флюидов, во многом остаются невыясненными вопросы механизма осаждения аутигенных карбонатов в таких условиях и сопровождающих его процессах.

В осадках на дне акваторий выделяют различные морфологические формы карбонатной минерализации в зависимости от типа, состава, интенсивности и режима разгрузки флюидов. Аутигенные карбонаты образуют различные корки и плиты на пути прохождения флюидов и зачастую сплошь покрывают дно в зонах их разгрузки. Карбонатное вещество при локальном выпадении из растворов концентрируется в виде стяжений и конкреций.

Карбонатные конкреции в отложениях очагов разгрузки флюидов в Охотском море встречаются в ассоциации с газовыми гидратами. Верхняя гра-

ница распространения газовых гидратов изменчива: она прослеживается практически от поверхности дна до поддонной глубины 250 см. Карбонатные новообразования имеют разные облик и размер. Преобладают однородные по цвету (светло-зеленые), слабоуплотненные обособления размером от нескольких миллиметров до 2,5 см. Участками они прослеживаются в виде горизонтов переменной мощности с комковатой текстурой [23].

Другими морфологическими разновидностями карбонатных образований являются карбонатные трубы Кадисского залива (рис. 3), а также глубоководные кораллоподобные постройки в Черном море, формирующиеся вокруг выявленных концентрированных потоков углеводородсодержащих флюидов.

При относительно невысоких скоростях фильтрации флюидов может происходить выпадение карбонатов и в виде карбонатного цемента. В зонах развития холодных сипов в придонных отложениях формируются как карбонаты, так и минералы группы серы, аморфный кремнезем.

Образцы и методика измерений

Образцы отбирались во время рейсов научно-исследовательских судов (НИС) в 2001–2005 гг. В 2001 г. во время рейса НИС «Профессор Логачев» (рейс ТТР11 по программе ЮНЕСКО «Обучение через исследование») были отобраны карбонаты в тех районах Черного моря и Кадисского залива, в которых распространены очаги разгрузки флюидов. В северо-западной части черноморской акватории в ходе 56-го рейса НИС «Профессор Водяницкий» (2003 г.) драгированием были подняты образцы карбонатной постройки с глубины около 1555 м. В том же году в Охотском море в прибрежье о. Сахалин проводились исследования на НИС «Академик М. А. Лаврентьев» (31- и 32-й рейсы) по программе СНАОС; образцы карбонатных конкреций и стяжений отбирались из отложений вблизи очагов разгрузки флюидов. Изучение карбонатных образований в районе Кадисского залива было продолжено в 2004 г.

При отборе проб карбонатных образований применялись различные виды пробоотборников в

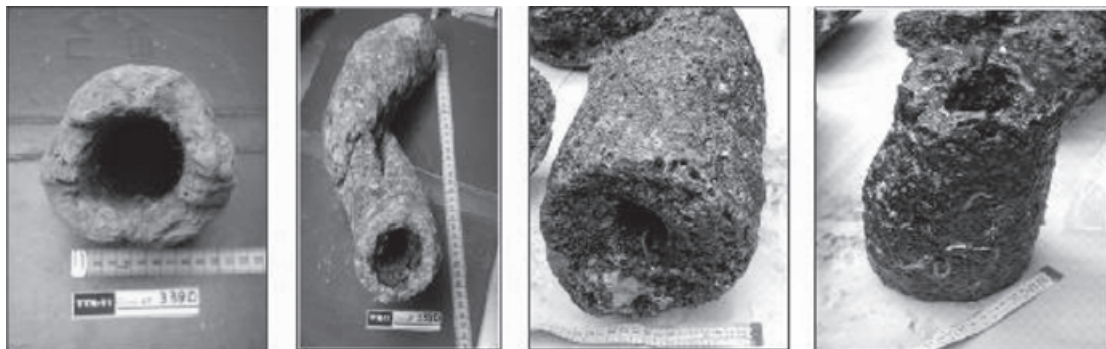


Рис. 3. Карбонатные трубки различной формы и минерального состава (Кадисский залив)

зависимости от состава отложений, рельефа дна и целей пробоотбора (рис. 4). В Кадисском заливе и Черном море в ходе рейсов НИС «Профессор Логачев» (ТТН11–ТТН14) наиболее часто применяемым техническим средством донного пробоотбора аутигенных карбонатных образований был телевизионный грейфер (рис. 4, а). Кроме того, использовались две драги. Одна — цилиндрическая, 1,6 м в длину, с круглым сечением площадью 1,5 м², мощными зубьями и стальной решеткой (размер отверстий 10 см), закрывающей дно (рис. 4, б). Вторая — с прямоугольным сечением 1 × 0,4 м, длиной 0,7 м, с металлической сеткой на конце, препятствующей выпаданию пробы (рис. 4, в) [21]. В таблице результатов (табл. 1) для образцов, отобранных таким способом, указывается глубина моря на станции в метрах («придонная» глубина).

В Охотском море в ходе рейсов НИС «Академик Лаврентьев» по программе СНАОС I и II, а также в Кадисском заливе производился отбор колонок донных осадков с помощью гравитационного пробоотборника (GC) весом около 700 кг. Длина колонковых труб из нержавеющей стали 945 см, их внутренний диаметр — 125 мм. К другому типу пробоотборников, использованных в рейсе, относится гидростатический пробоотборник ГСП-2 (НС) конструкции ТОИ ДВО РАН. Длина колонковой трубы составляла 5,5 м, внутренний диаметр 126 мм [23]. Для образцов, отобранных таким способом, в табл.1 приводится глубина отбора ниже дна моря в сантиметрах («поддонная» глубина).

В Черном море карбонаты отбирались из отложений грязевых вулканов и других очагов разгрузки газа на трех полигонах (рис. 1, а). В северо-западной части изучался юго-западный континентальный склон Крыма на глубинах от 800 до 1500 м с использованием драгирования и грунто-

вых трубок. Ранее здесь были обнаружены очаги разгрузки флюидов и карбонатные постройки [15]. Прогиб Сорокина и центральная часть Черного моря исследовались детально; в отложениях грязевых вулканов Вассоевич, Ковалевский (центральная часть), Казаков, Ниоз и Одесса (северо-восточная часть) был собран обширный материал — карбонатные корки, конкреции и стяжения.

Карбонатные образования, отобранные в Кадисском заливе (рис. 1, в), можно разделить на две группы, основываясь главным образом на их морфологии. Первая группа — аутигенные карбонатные плиты и трубы, отобранные на диапировых структурах Формоза, Иберико, а также на близлежащих положительных структурах и на хребте, расположенном напротив прол. Гибралтар. Вторая группа — аутигенные карбонатные корки, отобранные у подводных грязевых вулканов Капитан Арутюнов, Кидд, Фуиза, Мекнес, Хесус Бараза и на коралловой банке вблизи уступа Пен Дьюик.

В Охотском море (рис. 1, б) работы велись в северной части у о. Сахалин, где изучались отложения очагов разгрузки флюидов. Карбонатные конкреции, корки и стяжения были отобраны из отложений очагов разгрузки флюидов Хаос, Иероглиф, Китами, а также в районе распространения так называемых баритовых гор.

В стальной трубе с концентрическими кольцами карбонатов, отложившихся в процессе эксплуатации Соленинского газового месторождения (север Западной Сибири), изучались образцы, равномерно расположенные по всей толщине кольца — около 15 мм (рис. 5).

Изотопный анализ углерода и кислорода карбонатов осуществлялся в лаборатории изотопной геологии флюидов СПбГГУ на модернизированном двухколлекторном масс-спектрометре MS-20. Разложение карбонатов производилось на отдель-

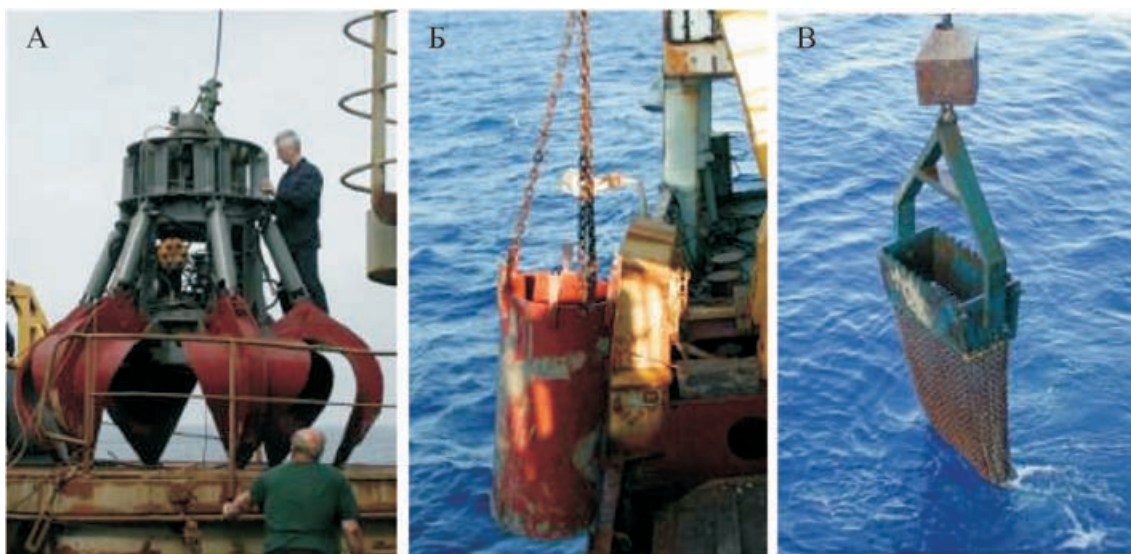


Рис. 4. Технические средства пробоотбора

А — телегрейфер; Б — драга с круглым сечением; В — драга с прямоугольным сечением

РЕЗУЛЬТАТЫ АНАЛИЗА ПРОБ КАРБОНАТОВ

| Номер п.п. | Станция | Глубина отбора образцов | $\delta^{13}\text{C}\text{‰}$ PDB | $\delta^{18}\text{O}\text{‰}$ PDB | Образец | Район работ |
|--|---|--|--|---|---|-------------------------|
| <i>Охотское море, впадина Дерюгина</i> | | | | | | |
| 1 2 3 | LV31-24GC | 0-10 40-50 90-100 | -40,3 -43,1 -43,2 | 4,6 4,2 4,2 | Конкреция | Очаг разгрузки Хаос |
| 4 5 | LV31-27HC | 50-60 100-110 | -42,1 -1,7 | 3,0 2,4 | Конкреция Раковина | |
| 6 7 8 | LV31-30GC | 295-305 335-345 335-345 | -42,8 -29,9 -41,5 | 3,7 3,6 4,9 | Мягкая корка Трубочка из корки Корка | |
| 9 10 11 | LV31-31HC | 260-270 225-235 170-180 | -43,7 -44,6 -46,2 | 3,9 3,8 5,9 | Конкреция Прослой Конкреция | |
| 12 | LV31-34GC | 305-315 | -5,6 | 2,7 | Раковина с гидратом | |
| 13 14 | LV32-03G C | 525-535 424-427 | -39,5 -41,0 | 4,2 - | Конкреция Мягкая конкреция | |
| 15 | LV32-07GC | 50-60 | -35,5 | 1,4 | Трубчатая корка | Очаг разгрузки Иероглиф |
| 16 | LV32-06GC | 445-450 | -37,4 | 4,9 | Конкреция | Очаг разгрузки Хаос |
| 17 18 19 20 21 22 23 | LV32-09GC | 0 60-70 83-88 92-98 120-130 150-155 160-163 | -5,0 -32,3 -38,9 -40,0 -40,2 -41,8 -38,8 | -0,2 - 2,2 2,0 5,3 3,6 3,4 | Раковина Конкреция | Очаг разгрузки Китами |
| 24 25 26 27 28 29 | LV32-11HC | Валовая проба | -14,4 -28,8 -9,7 -29,4 -9,5 1,5 | 1,7 4,1 2,0 1,6 2,2 13,4 | Обломок раковины Конкреция Нарост на раковине Раковина без нароста Раковина (гастропода) | Очаг разгрузки Китами |
| 30 31 32 33 34 | LV32-12HC | 140-150 185-195 185-195 240-250 280-290 | -18,5 -24,9 -39,5 -40,8 -41,4 | 3,4 3,2 3,7 3,9 2,4 | Конгломерат раковин Раковина Матрикс Конкреция Карбонатная трубочка | Очаг разгрузки Китами |
| 35 36 | LV32-13GC | 50-55 75-85 | -44,9 -39,8 | 3,8 3,4 | Конкреция | Очаг разгрузки Иероглиф |
| 37 38 39 40 41 42 43 44 | LV32-16GC | 75-85 75-85 90-100 115-125 115-125 115-125 185-195 340-350 | -37,7 -20,6 -42,9 -41,7 -31,4 -40,7 -34,6 -7,7 | 3,5 2,1 1,7 2,2 2,7 3,3 2,6 1,5 | Раковина Нарост на раковине Конкреция Раковина Конкреция Конкреция + раковина Раковина с гидратом | Очаг разгрузки Хаос |
| 45 46 47 48 49 50 51 52 53 | LV32-21HC LV32-23HC LV32-25HC | 93-100 280-285 400-405 405-410 80-90 122-123 191-194 282-284 380-383 | -42,8 -41,9 -37,9 -39,3 -3,3 -42,6 -40,8 -40,7 -40,9 | 1,8 4,2 6,7 3,7 2,9 0,2 3,3 1,4 4,0 | Конкреция Большая конкреция Конкреция Раковина Конкреция Плотная конкреция Маленькая корка Конкреция | Баритовые горы |

| Номер п.п. | Станция | Глубина отбора образцов | $\delta^{13}\text{C}\text{‰}$ PDB | $\delta^{18}\text{O}\text{‰}$ PDB | Образец | Район работ |
|---|--|------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|-------------------------------------|---|
| <i>Кадисский залив. Атлантический океан</i> | | | | | | |
| 54 | AT-339D | 1021 – 1086 | -30,9 | 0,8 | Внешняя часть трубы | Район рядом с грязевым вулканом Иберико |
| 55 | | | -31,7 | 2,4 | Средняя часть трубы | |
| 56 | | | -32,6 | 2,0 | Внутренняя часть трубы | |
| 57 | | | -38,4 | 4,1 | Центральная трубочка | |
| 58 | AT-338GR | 1340 | -29,1 | 0,5 | Внешняя часть двойной трубы | Оползень рядом с куполообразной структурой Лолита |
| 59 | | | -39,6 | 3,0 | Внутренняя часть двойной трубы | |
| 60 | AT-389D | 1075 | -24,5 | 1,5 | Внешняя часть корки | Район рядом с грязевым вулканом Хесус Бараза |
| 61 | | | -26,3 | -0,1 | Внутренняя часть корки | |
| 62 | AT-391GR | 1100 | -29,8 | 3,1 | Серая корка | Грязевой вулкан Хесус Бараза |
| 63 | | | -26,6 | 2,8 | Серая корка (конгломерат) | |
| 64 | | | -25,8 | 3,3 | Коричневая корка | |
| 65 | | | -30,0 | 3,1 | | |
| 66 | | | -27,3 | 1,1 | | |
| 67 | | | -9,0 | 3,4 | Коричневая корка, разлом | |
| 68 | | | -14,3 | 1,8 | Серая выпуклая корка, разлом | |
| 69 | -14,9 | 2,6 | Коричневая корка, разлом | | | |
| 70 | AT-415D | 560 | -23,9 | 3,7 | Внешняя часть трубы | Район рядом с проливом Гибралтар |
| 71 | | | -25,0 | 3,1 | Внутренняя часть трубы | |
| 72 | AT335D | 905 – 1037 | -29,1 | 5,7 | Коричневая корка | Грязевой вулкан Иберико |
| 73 | AT550D | 368 – 392 | 1,3 | 0,8 | Внутренняя часть трубы | Район рядом с проливом Гибралтар |
| 74 | | | -20,1 | 11,0 | Средняя часть трубы | |
| 75 | | | -3,2 | -1,8 | Внешняя часть трубы | |
| 76 | AT528Gr | 483–489 | -27,9 | -2,6 | Карбонатная корка | Грязевой вулкан Роб Кидд |
| 77 | AT547Gr | 1344 | -2,8 | -10,6 | Карбонатная корка | Грязевой вулкан Капитан Арутюнов |
| 78 | AT546Gr | 1345 | -4,0 | -7,2 | | |
| 79 | AT541Gr | 703 – 796 | -20,6 | 1,8 | Карбонатная корка | Грязевой вулкан Мекнес |
| 80 | AT529G | #1(47–50) #1(54–56) | -3,4 | -2,8 | Карбонатная корка | Грязевой вулкан Роб Кидд |
| 81 | | | -5,5 | -3,4 | | |
| 82 | AT531G | #1(0–10) #1(10–20) #1(12–17) | -1,3 | 1,7 | Карбонатная корка | Структура рядом с грязевым вулканом Роб Кидд |
| 83 | | | 0,6 | -0,9 | | |
| 84 | | | 0,7 | -2,4 | | |
| 85 | AT532G | 518 м | -7,6 | 5,9 | | |
| 86 | AT540G | #2(20–30) | -3,0 | 0,6 | Карбонатная корка | Грязевой вулкан Мекнес |
| <i>Черное море</i> | | | | | | |
| 87 | Драгирование 44°27..38' – 32°48.76' с.ш. | 1555 | -37,9 | 1,4 | Глубоководная карбонатная постройка | Северо-западная часть черноморской акватории, район распространения газовых факелов |
| 88 | | | -41,2 | -2,7 | | |
| 89 | | | -39,3 | -6,3 | | |
| 90 | | | -41,0 | 0,9 | | |
| 91 | | | -41,5 | 0,1 | | |

| Номер п.п. | Станция | Глубина отбора образцов | $\delta^{13}\text{C}\text{‰}$ PDB | $\delta^{18}\text{O}\text{‰}$ PDB | Образец | Район работ |
|------------|-----------|-------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|-------------------|--|
| 92 | | | -42,6 | -0,6 | | |
| 93 | | | -39,5 | -1,9 | | |
| 94 | | | -35,4 | -0,9 | | |
| 95 | BS 336 G | 1816 | -42,2 | 0,0 | Карбонатная корка | Грязевой вулкан Одесса |
| 96 | | | -44,7 | 1,0 | | |
| 97 | | | -15,5 | -1,6 | | |
| 98 | BS 337 G | 1836 | -36,4 | -0,4 | | |
| 99 | | | -37,6 | 0,3 | | |
| 100 | BS 314 G | 2179 | -10,5 | 1,4 | Карбонатная корка | Грязевой вулкан Вассоевич |
| 101 | | | -16,4 | 0,7 | | |
| 102 | BS 315 G | 2160 | -22,7 | 1,1 | | |
| 103 | | | -21,6 | 1,4 | | |
| 104 | BS 324 G | 1782 | -38,4 | 0,2 | Карбонатная корка | Грязевой вулкан на разломной зоне |
| 105 | BS 326 G | 2018 | -33,5 | -0,6 | Карбонатная корка | Грязевой вулкан Ниоз |
| 106 | BS 327 G | 2028 | -40,5 | 1,2 | | |
| 107 | BS 306 K | 880 | -43,5 | 0,5 | Карбонатная корка | Северо-западная часть черноморской акватории |
| 108 | | | -42,0 | -0,9 | | |
| 109 | | | -43,0 | 0,8 | | |
| 110 | BS 317 G | 2176 | -17,1 | -0,4 | Карбонатная корка | Грязевой вулкан Ковалевский |
| 111 | BS 333 G | 1919 | -17,5 | 0,3 | Карбонатная корка | Грязевой вулкан Казаков |
| 112 | | | -17,5 | 0,4 | | |
| 113 | BS 334 GR | 1920 | -22,0 | 1,5 | | |
| 114 | BS 335 D | 1928 | -22,6 | 1,1 | | |
| 115 | | | -14,4 | 1,2 | | |
| 116 | | | -17,2 | -0,1 | | |

Примечание. Глубина отбора образцов: поддонная (номера 1–53 и 80–86), в см, придонная (номера 54–79 и 87–116), в м.

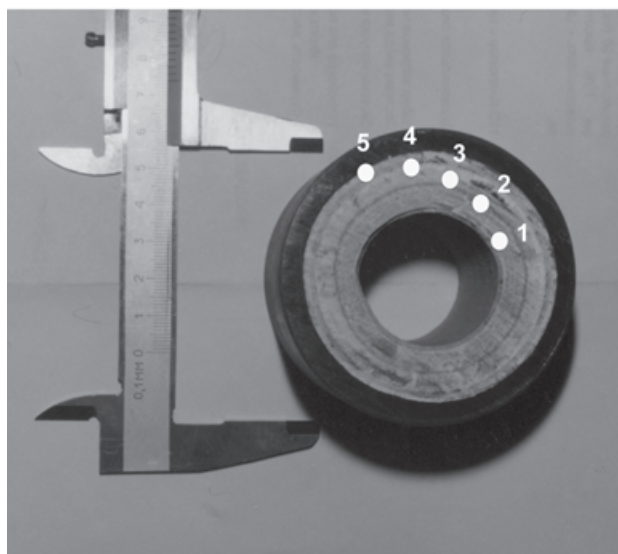


Рис. 5. Карбонатное кольцо в стальной трубе с промывкой
1–5 — точки отбора образцов для изотопного анализа

ной установке с помощью ортофосфорной кислоты. Все значения изотопных отношений $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ и $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$, как упоминалось, представлены в виде их смещений ($\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$) относительно стандарта PDB. Ошибка измерений в отдельных образцах (1σ) в 80% случаев находилась в пределах 0,1–0,2‰ для углерода и 0,1–0,4‰ для кислорода.

Результаты измерений изотопного состава карбонатов и их обсуждение

Результаты определения изотопного состава углерода и кислорода в 116 образцах природных карбонатов представлены в табл. 1 и на рис. 6, в пяти образцах техногенных карбонатов — в табл. 2. **Значение $\delta^{13}\text{C}$ в карбонатах** из районов современной подводной разгрузки флюидов варьирует в широких пределах (от -45 до -10‰) в подавляющем большинстве случаев (рис. 6, А); оно существенно ниже, чем в обычных морских карбонатах (около 0‰). Таким образом, в этих районах несомненно присутствуют карбонаты, источником угле-

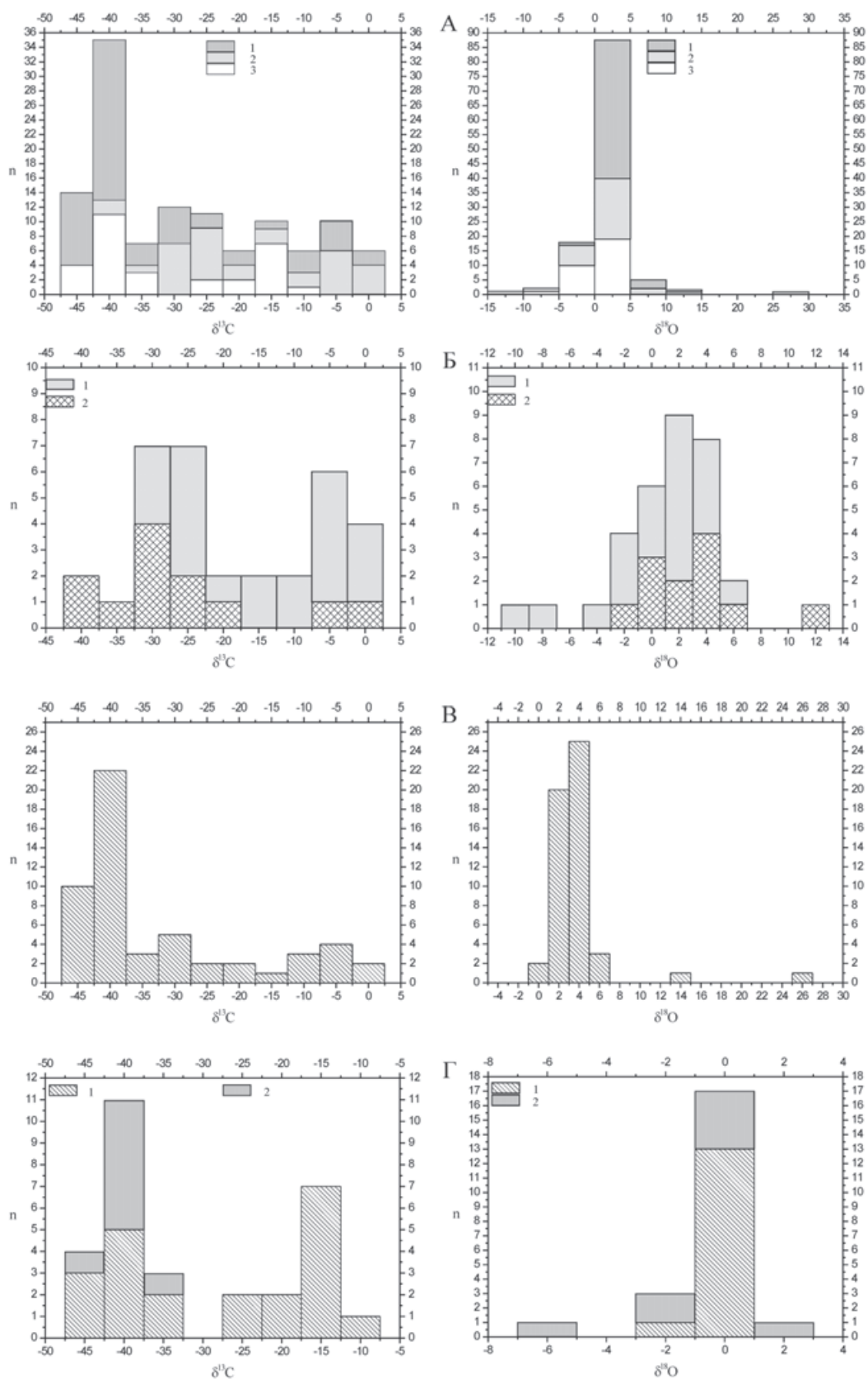


Рис. 6. Гистограммы распределения значений $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ в изученных карбонатах

A — все изученные районы (1 — Охотское море, 2 — Кадисский залив, 3 — Черное море); *B* — Кадисский залив (1 — карбонатные конкреции из грязевулканических отложений, 2 — карбонатные трубы); *B* — Охотское море; *Г* — Черное море (1 — карбонатные корки, 2 — карбонатная постройка). Общее количество образцов: *A* — 117 и 115; *B* — 32 и 32; *B* — 54 и 52; *Г* — 31 и 31.

ТАБЛИЦА 2

**ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ УГЛЕРОДА И КИСЛОРОДА
В КАРБОНАТАХ ИЗ СТАЛЬНОЙ ТРУБЫ
СОЛЕНИНСКОГО ГАЗОВОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ**

| Номер пробы | Расстояние от стенки трубы, мм | $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$, ‰ | $\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}}$, ‰ |
|-------------|--------------------------------|--|--|
| ТР-5 | 2 | + 26,6 ± 0,1 | -12,2 ± 0,2 |
| ТР-4 | 5 | + 35,6 ± 0,2 | -11,0 ± 0,2 |
| ТР-3 | 8 | + 30,7 ± 0,1 | -11,3 ± 0,1 |
| ТР-2 | 11 | + 35,2 ± 0,1 | -11,4 ± 0,1 |
| ТР-1 | 14 | + 38,3 ± 0,3 | -11,0 ± 0,6 |

рода которых был метан, возможно, и другие углеводороды.

Приведенные большие вариации соотношения изотопов углерода (как в общей, так и в частных выборках) могут быть вызваны несколькими причинами. Во-первых, разной степенью изотопного фракционирования углерода при садке карбонатов. Расчеты и эксперименты показывают, что в равновесных условиях различие значений $\delta^{13}\text{C}$ между сосуществующими в придонной воде CO_2 и CaCO_3 должно составлять около 10 ‰ (карбонат тяжелее), что и определяет близкое к нулевому значению $\delta^{13}\text{C}$ в обычных морских карбонатах. Вероятно, равновесные условия изотопного обмена соблюдаются при формировании большинства морфотипов карбонатов. Однако при образовании карбонатных труб вследствие больших скоростей миграции углекислотного флюида (через трубу) возможно неравновесное фракционирование изотопов. Априори оценить величину этого кинетического эффекта затруднительно.

Другая возможная причина (точнее, группа причин) больших вариаций $\delta^{13}\text{C}$ в карбонатах заключается в соответствующем различии исходного изотопного состава углерода растворяющегося углекислого газа (следовательно, и бикарбонат- или карбонат-ионов) в месте отложения карбоната. Это различие может быть следствием или локального смешения в разной пропорции углекислого газа двух генетических видов, или варьирующей степени фракционирования изотопов углерода при окислении метана (если углерод метана не полностью переходит в углекислый газ), или изменяющегося во времени изотопного состава метана (из-за увеличения глубины источника метана за время дегазации и др.). Наконец, привнос течениями чуждого карбонатного материала, например фрагментов раковин, может стать третьей причиной изотопной гетерогенности карбонатов.

Как видим, существует несколько процессов, способных оказать воздействие на изотопный состав углерода морских карбонатов. И прежде чем реставрировать значение $\delta^{13}\text{C}$ в исходном метане, необходимое для выяснения его происхождения, нужно оценить названные воздействия. Например, предполагая равновесные условия и учитывая возможность изотопного утяжеления карбонатов при этом примерно на 10 ‰, можно ожидать, что ве-

личина $\delta^{13}\text{C}$ углекислого газа составляла от -55 до -20 ‰. Если приписывать эти значения $\delta^{13}\text{C}$ исходному метану, то следует констатировать в целом катагенетическое («термогенное») происхождение этого метана [9].

Изотопный состав кислорода ($\delta^{18}\text{O}$) изменяется в несравненно более узком диапазоне (от -2 до +6 ‰ в большинстве случаев, рис. 6, А) и в среднем (около 2 ‰) мало отличается от свойственного обычным карбонатам. Очевидно, морская вода послужила основным (но не единственным) источником кислорода карбонатов. Этот тезис в наибольшей степени справедлив по отношению к карбонатам Черного моря (рис. 6, А) — здесь отмечаются наименьший диапазон вариаций ($\pm 2\%$) и среднее значение, неотличимое от стандартного (PDB). В карбонатах Охотского моря (рис. 6, В) вариаций больше ($\pm 3\%$), и среднее значение превосходит стандартное на 3 ‰. Возможно, в этом районе принимала участие в формировании карбонатов не только морская, но и разгружающаяся на морском дне вода.

Распределение **изотопов углерода** в этих близкповерхностных образованиях — корках, конкрециях, раковинах — в двух названных районах сходное (рис. 6, В, Г): диапазоны вариаций велики, доминируют изотопно легкие карбонаты (от -45 до -25 ‰). В упоминавшейся выше глубоководной карбонатной постройке в Черном море встречен только весьма легкий углерод (от -42,6 до -35,4 ‰). Отметим, что в том же районе, но на меньших глубинах были обнаружены карбонаты с близким изотопным составом: на глубине 230–590 м от -46,4 до -29,3 ‰ [7], около 900 м — от -46,9 до -25,6 ‰ [25].

Вообще же для карбонатов **Черного моря** характерно двухмодальное распределение величины $\delta^{13}\text{C}$ (рис. 6, Г). Большая часть образцов находится в интервале значений от -44,7 до -33,1 ‰ (в среднем -40,0), меньшая — от -22,7 до -10,5 ‰ (среднее -17,9 ‰).

Примечательно, что в работе [25] также сообщается о делении выборки данных по всему черноморскому полигону на две группы со средними значениями около -40 и -19 ‰. Изотопно-тяжелые карбонаты встречены почти исключительно в районах только трех грязевых вулканов — Вассоевича и Ковалевского в центральной части полигона, а также Казакова в восточной (табл. 1), причем на всех точках отбора (станциях). Вряд ли здесь можно предполагать существенные вариации степени фракционирования изотопов; столь большое различие (более 20 ‰) следует связывать или со смешением углекислого газа двух изотопных «типов», или с пространственным отличием $\delta^{13}\text{C}$ исходного метана. Первая причина нам представляется более реальной; она предполагает меньшую «флюидную» активность вулканов, вблизи которых обнаружены более тяжелые карбонаты.

Среди карбонатов **Охотского моря** резко выделяются высоким значением и широким диапазоном вариаций величины $\delta^{13}\text{C}$ раковины живых

организмов от $-41,7$ до $+1,5\text{‰}$, в среднем $-18,0$ (рис. 6, *В*). В противоположность этому изотопный состав углерода конкреций и корок в подавляющем большинстве проб (90%) находится в сравнительно узких пределах (от $-46,2$ до $-32,3\text{‰}$) и в среднем составляет $-41,0\text{‰}$. Раковины встречаются в определенных интервалах генерализованного разреза (рис. 7). Учитывая разброс и предельные значения величины $\delta^{13}\text{C}$, можно предположить, что скорее всего здесь проявилось дифференцированное смешение углекислого газа двух источников — изотопно-тяжелого «фонового», обеспечивающего углеродом обычные морские карбонаты, и легкого «флюидного» («метанового»). Обоснованно предполагая равномерность распространения фоновое CO_2 (точнее, его производного — иона HCO_3^-) в водной толще, можно считать, что увеличение его вклада (и соответственно величины $\delta^{13}\text{C}$ смеси) происходит за счет уменьшения поступления в придонную воду флюидного CO_2 .

Тогда вид распределения $\delta^{13}\text{C}$ раковин по придонной глубине (рис. 7) будет указывать на изменение интенсивности разгрузки флюидов, фиксируя тем самым ее импульсный режим. В частности, увеличение $\delta^{13}\text{C}$ в каком-либо глубинном (временном) интервале до нулевых значений будет указывать на почти полное прекращение разгрузки флюидов в это время. Обращает на себя внимание ничтожное присутствие раковин в интервалах, где значение $\delta^{13}\text{C}$ низкое, т. е. близкое к -40‰ (рис. 7). Это означает, что для жизнедеятельности обладателей раковин наиболее благоприятны обычные условия с минимальным вкладом разгружающихся флюидов.

Если исключить раковины, то можно видеть, что величина $\delta^{13}\text{C}$ на всем протяжении разреза (5,3 м), кроме интервала 60–80 см, удивительно постоянна и близка к -40‰ . По-видимому, в этом интервале времени степень фракционирования изотопов на всех этапах была стабильной, и изотопный состав углерода исходного метана не изменялся.

Для карбонатов **Кадисского залива** характерен наиболее широкий диапазон вариаций изотопного состава кислорода (рис. 6, *В*). Возможно, здесь в большей мере сказалось участие вод разного происхождения как источников кислорода карбонатов. Интервал изменений величины $\delta^{13}\text{C}$ в этой акватории примерно такой же, как и в других районах. В карбонатных трубах, через которые разгружались флюиды, в большинстве проб обнаружен наиболее легкий углерод (в этом районе) — до $-39,6\text{‰}$, но в двух из них наиболее тяжелый — до $+1,3\text{‰}$ (рис. 6, *Б*).

Исследование различных частей труб (внутренней, внешней и средней) выявило существенные различия в изотопном составе кислорода (до $12,8\text{‰}$) и особенно углерода — до $21,4\text{‰}$ (табл. 1). Очевидно, в процессе роста труб происходило изменение флюидного режима, проявляющееся в садке обычных (изотопно-тяжелых) карбонатов в

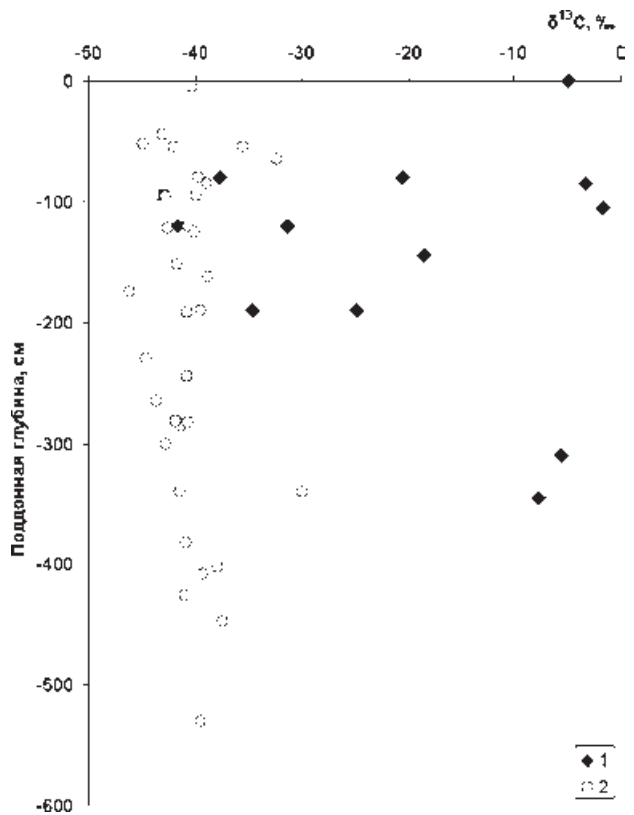


Рис. 7. Изменения $\delta^{13}\text{C}$ в карбонатах по глубине (поддонной) в Охотском море

1 — раковины; 2 — конкреции, корки, трубы

интервалы снижения интенсивности разгрузки поддонных флюидов. Это соображение наглядно иллюстрируется диаграммой в координатах $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ (рис. 8). В центральной части трубы из наиболее мелководной станции АТ-550D углерод и кислород сильно отличаются по изотопному составу. Во внешней и внутренней частях значения $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ приближаются к нулевому значению, отвечая «фоновым» карбонатам. (Это как раз те две упомянутые пробы с наиболее тяжелым углеродом.) Конфигурация точек на рис. 8 показывает, что кислород воды флюидов в этом районе был тяжелым.

Примечательна изотопная близость внутренней и внешней частей. По-видимому, режим эволюционировал от «флюидного» до «фонового». И когда поступление флюида прекратилось, ранее возникшая карбонатная труба послужила центром кристаллизации для роста «фонового» карбоната как снаружи, так и внутри нее. По-видимому, смешение двух видов углекислого газа обусловило широкий диапазон вариаций значений $\delta^{13}\text{C}$ и в карбонатных корках из районов распространения грязевых вулканов Кадисского залива. Оно определило сравнительно высокое среднее значение (-16‰) при минимальном около -30‰ . Предполагая доминирование смешения, следует счи-

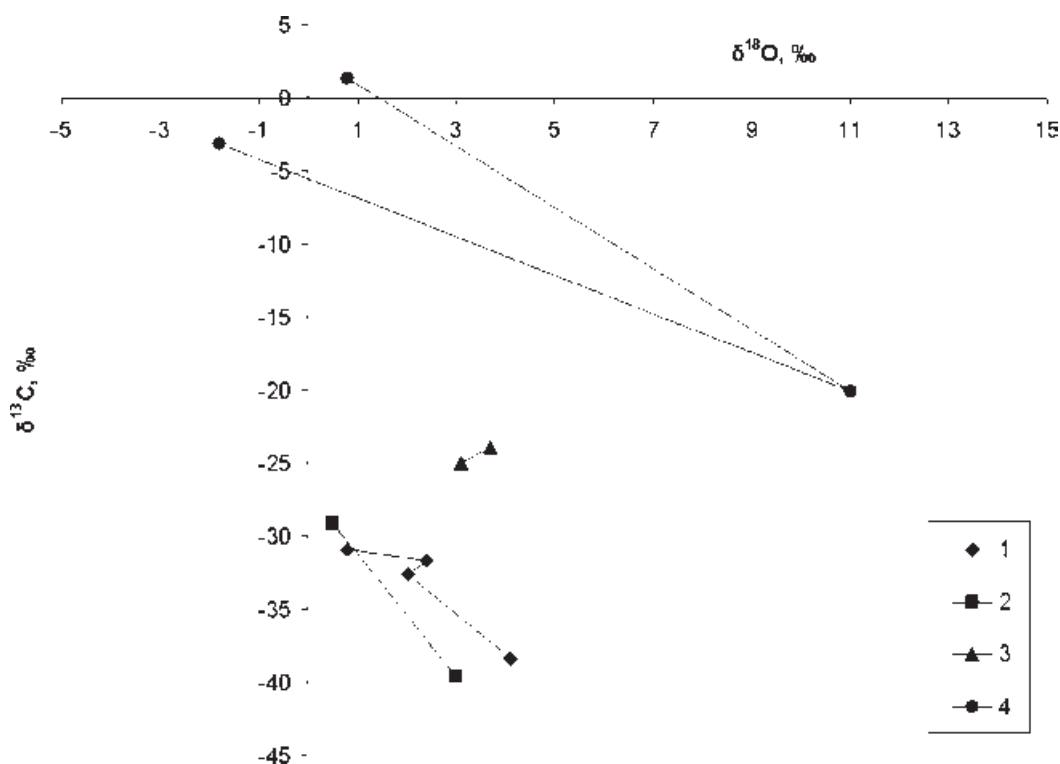


Рис. 8. Взаимосвязь изотопного состава углерода и кислорода в карбонатных трубках Кадисского залива

1 — AT-339D; 2 — AT-338GR; 3 — AT-415D; 4 — AT-550D

тать, что изотопной композиции углерода во флюиде соответствуют устойчивые минимальные значения $\delta^{13}\text{C}$: -30‰ для корок и -40‰ для труб.

Обладая знанием только изотопного состава карбонатов труб, затруднительно получить оценку значения $\delta^{13}\text{C}$ в исходном CO_2 в условиях столь динамичных систем с ожидаемым в таких системах неравновесным фракционированием изотопов. В качестве попытки преодоления этой трудности были привлечены данные о природно-техногенном разделении изотопов при образовании **карбонатов в стальных трубах** на промыслах.

Было проведено последнее исследование карбонатного кольца, образовавшегося в стальной трубе на эксплуатируемом Соленинском месторождении (рис. 5). Кольцо возникло в результате транспортировки углеводородного газа, содержащего около 0,6% углекислого газа с величиной $\delta^{13}\text{C}$ около 10‰ . Из результатов измерений (табл. 2) видно, что углерод карбоната тяжелее такового в исходном углекислом газе на $17\text{--}28\text{‰}$. Эта величина намного выше ожидаемой для условий равновесного изотопно-обменного эффекта: $5\text{--}10\text{‰}$ при температуре $100\text{--}25\text{ °C}$.

Изотопный состав кислорода оставался практически неизменным, по-видимому, в связи со стабильностью значения $\delta^{18}\text{O}$ в воде, попадающей в трубу. В противоположность этому соотношение

изотопов углерода сильно варьировало во времени, отвечая, вероятно, разным режимам транспортировки газа. Очевидно, минимальное различие значения $\delta^{13}\text{C}$ в исходном CO_2 и возникшем CaCO_3 свойственно наименьшей скорости прокачки газов. В природных условиях скорости перемещения газовых струй, вероятно, еще ниже, и ожидаемый изотопный эффект меньше. Поэтому различие в изотопном составе на 15‰ следует считать максимальной оценкой ожидаемого фракционирования. Это означает, что при одном и том же изотопном составе углекислого газа углерод карбоната в трубах должен быть примерно на 5‰ тяжелее карбоната, отлагающегося в равновесных условиях.

Говоря о данных **изотопного состава углерода во всех трех районах**, отметим, что главной причиной вариаций $\delta^{13}\text{C}$ карбонатов является, по-видимому, различие изотопного состава в исходных бикарбонат- и карбонат-ионах, обусловленное локальным смешением углекислого газа двух генераций — «фонового» и «флюидного». Отделение первой компоненты показало, что «флюидная» составляющая карбонатов характеризуется довольно стабильным значением $\delta^{13}\text{C}$ в пределах отдельного района. Межрайонное сопоставление значений $\delta^{13}\text{C}$ также указывает на их близость: около -40‰ в Черном и Охотском морях, -40‰ (трубы) и -30‰ (корки) в Кадисском заливе.

Как выше сообщалось, при **термодинамическом** (равновесном изотопно-обменном) эффекте следует ожидать увеличения $\delta^{13}\text{C}$ в осаждающихся карбонатах на 5–10‰, а при кинетическом эффекте, сопровождающем образование труб, примерно на 15‰ относительно углекислого газа. Это означает, что величина $\delta^{13}\text{C}$ флюидного CO_2 должна составить от –50 до –45‰ в Черном и Охотском морях и от –55 до –35‰ в Кадисском заливе.

Маловероятно, что именно эти значения будут присущи флюидному метану. Быстрый процесс неполного окисления этого газа микроорганизмами наверняка сопровождается кинетическим изотопным эффектом. По-видимому, скорость окисления молекул метана, содержащих легкий изотоп ^{12}C , выше, и величина $\delta^{13}\text{C}$ в возникшем CO_2 становится ниже, чем в исходном метане. Однако предсказать величину смещения по имеющимся данным невозможно.

Для получения оценок **суммарного изотопного эффекта** прибегают к прямому сопоставлению измерений изотопного состава карбонатов и метана, который считают «флюидным» [25 и др.]. Выбор последнего зачастую был вынужденно субъективным. Так, в работе [25] исследовался метан, дегазированный (десорбированный) из осадков Черного моря. Данные измерений такого рода образцов не могут быть использованы в рассматриваемых целях, во-первых, из-за неясности родства «флюидного» и исследуемого газов, и, во-вторых, что еще важнее, из-за безусловного проявления изотопных эффектов, сопровождающих сорбцию (при миграции флюида) и десорбцию (при дегазации осадков). Впрочем, авторы отдавали отчет в этой неопределенности, предполагая лишь отыскание трендов и не более ([25, с.157]). Соответственно, вряд ли стоит принимать предлагаемую авторами разницу величины $\delta^{13}\text{C}$ карбонатов и метана в 25–40‰.

Возможен другой подход к решению этой проблемы, а именно, сопоставление данных о карбонатах, о расположенных поблизости **грязевых вулканах** и о нефтегазовых залежах. Такой подход приемлем, если считать, что функционирование грязевых вулканов в море и на прилегающей суше обусловлено сходными причинами. В грязевых вулканах Керченско-Таманской области значение $\delta^{13}\text{C}$ находится в пределах от –60 до –30‰ и в среднем составляет около –45‰, а в наиболее приближенной части к акватории Черного моря — около –42‰ [5]. Отбор проб газа здесь осуществлялся в поверхностных выходах, не свободных от примеси изотопно-легкого биогенного метана. В глубоких нефтегазовых залежах Каневско-Березанского вала в Западном Предкавказье величина $\delta^{13}\text{C}$ метана, по нашим данным, составляет $(-37 \pm 2)\%$ [9]. Таким образом, можно предполагать, что в грязевулканическом процессе в северо-восточной части **Черного моря** участвовал метан с величиной в среднем около –40‰. Если считать, что именно этот метан после окисления обусловил образование изотопно-легких карбона-

тов, то оказывается, что показатели $\delta^{13}\text{C}$ у этих двух видов веществ не отличаются. Это означает, что здесь кинетический эффект при микробиальном окислении CH_4 приводит к изотопному облегчению CO_2 в среднем на 5–10‰. (Отметим, что в равновесной системе $\text{CH}_4\text{--CO}_2$ при таких температурах метан, напротив, должен быть легче на 70–75‰.)

Среднее значение $\delta^{13}\text{C}$ метана в залежах нефти и газа Северо-Восточного Сахалина и Западной Камчатки гораздо выше: –32,6 и –28,7‰ соответственно, а в Южно-Сахалинском грязевом вулкане оно составляет –27,6‰ [9]. Углерод «метановых» карбонатов **Охотского моря** на ~10‰ легче, чем в самом метане. Соответственно величина кинетического эффекта здесь, оставаясь прежней по знаку, становится больше и составляет 15–20‰. Полученные оценки здесь менее надежны, так как полигоны Охотского моря удалены на большее расстояние от зон нефтегазонакопления и грязевых вулканов.

Из представленных данных следует, что взаимнокомпенсирующая комбинация **изотопных эффектов** на различных этапах образования карбонатов из метана приводит к тому, что оба вещества характеризуются близкими между собой значениями $\delta^{13}\text{C}$, так что различие находится в пределах 0–10‰ (метан тяжелее). Используя эти значения, мы должны приписать метану — предшественнику изотопно-легких карбонатов Кадисского залива — величину $\delta^{13}\text{C}$ от –50 до –30‰.

Обобщая результаты интерпретации данных, отметим, что предполагаемый **изотопный состав углерода метана** — предшественника легких карбонатов — на изученных участках дна Черного, Охотского морей и Кадисского залива составляет соответственно –40, от –35 до –30 и от –50... до –30‰. Метан с таким изотопным составом безусловно является катагенетическим («термогенным»). Используя зависимость величины $\delta^{13}\text{C}$ метана от температуры его генерации [9], получим значения температуры и глубины образования этого газа в исследованных районах: 100–300 °C и 3–10 км.

Авторы далеки от мысли, что им удалось окончательно разрешить сложную проблему связи изотопного состава метана и его производного — карбоната. Более того, не все известные нам эмпирические данные удалось соединить в полностью непротиворечивую систему. Например, принималось как основополагающее представление о том, что именно такие мощные процессы дефлюидизации недр, как грязевой вулканизм, определяют возможность появления «метановых» карбонатов в больших объемах. По этой причине метану, образующему карбонаты вблизи подводных грязевых вулканов Черного моря, приписывался подробно исследованный изотопный состав метана из грязевых вулканов и месторождений на прилегающей суше (–40‰). В эту парадигму не вписываются сведения о величине $\delta^{13}\text{C}$ метана в двух пробах

струй газовых пузырьков ($-58,2$ и $-64,4\%$), обнаруженных А. Ю. Леин с коллегами в северо-западной части черноморского полигона [7]. Возможно, здесь — в менее мощном источнике газов — в большей степени сказалась примесь биогенного метана. Дальнейшие целенаправленные изотопные исследования в акваториях, надо полагать, позволят приблизиться к решению названной проблемы.

Выводы

1. Изотопно-легкие карбонаты — производные метана — имеют массовое распространение в очагах современной подводной разгрузки флюидов.

2. В зонах разгрузки флюидов отмечаются большие вариации изотопного состава углерода карбонатов (величины $\delta^{13}\text{C}$) как следствие прежде всего локального смешения бикарбонат-ионов двух видов — «фоновых» и «флюидных». Первые существуют в морской воде в результате постоянного поступления «обычного» CO_2 с $\delta^{13}\text{C}$ от -10 до -5% и обуславливают образование карбонатов с $\delta^{13}\text{C}$ 0% . Вторые возникают при растворении в воде CO_2 , образовавшегося при микробном окислении метана флюидов. Анализ данных показал, что «метановым» карбонатам в изученных районах Черного и Охотского морей, частично Кадисского залива свойственно значение $\delta^{13}\text{C}$ -40% . В районах распространения грязевых вулканов на дне Кадисского залива эта величина около -30% .

3. Режим дегазации флюидов импульсный. Периоды высокой активности перемежаются со спокойными, фиксируемыми по возрастанию величины $\delta^{13}\text{C}$.

4. Представляя дефлюидизацию недр, включая грязевой вулканизм как единый процесс в море и на суше и используя полученные ранее изотопные данные по грязевым вулканам суши, удастся получить оценки величины $\delta^{13}\text{C}$ во флюидном метане от -50 до -30% . Такой метан имеет катагенетическую (термогенную) природу. Температура его генерации оценивается в $100\text{--}300$ °С.

5. Комбинация разнонаправленных изотопных эффектов на различных этапах образования карбонатов из метана приводит к тому, что оба вещества характеризуются близкими между собой значениями $\delta^{13}\text{C}$, так что различие находится в пределах $0\text{--}10\%$ (метан тяжелее).

6. Согласно результатам изучения техногенных карбонатов в промысловой трубе фракционирование изотопов углерода при формировании природных карбонатных труб могло приводить к утяжелению карбонатов (по сравнению с углекислым газом) на 15% и более.

Авторы выражают глубокую благодарность В. П. Бадиновой, О. В. Лоховой, В. Е. Чуйкину, принимавшим участие в проведении аналитических работ.

1. Галимов Э. М. Изотопы углерода в нефтегазовой геологии. М.: Недра, 1973. 384 с.

2. Голышев С. И., Падалко Н. Л., Черников Е. В. и др. Методика литогеохимической съемки по изотопному составу углерода и кислорода карбонатов (на примере Крапивинского нефтяного месторождения) // XVII симпозиум по геохимии изотопов им. акад. А. П. Виноградова. М., 2004. С. 207.

3. Деркачев А. Н., Обжиров А. И., Борман Г. и др. Аутигенное минералообразование на участках проявления холодных газово-флюидных эманаций на дне Охотского моря // Условия образования донных осадков и связанных с ними полезных ископаемых в окраинных морях. ДО РАН, Владивосток, 2002. С. 47–60.

4. Иванов М. К. Фокусированные углеводородные потоки на глубоководных окраинах континентов. Автореф. докт. дис. МГУ, геол. ф-т. М., 1999. 74 с.

5. Лаврушин В. Ю., Поляк Б. Г., Прасолов Э. М., Каменский И. Л. Источники вещества в продуктах грязевого вулканизма // Литология и полезные ископаемые. 1996. № 6. С. 625–647.

6. Леин А. Ю., Ашадзе А. М., Горшков А. И. и др. О природе карбонатных образований залива Кадис // Геохимия. 2003. № 2. С. 195–208.

7. Леин А. Ю., Иванов М. В., Пименов М. В., Гулин М. Б. Геохимические особенности карбонатных построек, образующихся при микробном окислении метана в анаэробных условиях // Микробиология. 2002. Т. 71. № 1. С. 89–102.

8. Логвина Е. А., Егоров В. Н., Иванов М. К. Карбонатобразование в черноморских очагах разгрузки газа / А. Н. Дмитриевский, А. Э. Конторович (отв. ред.) // Те-

зисы докладов конференции «Генезис нефти и газа», М., 2003. С. 179–180.

9. Прасолов Э. М. Изотопная геохимия и происхождение природных газов. Л.: Недра, 1990. 284 с.

10. Прасолов Э. М., Лохов К. И., Бельнская И. Ю. и др. Изотопный состав углерода и кислорода карбонатов в районах распространения грязевых вулканов (Черное море) // Дегазация Земли: геодинамика, глубинные флюиды, нефть, газ. Междунар. конф. М., 2002. С. 225–226.

11. Прасолов Э. М., Лохов К. И., Бельнская И. Ю. и др. Изотопный состав углерода и кислорода подводных карбонатных труб в районах разгрузки подводных флюидов (Кадисский залив, Атлантический океан) // Дегазация Земли: геодинамика, глубинные флюиды, нефть, газ. Междунар. конф., М., 2002. С. 226–227.

12. Прасолов Э. М., Лохов К. И., Прилепский Э. Б. и др. О происхождении карбонатов из районов подводной разгрузки флюидов по изотопным данным ($\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$) // XVII симпозиум по геохимии изотопов им. акад. А. П. Виноградова. М., 2004. С. 207.

13. Рахманов Р. Р. Грязевые вулканы и их значение в прогнозировании нефтегазоносности недр. М.: Недра, 1987. 172 с.

14. Хёфс Й. Геохимия стабильных изотопов. М.: Мир, 1983. 198 с.

15. Шнюков Е. Ф., Науменко П. И., Лебедев Ю. С. Грязевой вулканизм и рудообразование. Киев, Наукова думка, 1971. 330 с.

16. Aharon P. Geology and biology of modern and ancient submarine hydrocarbon seeps and vents. An introduction // Geo-Marine Letters. 14. 1994. P. 69–73.

17. *Blinova V., Belenkaya I., Eisenhauer A.* et al. Origin and composition of carbonate chimneys from the Iberico mud mound (Gulf of Cadiz). North Atlantic and Labrador Sea Margin Architecture and Sedimentary Processes. Int. conf. and Twelfth Post-Cruise Meeting of the Training-Through-Research Programme. Copenhagen, Denmark, 29–31 January 2004 / Ed.: N. E. Poulsen A., E. Suzyumov. IOC Workshop Report, 191, Paris, March 2004. P. 13–14.
18. *Boetius A., Ravensschlag K., Schubert C. J.* et al. A marine microbial consortium apparently mediating anaerobic oxidation of methane // *Nature*. 407. 2000. P. 623–625.
19. *Daz-del-Ro V., Somoza L., Martinez-Frias J.* et al. Vast fields of hydrocarbon-derived carbonate chimneys related to the accretionary wedge/olistostrome of the Gulf of Cadiz // *Marine Geology*. 2003. Vol.195, issue 1–4. P. 177–200.
20. *Hovland M., Talbot M. R., Qvale H.* et al. Methane-related carbonate cements in pockmarks of the North Sea / *J. of Sedimentary Petrology*, 1987. 57(5). P. 881–892.
21. *Kenyon N. H., Ivanov M. K., Akhmetzhanov A. M., Akhmanov G. G.* Geological processes in the Mediterranean and Black Seas and North East Atlantic. Preliminary results of investigations during the TTR-11 cruise of RV «Professor Logachev» July–September, 2001. IOC Technical Series. N 62, UNESCO, 2002. 119 p.
22. *Martin J. B., Kastner M., Henry P.* et al. Chemical and isotopic evidence for sources of fluids in a mud volcano field seaward of the Barbados accretionally wedge // *J.G.R.* 1996.Vol.101. N B9. P. 20325–20345.
23. *Matveeva T., Soloviev V., Shoji H., Obzhirov A.* Hydro-carbon hydrate accumulations in the Okhotsk Sea (CHAOS Project Leg I and Leg II). Report of RV «Akademik M. A. Lavrentyev» Cruise 31 and 32, VNIIOkeangeologia, SPb, 2005. 164 p.
24. *Mazurenko L., Matveeva T., Kaulio V.* et al. Fluid venting and gas hydrates offshore NE Sakhalin (the Sea of Okhotsk): results from the CHAOS-2003 Cruises. Int. conf. «Minerals of the Ocean: integrated strategies». SPb, VNIIOkeangeologia, 20–23 April, 2004. P. 193–196.
25. *Mazzini A., Ivanov M. K., Parnell J.* et al. Methane-related authigenic carbonates from the Black Sea: geochemical characterization and relation to seeping fluids / *Marine Geology*. 2004. 212. P. 153–181.
26. *Paull C. K., Chanton J. P., Neumann A. C.* et al. Indicators of methane-derived carbonates and chemosynthetic organic carbon deposits: examples from the Florida Escarpment // *Palaios*. 7(4). 1992. 7(4). P. 361–375.
27. *Prasolov E., Likhov K., Soloviev V.* et al. Isotopic indicators ($\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$) of carbonates origin in submarine fluid discharge areas // 32-nd Int. Geol. Congress. Florence, Italy, 2004.
28. *Ritger S., Carson B., Suess E.* Methane-derived authigenic carbonates formed by subduction-induced pore-water expulsion along the Oregon/Washington margin // *Geol. Soc. of America Bul.* 1987. 98. P. 147–156.
29. *Roberts H. H., Aharon P., Walsh M. M.* Cold-Seep carbonates of the Louisiana continental slope-to- basin floor / R. Rezak and D. L. Lavoie (Ed.) // *Carbonate Microfabrics*. Springer-Verlag. College Station. 1993. T. X. P. 95–104.