

УДК 551

## АУТИГЕННОЕ КАРБОНАТООБРАЗОВАНИЕ В ОКЕАНЕ

© 2004 г. А. Ю. Леин

*Институт океанологии им. П.П. Ширшова РАН  
117997 Москва, Нахимовский проспект, 36; e-mail: lein@geo.sio.rssi.ru*

Поступила в редакцию 02.06.2003 г.

На основании разработанной комплексной методологии, включающей литолого-петрографические, минералогические, изотопно-геохимические и микробиологические методы исследования, предложена типизация океанических аутигенных карбонатов, базирующаяся на генезисе источника карбонатного углерода. Среди аутигенных карбонатов преобладают Mg-кальцит (протодоломит) и арагонит. Все типы аутигенных карбонатов обеднены тяжелым изотопом  $^{13}\text{C}$  и обогащены тяжелым изотопом  $^{18}\text{O}$  (в системе РДВ), что свидетельствует о биологическом фракционировании изотопов в процессе карбонатообразования. Исследования показали, что аутигенное карбонатообразование есть биогеохимический (микробиологический) процесс, вовлекающий в современный цикл углерода также углерод осадков древних толщ, абиогенный метан и бикарбонат-ион гидротермальных флюидов.

Карбонатообразование в океане – мощный осадочный процесс, уносящий ежегодно из круговорота около 1 млрд т  $\text{CaCO}_3$  [Лисицын, 1978]. Этот процесс поддерживает равновесие в углекислотной системе литосфера–океан–атмосфера и баланс кальция в целом на планете. В цитируемой работе на большом экспериментальном материале по составу взвеси и осадков приводятся доказательства преобладания процессов биогенной седиментации карбонатов над хемогенными процессами “после длительного господства хемогенных гипотез” [Лисицын, 1978, с. 233].

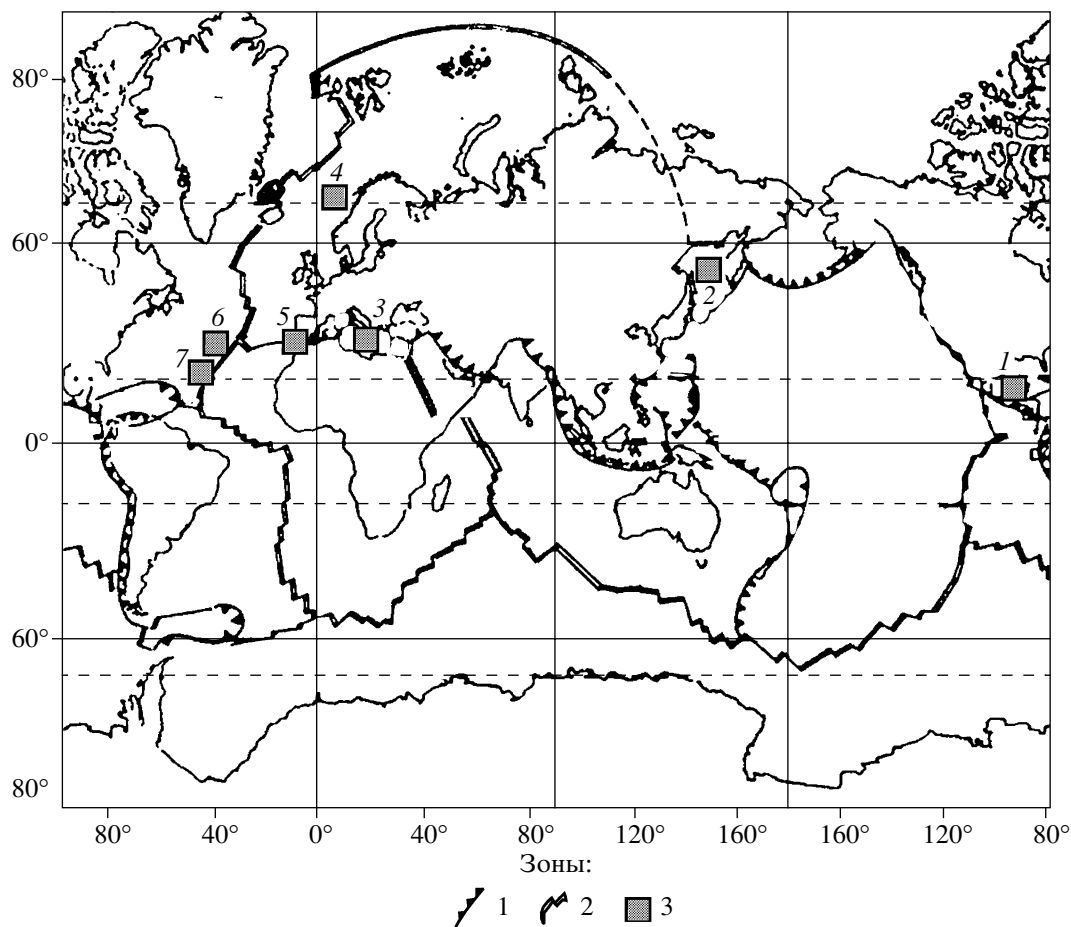
Масштабы и механизмы аутигенного карбонатообразования в донных отложениях океана долгое время оставались вне внимания исследователей. В 1951 г. Н.М. Страхов рассмотрел принципиальный механизм образования аутигенных диагенетических карбонатов на примере восстановленных осадков Черного моря [Страхов, 1951]. Н.М. Страхов считал, что “в миграции и перераспределении карбонатов в осадках важнейшую роль должна играть  $\text{CO}_2$ , генерируемая в диагенезе разложением захороненного органического вещества. Чем больше последнего, тем больше возникает в диагенезе  $\text{CO}_2$ , тем большие массы карбонатов находятся в растворе, тем легче идут их перераспределение и концентрирование около некоторых точек с образованием стяжений” [Страхов, 1962, с. 545]. Вместе с тем Н.М. Страхов полностью отрицал роль бактерий в осаждении кальция, говоря “о ничтожном значении бактериального кальцитообразования” и считая, что “на

первый план выступает химическая садка углекальциевой соли и вынос ее во взвешенной форме” [Страхов, 1962, с. 102].

Повышенный интерес к процессам аутигенного карбонатообразования в океане возник после того, как в конце 60-х годов прошлого века появились описания особого типа аутигенных карбонатов, образующихся за счет окисления метана в современных и в более древних, чаще всего плейстоценовых отложениях океана. Эти карбонаты получили название methane-derived carbonates [Hathaway, Degenes, 1968; Fux, 1977; Nissenbaum, 1984].

В 1984 г. было открыто новое явление на дне океана – выходы метаносодержащих растворов и газовых струй из осадочных толщ – метановые сипы (methane seeps) [Suess et al., 1985]. К настоящему времени известно уже более 30 активных полей метановых сипов, на которых развиваются специфические биологические сообщества [Sibuet, Olu, 1998] и формируются карбонатные постройки (“риффы”), плиты, корки и другие морфологические разновидности аутигенных карбонатов. Насчитываются десятки работ, в которых с разной степенью детальности описывается аутигенная карбонатная минерализация [Aloisi et al., 2000; Hackworth, Aharon, 2000; Paull et al., 1992; Von Rad et al., 1996 и многие другие].

Несколько раньше, начиная с 1979 г., в рифтовых зонах срединно-океанических хребтов были обнаружены активные гидротермальные поля, на которых происходит разгрузка эндогенных газов,



**Рис. 1.** Схема расположения районов исследования аутигенных карбонатов в океане.

1 – зоны субдукции; 2 – зоны спрединга; 3 – районы работ: 1 – Калифорнийский залив; 2 – Охотское море, у о-ва Парамушир; 3 – Черное море, Днепровский каньон; 4 – Норвежское море, грязевой вулкан Хаакон Мосби; 5 – грязевые вулканы залива Кадис; 6–7 – активные гидротермальные поля Срединно-Атлантического хребта (6 – Лост Сити (30° с.ш.); 7 – Логачев-1 (14° с.ш.)).

в том числе  $\text{CH}_4$  и  $\text{CO}_2$ , и формируются аутигенные карбонатные минералы (рассеянная и прожилковая минерализация). В отдельных случаях могут образовываться массивные карбонатные отложения в виде построек на дне.

Летом 2001 г. в Атлантическом океане на 30° с.ш. было обнаружено гидротермальное поле, на пересечении срединного хребта и трансформного разлома (поле Лост Сити), с низкотемпературными растворами и столбообразными карбонатными постройками (около 30 шт.) диаметром до 10 м и высотой до 60 м [Kelley et al., 2001; Леин и др., 2002а]. Источник углекислоты в этих карбонатах – морская вода,  $\text{Ca}^{2+}$  – гидротермальный флюид. Этот тип аутигенных карбонатов представляет собой совершенно новое явление в океане.

Нами в разные годы, начиная с 1975 г., изучались процессы аутигенного карбонатообразования в отложениях современного океана (рис. 1, табл. 1). Цель данной статьи – обобщить матери-

алы разных лет и определить роль микроорганизмов в формировании аутигенной карбонатной минерализации.

Наши исследования аутигенных карбонатов охватывают семь крупных районов активного карбонатообразования (см. рис. 1, табл. 1). Как следует из таблицы, процессы аутигенного образования карбонатов происходят на разных глубинах – от первых метров (район шельфа Черного моря) до 3400 м (в срединно-океанических хребтах) – и в различных климатических обстановках – от заполярья до тропиков.

При изучении процессов аутигенного карбонатообразования использовалась специально разработанная единая комплексная методология, включающая литолого-петрографические, минералогические, изотопно-геохимические и микробиологические методы (табл. 2), детально описанные в наших предыдущих работах [Леин и др., 1998; Леин и др., 2000а, б; Пименов и др., 2000; Леин и др., 2002б].

Таблица 1. Районы исследования аутигенных карбонатов

Район	Координаты	Глубина, м	Специфическое бентосное сообщество, маты	CH <sub>4</sub> -газгидраты	CH <sub>4</sub> -силы, транспорт CH <sub>4</sub>	δ <sup>13</sup> C-CH <sub>4</sub> , ‰	Литературный источник
Калифорнийский залив: шельф	24°53.7 с.ш. 108°42' з.д.	120		–			Лейн и др., 1975, 1979; Lein et al., 1999
	27°09' с.ш. 111°08' з.д.	до 3260		–			
Континентальный склон	44°46'–44°52' с.ш. 31°50'–31°59' з.д.	60–180	маты	нет	CH <sub>4</sub> -диагенетический	–68	Лейн, 1991; Лейн и др., 2001, 2002б; Ульянова и др., 1995; Thiel et al., 2001
	44°46'–44°41' с.ш. 31°47'–31°59' з.д.	200–500	маты		струйно-пузырьковый		
Норвежское море, континентальный склон	72° с.ш.	1200	маты, симбиотрофные полихеты	на поверхности дна и на глубине	термогенный + диагенетический диффузионный	–60	Лейн и др., 1998, 2000а, б, Lein et al., 1999; Pitmelev et al., 1999
	49° с.ш.	800	симбиотрофы и маты	мощность слоя ~1 см	термогенный струйно-пузырьковый	–54 ср.	
Охотское море, континентальный склон	35°30' с.ш. 7°10' з.д.	960	маты, бентосные животные	в толще осадков	термогенный + диагенетический + гидротермальный (?)	–32...–63 до –19.2 у гомологов	Stadnitskaia et al., 2001; Лейн и др., 2003
	14° с.ш.	3400	маты, симбиотрофные моллюски	нет	гидротермальный диффузионный	–14.6	
Логачев, САХ	30° с.ш.	860	маты и симбиотрофные животные (?)	нет	гидротермальный диффузионный	–16	Лейн и др., 2000а, в, 2001, 2003 Лейн и др., 2002б

Примечание. Прочерк – не установлены, нет данных.

**Таблица 2.** Аналитические методы, использованные в работе для определения химического, изотопного и минерального состава и для оценки скорости микробиологических процессов [Леин и др., 1998, 2000a, 2003]

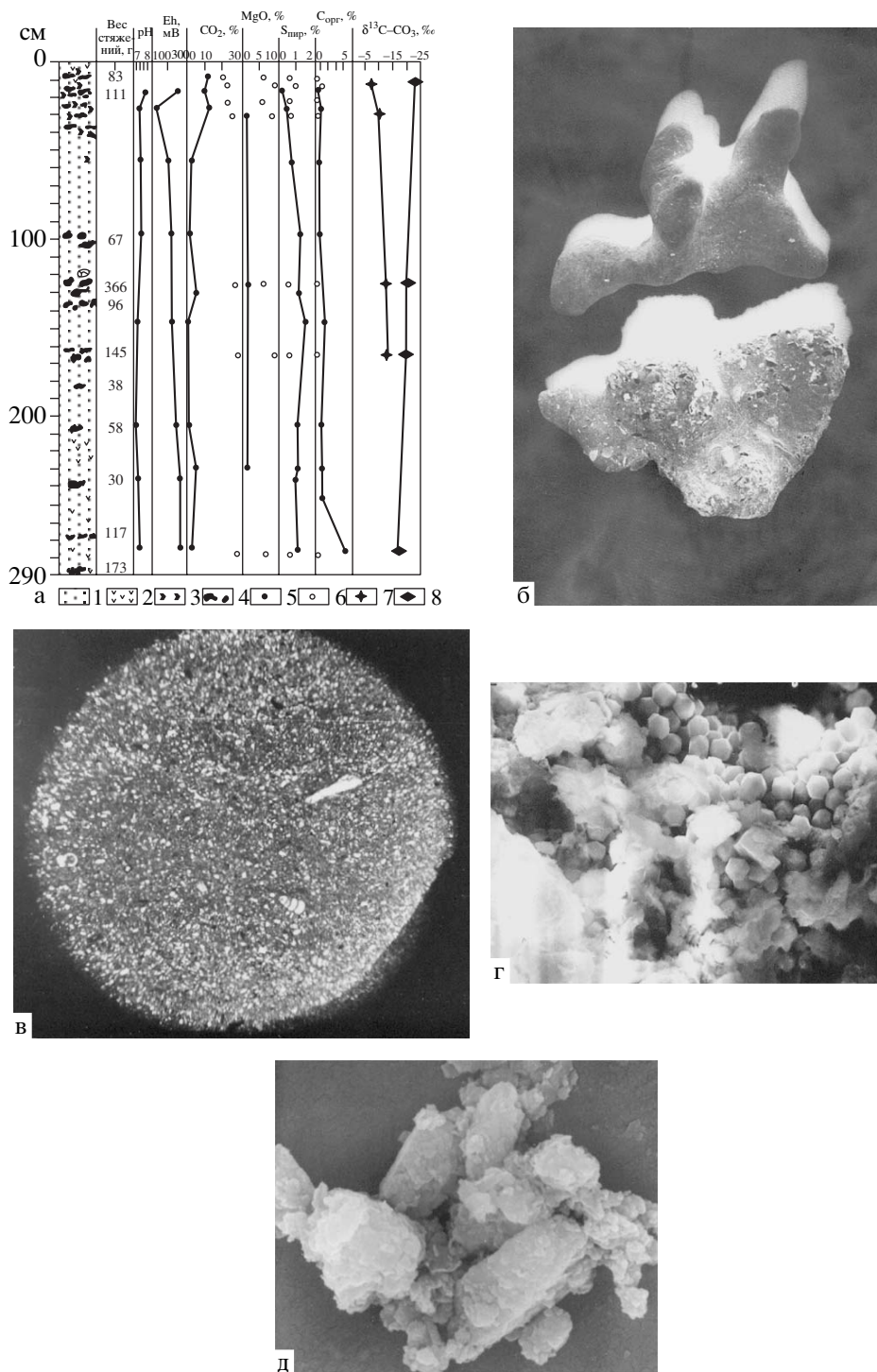
Объект определения	Методы исследования	Точность определений, %
$\text{SO}_4^{2-}$	Ионная хроматография (стационарная лаб.)	3
C : Hydrothermal : N	CHNS-O анализатор (стационарная лаб.)	0.3
$\text{Cl}^-$	Прямое титрование $\text{AgNO}_3$ (на борту)	0.25
$\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$	Трилометрическое (Б) титрование с эриохром-черным при определении суммы $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ и мурексидом для $\text{Ca}^{2+}$ (стационарная лаб.)	3.0
Фосфор (растворенный)	Фотометрический на основе образования комплекса фосфорномолибденовой гетерополикислоты и его восстановления аскорбиновой кислотой до молибденовой сини (на борту)	3.0
Кремний (растворенный)	Фотометрический на основании реакции взаимодействия кремния с молибденовоокислым аммонием и последующим восстановлением метолом (на борту)	3.0
Влажность	Весовой (на борту)	1%
pH, Eh	Иономер pH 320/Set (Германия) (на борту)	0.1; 10 мВ
Общая щелочность (Alk)	Потенциометрическое титрование (на борту)	3.0
$\text{FeS}_{n-1}\text{FeS}_2$	Йодометрическое титрование (кислоторастворимые формы) и трилометрия (стационарная лаб.)	5.0
$\delta^{18}\text{O}$	Масс-спектрометрия: уравнивание с $\text{CO}_2$ при 25°C Micromass 602 D (стационарная лаб.)	0.1–0.5 (‰)
$\delta^{13}\text{C}$	Масс-спектрометрия: окисление до $\text{CO}_2$ , Micromass 602 D, МИ-1202 В (стационарная лаб.)	0.5 (‰)
$\delta^{34}\text{S}$	Масс-спектрометрия: окисление до $\text{SO}_2$ , МИ-1202 В (стационарная лаб.)	0.1 (‰)
Силикаты	Рентген-флюоресцентный (стационарная лаб.)	Стандарты
Минеральный состав	Рентген-дифракционный (стационарная лаб.) SCAN JEM-5300 + LINK ISIS; JEM-1002	Стандарты
Редукция $\text{SO}_4^{2-}$	Радиоизотопный $\text{Na}_2^{35}\text{SO}_4$ (10 $\mu\text{Ci}$ ) (стационарн. лаб.)	
$\text{CO}_2$ -ассимиляция	Радиоизотопный $\text{Na}_2^{14}\text{CO}_3$ (5 $\mu\text{Ci}$ ) (на борту)	
$\text{CH}_4$ -образование на $\text{CO}_2 + \text{H}_2$	Радиоизотопный $\text{Na}_2^{14}\text{CO}_3$ (5 $\mu\text{Ci}$ ) (стационарная лаб.)	
$\text{CH}_4$ -окисление	Радиоизотопный $^{14}\text{CH}_4$ (2 $\mu\text{Ci}$ ) (на борту)	
Общая численность бактерий	Флуоресцентный с флуорескаминем (стационарная лаб.)	
Ткани погонофор	Электронная микроскопия (стационарная лаб.)	

**ТИП I. АУТИГЕННЫЕ  
ДИАГЕНЕТИЧЕСКИЕ КАРБОНАТЫ,  
ОБРАЗОВАННЫЕ ПРИ МИКРОБНОМ  
РАЗЛОЖЕНИИ ОРГАНИЧЕСКОГО  
ВЕЩЕСТВА (ОВ) ОСАДКОВ**

По инициативе Н.М. Страхова в 1972 г. были исследованы донные осадки на трансстихоокеанском профиле, в том числе восстановленные осадки Калифорнийского залива с высоким содержанием органического углерода ( $\text{C}_{\text{орг}}$ ) [Геохимия диагенеза..., 1980].

Во всех изученных колонках восстановленных осадков Калифорнийского залива и примексиканской части Тихого океана были обнаружены тонкодисперсные ксеноморфные и идиоморфные кристаллы и агрегаты кристаллов карбонатных минералов и парагенных им сульфидных минералов, а на одной из станций (№ 666) в Калифорнийском заливе были встречены карбонатные корки и стяжения (рис. 2) [Леин и др., 1975, 1979; Lein, 1978].

В составе рассеянных тонкодисперсных карбонатов по данным рентгено-структурного анализа было установлено несколько твердых фаз: 1 –



**Рис. 2.** Литолого-геохимическая характеристика отложений, вмещающих карбонатные стяжения, и их морфологические особенности.

а – литолого-геохимическая характеристика осадочных отложений шельфа Калифорнийского залива (ст. 666), вмещающих карбонатные стяжения: 1 – теригенный ил; 2 – вулканогенный материал; 3 – раковинный детрит; 4 – карбонатные стяжения; 5, 6 – распределение CO<sub>2</sub>, MgO, S<sub>пир.</sub>, C<sub>орг.</sub> в илах (5) и в стяжениях (6); 7, 8 – распределение значений δ<sup>13</sup>C-CO<sub>3</sub> в илах (7) и стяжениях (8); б – внешний вид аутигенных карбонатных стяжений (1/2 натур. величины); в – аутигенные карбонатные стяжения из горизонта илов 5–45 см (шлиф, увел. ×14, николи скрещены; г, д – SEM изображения сульфидных минералов (г) и аутигенных карбонатов (д) из карбонатных стяжений: г – каверна на поверхности стяжений, инкрустированная кристаллами пирита, увел. ×14000; д – агрегат ксеноморфных и идиоморфных кристаллов Mg-кальцита, увел. ×7000.

**Таблица 3.** Изотопный состав серы пирита и углерода карбонатов из отложений Калифорнийского залива (ст. 666) в карбонатных стяжениях и во вмещающих илах [Леин и др., 1979]

Горизонт, см	$\delta^{34}\text{S}$ , ‰		$\delta^{13}\text{C}$ -CaCO <sub>3</sub> аутиг., ‰		$\delta^{13}\text{C}$ -C <sub>орг</sub> , ‰		$\delta^{13}\text{C}$ -CaCO <sub>3</sub> раков., ‰		Скорость сульфатредукции, мкг S кг <sup>-1</sup> сут <sup>-1</sup>
	илы	стяжения	рассеянный в илах	стяжения	илы	стяжения	илы	стяжения	
5–45	-28.0	-10.8	-6.5	-	-21.2	-	1.7	-	4.67
		-8.6	-9.1	-24.9	-	-	-0.4	-	
90–110	-	-	-	-18.5	-	-	3.1	-	-
120–140	-6.7	-7.5	-14.5	-18.1	-23.3	-	-0.2	-	0.3
160–170	5.5	5.2	-15.6	-19.9	-	-21.0	2.2	2.4	-
270–280	-	8.8	-	-18.6	-22.0	-21.6	0.8	0.1	0.16

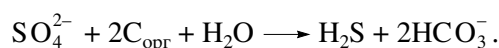
Примечание. Прочерк – нет данных.

обычный или низкомагнезиальный кальцит; 2 – кальциевый доломит или протодоломит; 3 – высокомагнезиальный кальцит и 4 – арагонит. Присутствие нескольких минеральных фаз в составе тонкодисперсного рассеянного карбоната по сравнению с обычно однофазным минеральным составом раковинного карбоната позволяло рассматривать рассеянные карбонаты в качестве новообразованных минералов [Леин и др., 1979].

Результаты минералогического изучения этих карбонатов хорошо согласуются с изотопно-геохимическими исследованиями. Аутигенные карбонаты обеднены тяжелым изотопом <sup>13</sup>C по сравнению с углеродом раковинного карбоната, морских известняков и бикарбоната морской воды (табл. 3, рис. 3).

Формирование аутигенных карбонатов, находящихся в обязательном парагенезисе с аутиген-

ными сульфидными минералами, связано с процессом микробиологического восстановления сульфат-иона придонной и иловой воды, сопровождающимся выделением изотопно-легкого бикарбоната и сероводорода по реакции:

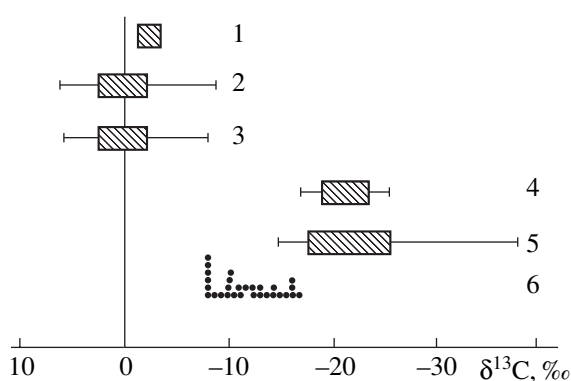


Эта реакция приводит к повышению величины общей щелочности, за счет появления H<sub>2</sub>S и его гидролиза, что благоприятствует осаждению карбонатов. Образование высоких концентраций бикарбонат-иона и выпадение аутигенных карбонатов Ca и Mg из иловых вод восстановленных осадков документировано при изучении колонок осадков, где зафиксированы активные процессы микробной сульфатредукции (табл. 4).

По результатам микробиологических, радиоизотопных и изотопных исследований была рассчитана величина суммарной продукции  $\Sigma\text{HCO}_3^-$  при микробиологическом восстановлении сульфат-иона поровых вод по уравнению материально-изотопного баланса. Расчеты показали, что в составе общего карбонатного углерода на долю рассеянных аутигенных минералов приходится в среднем около 40% [Леин, 1983].

Конкреции в разных горизонтах колонки ст. 666 имеют разную морфологию, различаются по изотопному составу ( $\delta^{13}\text{C} = -18.1 \dots -24.9\%$ , см. табл. 3) и по возрасту входящего в их состав углерода (от 5 тыс. лет в слое 5–40 см до 14 тыс. лет в горизонте 160–200, табл. 5). Формирование этих карбонатов произошло из микробиальной углекислоты, образованной в процессе сульфатредукции при разложении ОВ осадков [Леин и др., 1975, 1979; Леин, 1983].

“Молодые” стяжения верхних горизонтов илов находились какое-то время в условиях литоральной зоны, где илы размывались, а карбонатные стяжения подвергались механическому и химическому разрушению и часто служили твер-



**Рис. 3.** Вариации изотопного состава углерода различных соединений.

1 – HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> морской воды; 2 – морские известняки; 3 – раковины морских животных; 4 – углерод органического вещества в осадках Калифорнийского залива; 5 – углерод карбонатных стяжений Калифорнийского залива; 6 – углерод рассеянных аутигенных карбонатов осадков Тихого и Индийского океанов [Леин и др., 1980].

**Таблица 4.** Изменение химического состава иловых вод восстановленных осадков Калифорнийского залива и  $\delta^{13}\text{C}$ - $\text{CaCO}_3$  рассеянных аутигенных карбонатов [Шишкина, Павлова, 1976; Иванов, Леин, 1980]

№ станции; глубина, м	Горизонт, см	$\text{SO}_4^{2-}$ , мг экв/кг	Alk, мг экв/кг	$\text{Ca}^{2+}$ , мг экв/кг	$\text{Mg}^{2+}$ , мг экв/кг	$\text{H}_2\text{S}$ , мг экв/кг	$\delta^{13}\text{C}$ - $\text{CaCO}_3$ , ‰
664; 1170	0–5	55.3	2.8	20.3	104	–	–
	60–70	–	–	–	–	0.75	–11.0
	100–140	51.1	2.8	20.0	102	–	–
	150–155	–	–	–	–	0.09	–
	180–208	50.2	7.9	18.4	104	–	–
	260–275	–	–	–	–	0.07	–12.0
	275–310	47.6	9.6	17.5	104	0.01	–11.8
665; 3260	5–20	54.5	4.2	20.2	103	–	–
	40–45	–	–	–	–	112.7	–12.3
	103–135	38.0	15.5	17.5	106	12.5	–13.4
	206–245	31.8	22.3	11.2	100	–	–12.0
	265–305	22.6	27.5	9.8	100	1.7	–

Примечание. Прочерк – нет данных.

**Таблица 5.** Возраст аутигенных карбонатных образований

Район	Горизонт, см	Образования	Возраст, $10^3$ лет	Литературный источник
Калифорнийский залив, шельф, 120 м	5–40	окатанные	$11 \pm 1.2$	Леин и др., 1979
	90–140	конкреции и корки	$14 \pm 1.2$	
Черное море СЗ шельф, Днепровский каньон	0–10	плиты и коралло-видные постройки	$3.4 \pm 0.6$	Иванов и др., 1991
	0		$5.1 \pm 1.2$	
Норвежское море, кальдера ГВХМ		постройки	$8.7 \pm 0.16$	Леин и др., 2000б
			$11.4 \pm 0.53$	
			$10.7 \pm 0.24$	
			$10.7 \pm 0.62$	
			$7.96 \pm 0.41$	
Охотское море, у о-ва Парамушир	0–5	корки	от 1.0 до 10.0	Зоненшайн и др., 1987

дым субстратом для расселения устриц и других бентосных животных, остатки которых имеются на поверхности стяжений [Леин и др., 1979].

Послеледниковая трансгрессия привела к современной ситуации, когда конкрецисодержащие осадки оказались на глубине 120 м и в них возобновились процессы сульфатредукции. В результате в верхнем слое осадков образовались изотопно-легкие ( $\delta^{34}\text{S} = -28\text{‰}$ ) более поздние сульфиды (см. табл. 3, рис. 2г, рис. 3).

Восстановленные отложения Калифорнийского залива и примексиканской зоны Тихого океана рассматриваются в качестве типичной модели формирования аутигенных диагенетических рассеянных карбонатов и карбонатных стяжений, образование которых происходит в результате активной микробиологической деструкции орга-

нического вещества с образованием углекислоты в процессе восстановления морского сульфат-иона. Участие углерода  $\text{CH}_4$  в образовании карбонатов в изученных осадках не выявлено.

Еще одним ярким примером активного образования метаболической углекислоты в иловых водах и аутигенных рассеянных карбонатов в осадках являются восстановленные отложения Черного моря с высокой скоростью редукции сульфата – от 3.62 до 8.89 мг/кг · сут [Леин и др., 1986, 1997; Lein et al., 2002] и от 0.65 до 1.43 ммол/м<sup>2</sup> · сут [Jorgensen et al., 2001] в верхних горизонтах илов, где участие углерода  $\text{CH}_4$  в образовании общего пула  $\Sigma\text{HCO}_3^-$  составляет менее 10%.

В этих отложениях  $\delta^{13}\text{C}$  рассеянных аутигенных карбонатов варьирует от  $-2.0$  до  $-15\text{‰}$ , при

величинах  $\delta^{13}\text{C}$  углерода органического вещества осадков, колеблющихся от  $-20$  до  $-26\%$  [Леин и др., 1997]. В терригенных черноморских илах, так же как в рассмотренных ранее калифорнийских, 40% и более рассеянных карбонатных минералов образовано в процессе разложения ОВ при микробном восстановлении сульфат-иона в верхнем слое осадочных отложений.

Формирование аутигенных рассеянных карбонатов за счет процессов микробной деструкции ОВ в различной степени характерно для большинства четвертичных восстановленных осадков шельфа и континентального склона океана [Леин и др., 1980, 1983], а также окраинных и средиземных морей [Aloisi et al., 2000].

Характерными признаками таких аутигенных карбонатов являются пестрый минеральный состав, неомогенный изотопный состав при сравнительно низком содержании изотопа  $^{12}\text{C}$  ( $\delta^{13}\text{C}$  от  $-3.6$  до  $-15.6\%$ , см. табл. 3), активные процессы сульфатредукции (см. табл. 4) и близкие к фоновым концентрации  $\text{CH}_4$ . Все вместе эти признаки говорят о том, что участие  $\text{CH}_4$  в образовании аутигенных карбонатов в рассмотренных случаях минимально. Вместе с тем нельзя полностью исключить возможность образования небольшой части аутигенных рассеянных карбонатов в илах шельфа и континентального склона за счет аэробного и анаэробного окисления метана, диагенетически образованного *in situ*. Пример отложений Калифорнийского залива, где скорость сульфатредукции в верхних 20 см осадков выше скорости метанобразования (см. табл. 4), убеждает в том, что процесс диагенетического метанобразования в молодых отложениях морских водоемов менее интенсивен, чем процесс восстановления сульфат-иона [Беляев, Финкельштейн, 1976; Русанов и др., 1994; Леин, 1983; Jorgensen et al., 2001]. В отложениях пресных водоемов процесс окисления  $\text{CH}_4$  с образованием  $\text{CO}_2$  и садкой аутигенных карбонатов может быть более значимым.

## ТИП II. АУТИГЕННЫЕ КАРБОНАТЫ, ОБРАЗОВАННЫЕ ПРИ ОКИСЛЕНИИ МЕТАНА (METHANE-DERIVED)

Основным источником углерода этих аутигенных карбонатов является не углерод органического вещества илов, а углерод метана, из которого в процессе микробного его окисления образуется углекислота, участвующая в процессе карбонатообразования [Hathaway, Degens, 1968]. При этом метан, как правило, имеет миграционную природу, т.е. поступает в осадки извне. Открытие метановых сипов в зоне субдукции у берегов штата Орегон [Suess et al., 1985] дало новый импульс для исследования процессов аутигенного образования карбонатов. Было установлено, что

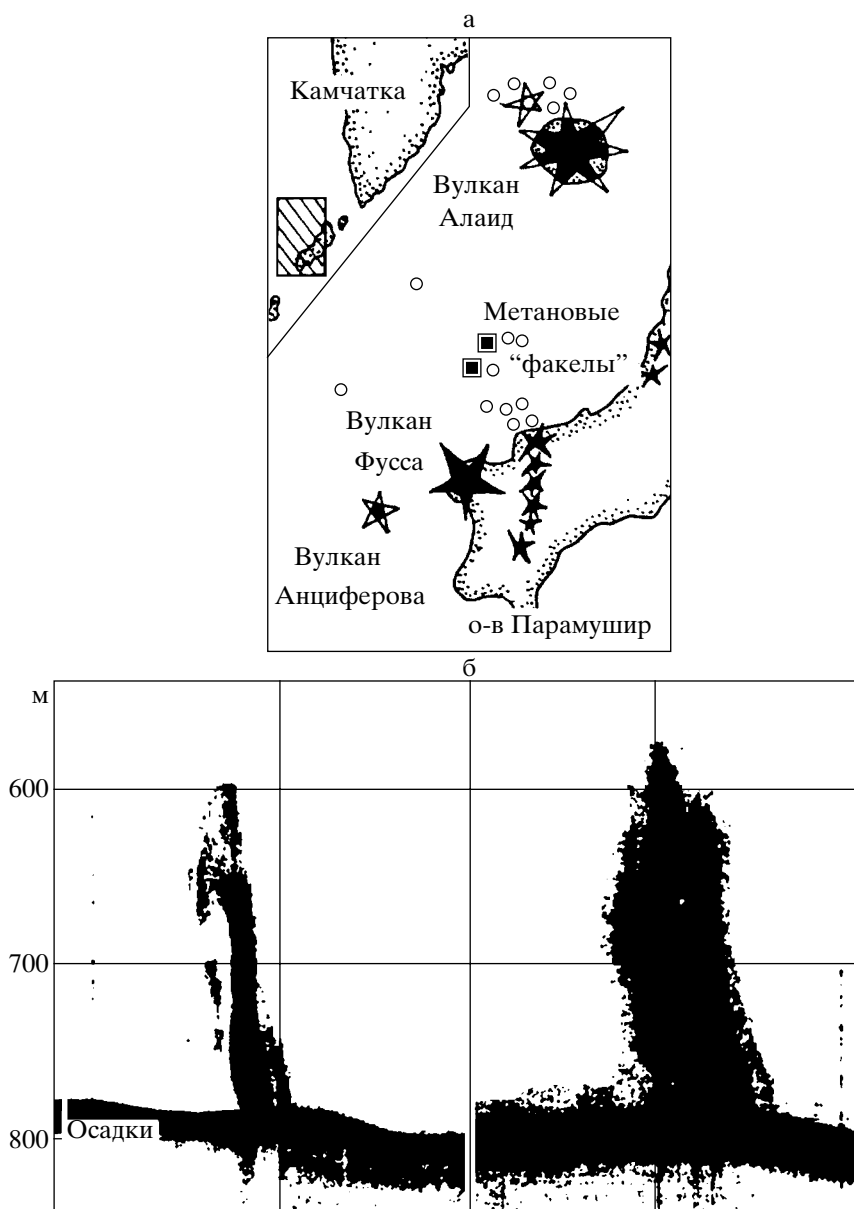
карбонатные постройки в местах истечения метаносодержащих растворов образуются в процессе окисления  $\text{CH}_4$ .

В 1986 г. были опубликованы результаты исследования осадков северной части Мексиканского залива, вмещающих  $\text{CH}_4$ -газгидраты [Brooks et al., 1984]. В работе, в частности, утверждалось, что изотопно-легкие карбонаты в разрезе этих отложений образовались в результате микробного окисления термогенного газгидратного метана ( $\delta^{13}\text{C}-\text{CaCO}_3 = -26.8 \dots -47.5\%$ ), а другая часть – в результате биodeградации нефти ( $\delta^{13}\text{C}-\text{CaCO}_3 = (-17.1 \dots -33\%$ ).

Летом 1986 г. в рейсе нис “Академик Мстислав Келдыш” в Охотском море у берегов о-ва Парамушир на глубине около 786–796 м, с помощью подводных обитаемых аппаратов (поа) “Пайсис” был детально исследован участок дна с метановым сипом (рис. 4). Участок самого газового источника – 20–25 см в поперечнике. Скорость потока газовых пузырьков – около 0.2 м/с, диаметр пузырьков – менее 1 см [Зоненшайн и др., 1987]. В районе метанового сипа выделяются черным цветом восстановленные илы, содержащие свободный  $\text{H}_2\text{S}$ . Илы сцементированы карбонатным материалом, а в некоторых местах перекрыты карбонатными корками. В двух колонках осадков в горизонте 180–205 см был обнаружен сантиметровый прослой метаносодержащих газгидратов, приуроченный к голоценовым отложениям. В составе газа присутствовали  $\text{CH}_4$  (97.8 об.%,  $\delta^{13}\text{C}-\text{CH}_4 = -54.6\%$ ),  $\text{N}_2$  (1.61 об.%) и следовые количества гомологов метана, аргона, водорода и углекислоты. На поверхности черных илов пятнами располагались светлые пленки микробных матов, состоящих преимущественно из тионовых сероводородоокисляющих бактерий [Леин и др., 1989]. Карбонатная цементация илов была отмечена только в районе струйно-пузырькового выхода метана. Активный процесс разложения газгидратов доказывался примесью пресных вод в иловых растворах и высокой скоростью микробного метаноокисления, превышающей скорость микробного метанобразования (рис. 5а, б, табл. 4, б) в сильно восстановленных отложениях Охотского моря (см. рис. 5б). В пробах придонной воды была определена суммарная численность 4-х наиболее распространенных в морских экосистемах видов метанотрофных бактерий – *Methylomonas methanica*, *Methylobacter capsulatus*, *Methylobacter chroococcum*, *Methylobacter vinelandii* (см. рис. 5б).

Значения  $\delta^{13}\text{C}$  углерода аутигенных карбонатов из охотоморских илов ( $\delta^{13}\text{C} = -47.5 \dots -49.2\%$ ) относительно гомогенны по всему двухметровому разрезу осадков и близки к значениям  $\delta^{13}\text{C}$  углерода газгидратного метана ( $\delta^{13}\text{C} = -54.6\%$ ) [Леин и др., 1989].



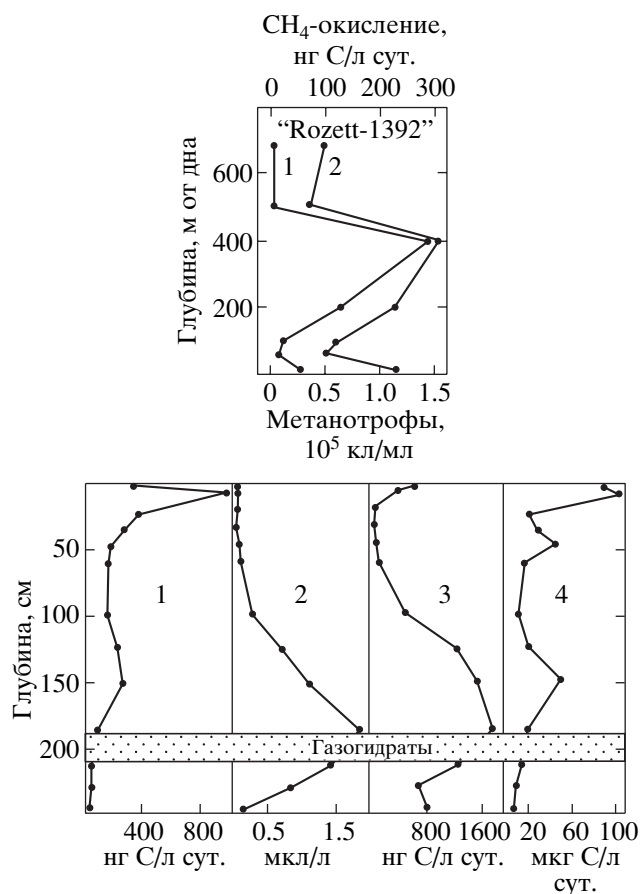


**Рис. 4.** Расположение района метановых сипов (факелов) в Охотском море у о-ва Парамушир (а) (звездочками обозначены подводные и наземные вулканы; кружочками – метановые факелы; квадратики в рамках – исследованные факелы) и их эхограммы (б).

Изотопно-легкие аутигенные карбонаты были позднее встречены в других участках дна Охотского моря, в тесном парагенезисе с аутигенным пиритом и баритом [Мониторинг метана ..., 2002].

В Черном море в 1989 г. были обнаружены многочисленные поля подводных газовыделений на глубинах от 60 до 650 м [Поликарпов и др., 1989], т.е. в аэробной и анаэробной зонах моря. В 1990 г. на двух станциях на СЗ Черного моря на глубинах 226–230 м (ст. 1) и 176–180 м (ст. 2) были выполнены детальные биогеохимические исследования на подводной лодке-лаборатории “Бен-

тос-300” [Иванов и др., 1991]. Основным компонентом выделяющихся со дна газов был метан (~80 об.%). Концентрация метана в придонном слое на 2–3 порядка превышала фоновую. В районе газовыделений на поверхности монотонно-серого ила были видны светлые пятна микробных матов и карбонатные постройки разных морфологических типов: бугристые плиты округлой формы диаметром 0.5–1.5 м, плиты с кораллоподобными наростами и древовидные высокие (более 1 м) постройки. При разрушении построек грейфером “Бентос” из их внутренних полостей и каналов выделялись струи пузырьков газа. Плиты пред-



**Рис. 5.** Интенсивность метаноокисления и метаногенеза. а – интенсивность метаноокисления (1) и численность метанотрофов (2) в водной толще над метановым сипом в Охотском море; б – профили интенсивности метаногенеза (1), распределения концентрации метана (2), интенсивности метаноокисления (3) и  $\text{CO}_2$ -ассимиляции (4) в донных отложениях в районе метанового сипа в Охотском море [Гальченко, 2001].

ставляют собой илы, сцементированные главным образом Mg-кальцитом. Коралловидные и древовидные постройки, вырастающие на этих плитах, на 99.6% состоят из арагонита [Леин, 1991; Ульянова и др., 1995].

В составе карбонатных образований присутствует пирит. Величина  $\delta^{13}\text{C}$  карбонатного углерода 13 проб арагонита из разных участков 30-сантиметровой постройки варьировала от  $-32.5$  до  $-40.4\text{‰}$ . Возраст построек около 5000 лет (см. табл. 5).

Постройки покрыты мощными слизистыми микробными обрастаниями – матами. Величины  $\delta^{13}\text{C}$  углерода биомассы матов колеблются от  $-75.6$  до  $-83.8\text{‰}$  [Иванов и др., 1991]. На ультратонких срезах этих обрастаний микробиологи обнаружили большое количество разнообразных по морфологии микроорганизмов, цист (покоящихся форм) и остатков лизированных клеток. Было установлено присутствие в микробном консорциуме только редких клеток метанотрофов из родов *Methylobacter* и *Methylomonas* [Иванов и др., 1991].

Результаты исследования 1991 г. поставили много вопросов, главным из которых оставался кардинальный вопрос цикла метана в биосфере – механизм микробного окисления метана в анаэробных условиях.

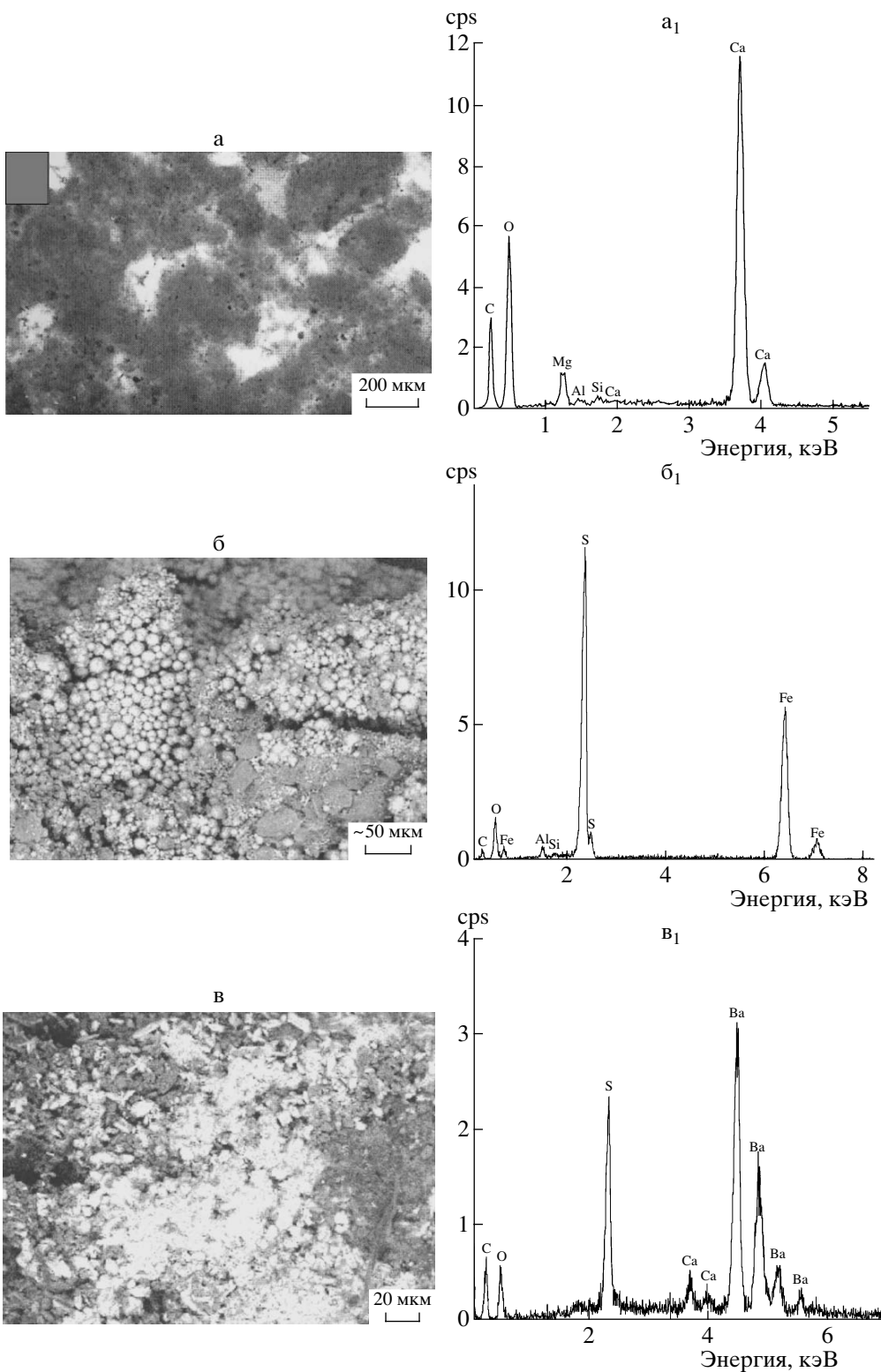
Следует подчеркнуть, что арагонитовые постройки Черного моря образуются в условиях стабильной анаэробной зоны и представляют собой идеальный объект для изучения природного механизма анаэробного окисления метана. Исследования черноморских метановых сипов и связанных с ними аутигенных карбонатов были продолжены в ряде последующих экспедиций (1994, 1995, 2001 гг.) [Леин и др., 2002б; Pimenov et al., 1998].

Результаты детального анализа вещественного и изотопного состава карбонатных построек СЗ части Черного моря дан в работах [Леин и др., 2001, 2002б; Peckman et al., 2001].

Коралловидные постройки более чем на 90% состоят из арагонита (см. рис. 6 а–в), а в плитах Mg-кальцит цементирует терригенную составляющую илов, в которой преобладает обломочный кварц и алюмосиликатные минералы (рис. 6 а–в). Арагонит образует шаровидные агрегаты с радиально-лучистым строением (рис. 6 г–м) и шестоватые агрегаты, состоящие из призматических, пирамидальных и игольчатых кристаллов

**Рис. 6.** Растровые изображения в отраженных электронах черноморских аутигенных карбонатов.

а–в – Mg-кальцит и парагенные ему сульфиды и сульфаты: а – тонкодисперсный карбонат [Peckman et al., 2001], цементирующий терригенный материал илов; а<sub>1</sub> – энергодисперсионный спектр карбонатного микрита, состоящего из аутигенного Mg-кальцита, (кремнезем и алюмосиликаты из терригенной составляющей илов); б–б<sub>1</sub> – фрамбоидальный пирит (светлые шарики), образующий гнездовидные скопления в карбонатных плитах (б) и его энергодисперсионный спектр (б<sub>1</sub>); в–в<sub>1</sub> – аутигенный барит (светлое) в карбонатной матрице (в) и его энергодисперсионный спектр (в<sub>1</sub>); г–м – аутигенный мономинеральный арагонит из коралловидных построек в анаэробной зоне: г–г<sub>1</sub> – радиально-лучистый арагонит (г) и его энергодисперсионный спектр (г<sub>1</sub>); д – радиально-лучистый арагонит (деталь рис. г); е – радиально-лучистые агрегаты желтоватого арагонита с интенсивной флюоресценцией (много органического вещества); ж – копьевидные кристаллы арагонита с многочисленными двойниками; з – длиннопризматические кристаллы арагонита; и – радиально-лучистый и волокнистый арагонит с высоким содержанием микробной биомассы (черное); к – то же, что “и” – микрокристаллический карбонат с интенсивной флюоресценцией [Peckman et al., 2001]; л – микрокристаллический карбонат (темное) и радиально-лучистый арагонит; м – энергодисперсионный спектр участка арагонитовой постройки, пропитанной микробной биомассой.



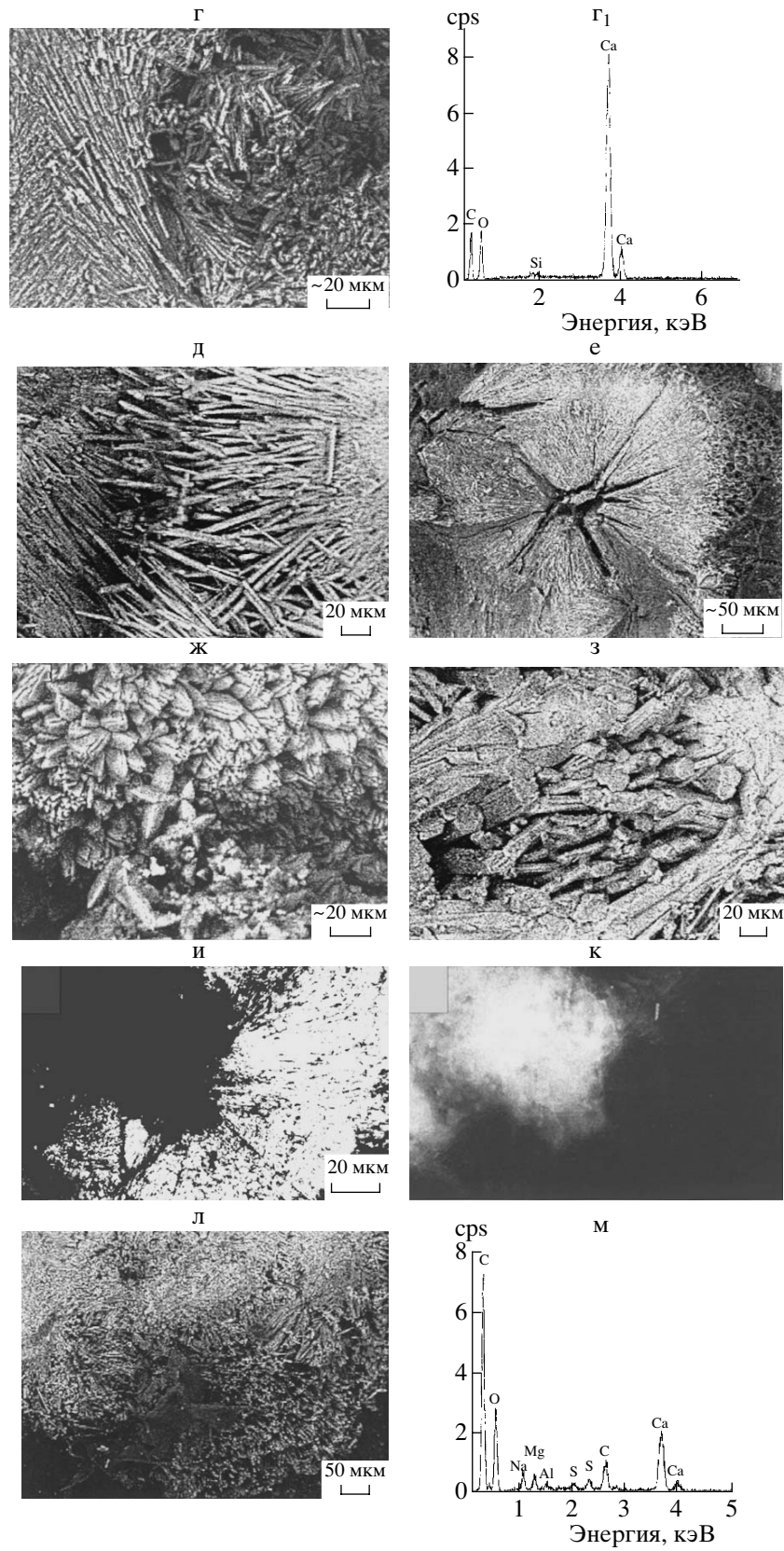
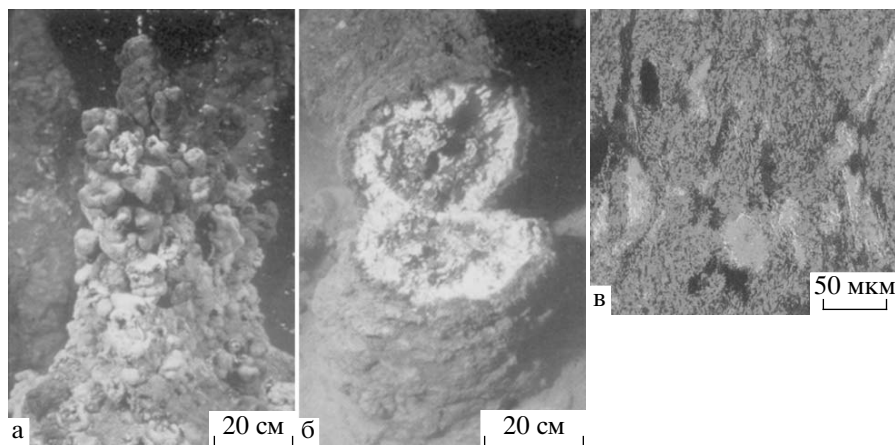


Рис. 6. Окончание



**Рис. 7.** Аутигенные карбонатные постройки, состоящие из желеподобных микробных матов и арагонита на дне Днепровского каньона в Черном море [Michaelis et al., 2002]. а – верхушка постройки; свободный метан выделяется в виде пузырьков в анаэробную морскую воду; б – внутреннее строение разрушенной постройки; внешняя оболочка темная за счет гидротроилита ( $FeS_{n-1}$ ), внутренняя зона – розовый микробный мат с карбонатами, переходящий в серую пористую смесь биомассы микроорганизмов и карбонатов; в – микроколонии сульфатредуцирующих бактерий (коккоиды), окруженные кластерами клеток метанотрофных археа (ANME-1).

(см. рис. 6 г–м). Характерны также двойниковые и тройниковые прорастания кристаллов.

В агрегатах арагонита из коралловидных построек присутствует менее 0.3%  $MgCO_3$ , от 0.5 до 1.5%  $SrCO_3$  и от 1.13 до 1.63%  $C_{орг}$ .

Высокое содержание стронция в арагоните объясняется предпочтительным вхождением стронцианитового минала в кристаллическую структуру арагонита.

Агрегаты арагонита коралловидных построек буквально утопают в желеподобных мощных микробных матах. Поверхность матов содержит, как правило, гидротроилит, окрашивающий внешнюю оболочку (1–2 мм) розового мата в черный цвет. В составе биомассы мата присутствует менее 1%  $CaO$  и  $MgO$  и незначительная примесь сульфата  $Na$  и  $P_2O_5$  (0.26–1.34%). В кристаллах арагонита  $P_2O_5$  отсутствуют.

На некоторых фотографиях можно видеть лучистые и сноповидные агрегаты арагонита, а в центре розетки присутствует карбонатный микрит, обогащенный  $C_{орг}$  (см. рис. 6 г–м).

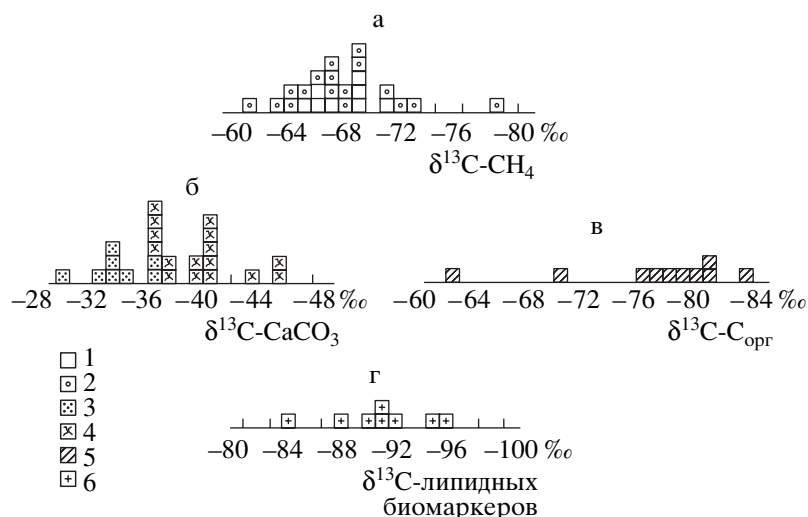
В парагенезисе с  $Mg$ -кальцитом присутствует пирит (см. рис. 6б). В образце карбонатов из сипа на глубине 1500 м обнаружен барит.

Как уже упоминалось,  $Mg$ -кальцит и арагонит – типичные минералы многих известных methane-derived карбонатных построек, но столь определенно выраженная коралловидная (древовидная) морфология построек, состоящих из мономинерального арагонита, впервые описана нами для черноморских построек на глубине 170–230 м [Иванов и др., 1991]. При последующих экспедиционных работах в районе Днепровского каньона выяснилось, что именно на этой глубине распола-

гается наибольшее количество метановых сипов и высоких (до 4 м) построек, состоящих из аутигенных карбонатов (рис. 7). Сравнение изотопного состава углерода метана современных илов и метана из проб газов, отобранных с помощью поа “Jago” непосредственно из струйных газовыделений на дне Днепровского каньона (рис. 8), позволяют утверждать, что метан образовался в результате микробиологического процесса восстановления  $CO_2$  водородом на стадии диагенеза древнечерноморских-новоэвксинских отложений [Леин и др., 2002б]. Исследование изотопного состава метана сипов показало, что значения  $\delta^{13}C-CH_4$  варьируют от –65 до –70.5‰, а значения  $\delta D-CH_4$  от –132 до –201‰ (рис. 9). Значения  $\delta^{13}C$  углерода  $Mg$ -кальцита и микрокристаллических карбонатных минералов из цемента илов колеблются от –25.2 до –38.1‰ (см. рис. 8). Величины  $\delta^{13}C$  арагонита изменяются в пределах от –35 до –46.4‰. Наиболее обедненные изотопом  $\delta^{13}C$  карбонаты выделены из микробных матов (см. рис. 8). Экстремально-легкий изотопный состав органического углерода (от –61.2 до –83.8‰) характери-

**Таблица 6.** Суммарные значения интенсивности метанобразования и метаноокисления в осадках (мощность 200 см) и в водной толще в районе метанового сипа Охотского моря [Гальченко, 2001]

№ станции, объект исследования	Интенсивность, мкг $C/m^2$ сут	
	$CH_4$ -образование	$CH_4$ -окисление
1395 (осадки с прослоями газгидрата)	212	878
1392 (придонная вода в районе $CH_4$ -факела)	сл.	67332



**Рис. 8.** Гистограмма значений  $\delta^{13}\text{C}$  углерода метана (а), аутигенных карбонатов (б), органического углерода (в) и углерода липидных биомаркеров (г) из карбонатных построек активных полей метановых сипов в Днепровском каньоне Черного моря.

1 – диагенетический метан донных отложений; 2 – метан струйно-пузырьковых газовыделений из карбонатных построек и осадков; 3 – углерод аутигенных карбонатных плит; 4 – углерод аутигенных арагонитовых построек; 5 – углерод биомассы микроорганизмов, развивающихся на карбонатных постройках; 6 – углерод n-алканов и других липидов, выделенных из микробных матов.

зует биомассу микробных сообществ (см. рис. 8). Особый интерес представляют результаты изотопного анализа углерода липидных биомаркеров (см. рис. 8г), однозначно доказывающие микробное окисление метана консорциумом микроорганизмов в анаэробных условиях.

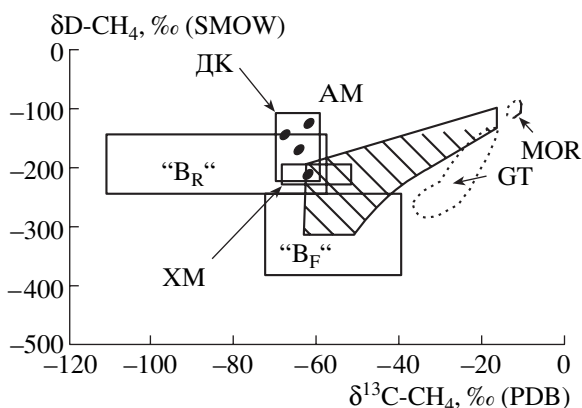
Изотопный состав кислорода варьирует в пределах от 0.9 до 1.2‰ в микрокристаллическом карбонате цемента и от 0.2 до 0.8‰ в мономинеральном арагоните коралловидных построек (рис. 10). Обогащение аутигенных карбонатов тяжелым изотопом  $^{18}\text{O}$  вызвано, в первую очередь,

фракционированием изотопов исходного бикарбонат-иона в процессе формирования карбонатов. В меньшей степени изотопный состав кислорода карбонатов зависит от температуры среды.

Наиболее важным результатом исследований метановых сипов Днепровского каньона является полученный комплекс доказательств существования в природе крупномасштабного процесса микробного окисления метана в строго анаэробных условиях сероводородной зоны Черного моря.

Органический углерод микробных матов и арагонитовых построек существенно обогащен легким изотопом  $^{12}\text{C}$  по сравнению с углеродом использованного метана (см. рис. 8) в результате процессов биологического фракционирования изотопов при ферментативных процессах синтеза биомассы метаноокисляющих микроорганизмов из промежуточных (например, метанола или формиата) и конечных продуктов (углекислоты) окисления метана.

Микробиологическая природа процесса окисления метана с последующей кристаллизацией methane-derived карбонатов доказывается особенностями распределения стабильных изотопов кислорода и углерода в карбонатах и ОВ (см. рис. 8–10), радиоизотопными исследованиями скорости сопряженных микробиологических процессов метаноокисления и сульфатредукции (табл. 7, рис. 11) и молекулярно-биологическими исследованиями микробных матов [Иванов и др., 1991; Пименов и др., 1997; Турова и др., 2002; Michaelis et al., 2002].



**Рис. 9.** Диаграмма зависимости  $\delta\text{D}\text{-CH}_4$  и  $\delta^{13}\text{C}\text{-CH}_4$  [Schoell, 1988]. Поля значений  $\delta\text{D}$  и  $\delta^{13}\text{C}$  метана грязевого вулкана Хаакон Мосби (XM) в Норвежском море и метана струйно-пузырьковых газовыделений на дне Днепровского каньона (ДК) в Черном море.

Итак, мы рассмотрели изотопно-геохимические особенности аутигенных карбонатов, образованных при окислении пришедшего из подстилающих отложений диагенетического метана в Днепровском каньоне Черного моря. В чем же главные отличия этих карбонатов от methane-derived карбонатов, образующихся при окислении миграционного черноморского термогенного метана, в том числе газгидратного? Метановые газгидраты широко распространены в океане, начиная с глубин 600–700 м. В них, по оценкам разных авторов, сосредоточено до  $10^6$  Тг  $\text{CH}_4$  [Гинсбург, Соловьев, 1994; Milkov, Sassen, 2002]. При нарушении условий стабильности газгидратов их залежи разрушаются и метан поступает к поверхности дна. Частой причиной разрушения газгидратных прослоев на пассивных окраинах океана является грязевой вулканизм. При грязевом вулканизме происходит разгрузка метаносодержащих флюидов, сопровождающаяся окислением  $\text{CH}_4$  и образованием аутигенных карбонатов.

Наиболее детально исследован генезис аутигенных карбонатов в кальдере активного грязевого вулкана Хаакон Мосби (ГВХМ) в Норвежском море, где наряду с минералогическими и изотопно-геохимическими анализами карбонатов были изучены биогеохимические процессы, протекающие с участием различных групп микроорганизмов циклов серы и углерода, как в толще илов, так и на границе вода–дно [Lein et al., 1997; Леин и др., 1998, 2000а, б; Пименов и др., 2000].

Аутигенные карбонаты в составе конических, столбообразных и коркообразных построек встречаются на поверхности дна в кальдере вулкана и на склонах и вершинах холмов, окружающих кальдеру. Высота построек от первых сантиметров (плиты) до 30 см. Постройки делятся на “живые”, обросшие фауной и расположенные в наиболее активной зоне кальдеры, и на отмершие на периферии кальдеры. Основание “живых” построек погружено в черные восстановленные осадки, содержащие  $\text{CH}_4$  и  $\text{H}_2\text{S}$ . В составе построек, наряду с карбонатом (37–50%), присутствует кремнезем и компоненты, входящие в состав глинистых минералов. Химический состав аутигенных образований в пересчете на бескарбонатное вещество близок к химическому составу кальдерных отложений (илов и грязевулканической брекчии), содержащих метан [Леин и др., 1998]. Пелитоморфные карбонаты и глинистые минералы цементируют разнозернистый обломочный материал (рис. 12). В составе обломочной части присутствует кварц (около 25%), полевые шпаты (около 10%), слюдястые минералы (2–5%) и органические остатки (до 5%), представленные обломками трубок погонофор, спикулами губок, раковинами бентосных фораминифер и раковинным детритом.

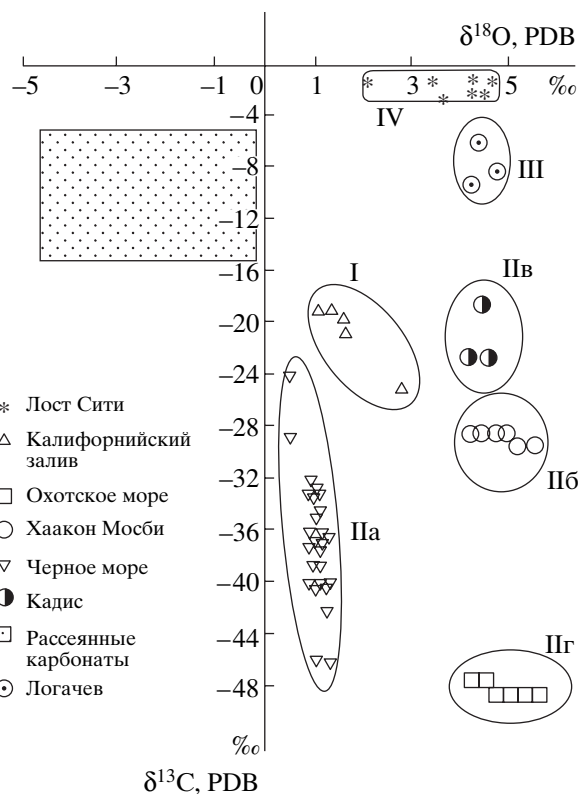


Рис. 10. График зависимости изотопного состава углерода и кислорода аутигенных карбонатов разного генезиса.

I – диагенетические, за счет разложения органического вещества; II – methane-derived карбонаты: а – диагенетический метан; б – термогенный; III – смешанный (термогенный + гидротермальный); III–IV – гидротермальные аутигенные карбонаты; III – окисление гидротермального метана, IV –  $\text{HCO}_3^-$  морской воды плюс  $\text{Ca}^{2+}$  гидротермального флюида.

Главной минеральной фазой аутигенных карбонатов является кальцит в виде агрегатов микронных частиц (рис. 13). В парагенезисе с карбонатом обнаружены диагенетический пирит, цеолиты и стронциевый барит (см. рис. 13). Ни в одном из десятков энергодисперсионных спектров не обнаружен магний – обычный компонент аутигенных морских карбонатов [Леин и др., 2000б; Von Rad et al., 1996; Suess et al., 1998].

Рентген-дифракционный анализ подтвердил, что кальцит ( $\text{Ca}_{0.85}\text{C}_{1.2}\text{O}_{3.32}$ ) единственный аутигенный карбонатный минерал в изученных постройках кальдеры Хаакон Мосби [Леин и др., 2000б].

Значения  $\delta^{13}\text{C}$  углерода аутигенных карбонатов изменяются в узком диапазоне величин от  $-28.4$  до  $-29.6$ ‰ (табл. 8). Мало различаются между собой также значения  $\delta^{18}\text{O}$  ( $\delta^{18}\text{O} = 4.3$ – $5.4$ ‰, PDB) (см. рис. 10). Следует отметить высокое содержание изотопа  $^{18}\text{O}$  в этих карбонатах по сравнению с рассеянным карбонатом грязевулка-

**Таблица 7.** Скорость микробиологических процессов в поверхностных отложениях и в микробных матах на активных полях метановых сипов в Днепровском каньоне Черного моря

Глубина, м	Скорость процессов		Литературный источник
	сульфатредукция, мкМ S/дм <sup>3</sup> сут	метаноокисление, мкМ CH <sub>4</sub> /дм <sup>3</sup> сут	
отложения в районе сипов, горизонт 0–2 см*			
77 (3 пробы)	6–17	0.21	Dando, Niven, 1998; Русанов и др., 1994; Lein et al., 2002
195	17.5	–	
260	2.9	0.1–2.5	
590	11.0	–	
микробные маты			
230	мкМ S/г сут 19 ± 1	мкМ CH <sub>4</sub> /г сут** 18 ± 12	Michaelis et al., 2002
190	мкг S/дм <sup>3</sup> сут 608 (максим. знач.)	мкг C/дм <sup>3</sup> сут 252 (максим. знач.)	Пименов и др., 1997

Примечание. В таблице приведены величины скорости процессов в единицах, взятых из оригинальных работ, унификация единиц может приводить к существенным ошибкам.

\* ниже горизонта 0–2 см скорость сульфатредукции не превышает 1.5 мкМ S/дм<sup>3</sup> сут;

\*\* расчет проводился на 1 г сухого ила; прочерк – нет данных.

нических отложений и с кислородом морской воды, поровых растворов и воды CH<sub>4</sub>-газгидратов (рис. 14).

Карбонатные постройки расположены на границе придонной воды и сильно восстановленных (Eh = –300 мВ) метаносодержащих грязевулканических отложений со свободным H<sub>2</sub>S [Леин и др., 1998; Lein et al., 1999].

Основной солевой состав иловых вод этих отложений отличается аномально низкой концентрацией Cl<sup>–</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2–</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup> и присутствием большого количества биогенных элементов (рис. 15). Особенно необычным представляется почти полное восстановление сульфат-иона до H<sub>2</sub>S уже в верхних 0–10 см осадочных отложений (концентрация SO<sub>4</sub><sup>2–</sup> падает от 28 до 0.86 мМ).

Величина общей щелочности достигает 23.0 мг · экв/л, а концентрации Vg и I в 4–5 раз превышают фоновые. Концентрация аммонийного азота (~3 мМ) сохраняется постоянно высокой по всему изученному разрезу колонки осадков. Падение концентрации Ca происходит непосредственно на границе вода-осадок (см. рис. 15).

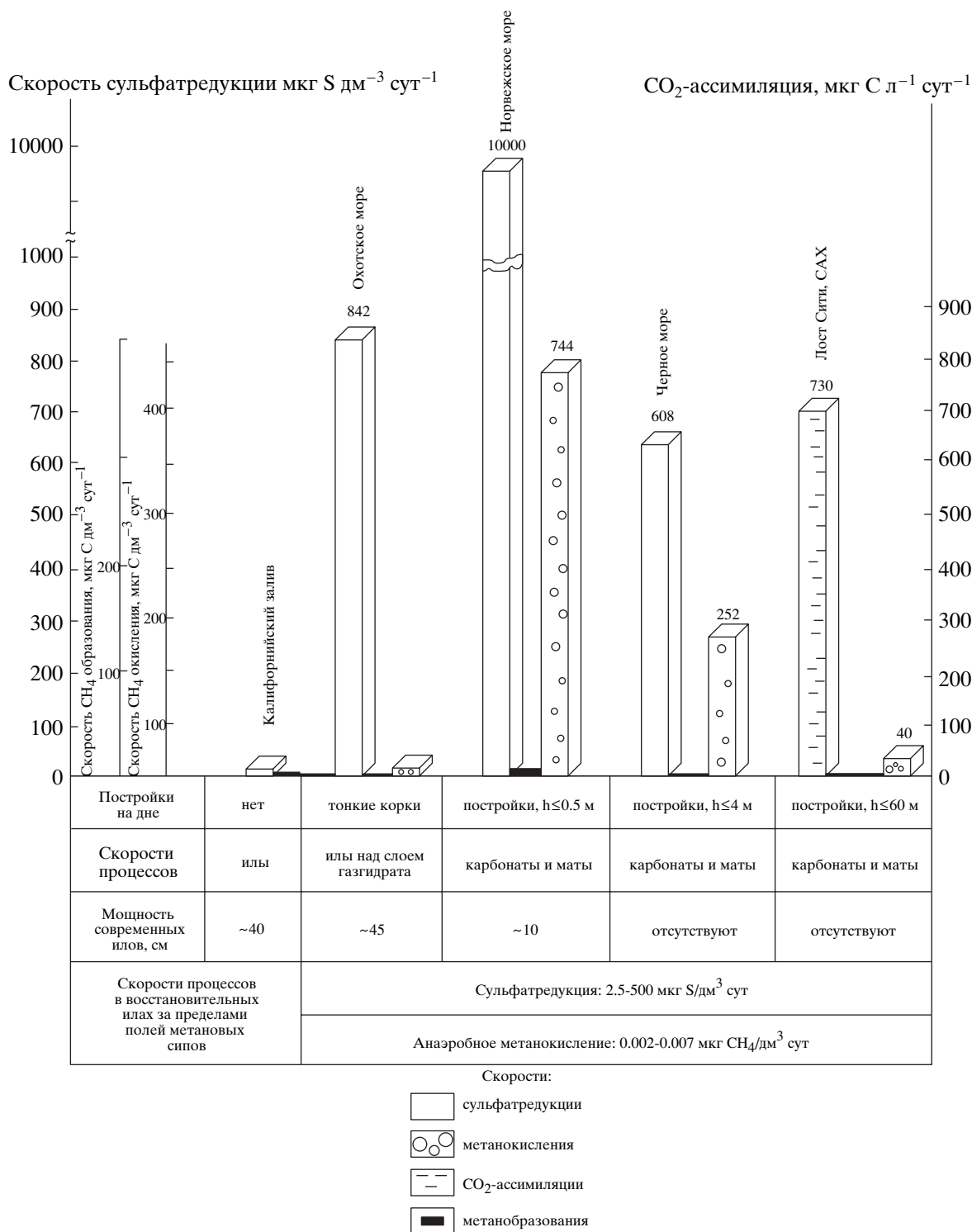
На основании комплекса геохимических исследований предложена следующая модель формирования иловых вод в приповерхностных горизонтах отложений кальдеры ГВХМ. Метаносодержащий, с незначительной концентрацией сероводорода, опресненный из-за разложения газгидратов флюид поднимается к поверхности дна, где смешивается с придонной морской водой и формирует поровые растворы, содержащие сульфат-ион.

Присутствие SO<sub>4</sub><sup>2–</sup> резко активизирует процессы микробной сульфатредукции с образованием HS<sup>–</sup> и HCO<sub>3</sub><sup>–</sup> ионов, что наряду с процессами анаэробного окисления метана способствует выпадению карбонатов кальция из раствора и формированию аутигенных карбонатных построек, в составе которых присутствует изотопно-легкий углерод углекислоты, образованной при микробном окислении метана (δ<sup>13</sup>C-HCO<sub>3</sub><sup>–</sup> до –31.6‰) и при разложении органического вещества поверхностных горизонтов илов в процессе сульфатредукции (δ<sup>13</sup>C-HCO<sub>3</sub><sup>–</sup> = –18.7‰).

Отрицательные значения Eh даже в верхних 2 см осадков свидетельствуют о том, что происходит анаэробный процесс окисления метана с образованием микробных матов, которые покрывают метаносодержащие осадки. На поверхности самих матов происходят активные процессы окисления восстановленных соединений при доминирующем участии крупных нитчатых серобактерий *Thiotrix*, *Beggiatoa* и несерных *Leucothrix*. Длина некоторых из них может достигать 100 мкм, а диаметр 8 мкм [Пименов и др., 2000]. За пределами поля сипов, там где нет разгрузки метана, в осадках с нормальным восстановительным диагенезом аутигенные карбонаты и микробные маты не обнаружены.

По результатам микробиологических исследований, общая численность микроорганизмов в поверхностных метаносодержащих осадках (0–10 см) достигала 1.2 × 10<sup>9</sup> кл/см<sup>3</sup>, включая численность сульфатредукторов, составляющую 10<sup>7</sup> кл/см,





**Рис. 11.** Скорости микробиологических процессов (усредненные значения) в отложениях активных метановых сипов в океане.

численность метанотрофов была  $10^6 \text{ кл/см}^3$  [Пименов и др., 2000]. Скорость анаэробного окисления метана составляла в среднем из 9 проб  $744 \text{ мкг C/дм}^3 \cdot \text{сут}$ , а скорость сульфатредукции –  $10 \text{ мкг S/дм}^3 \cdot \text{сут}$  (см. рис. 11). В ряде случаев в по-

верхностном слое илов скорость этих микробных процессов достигала  $\sim 1.6 \text{ мкг C/дм}^3 \cdot \text{сут}$  и  $17 \text{ мкг S/дм}^3 \cdot \text{сут}$  (рис. 16). Анаэробные микробные процессы сульфатредукции и метаноокисления в поверхностном слое метаносодержащих отложений

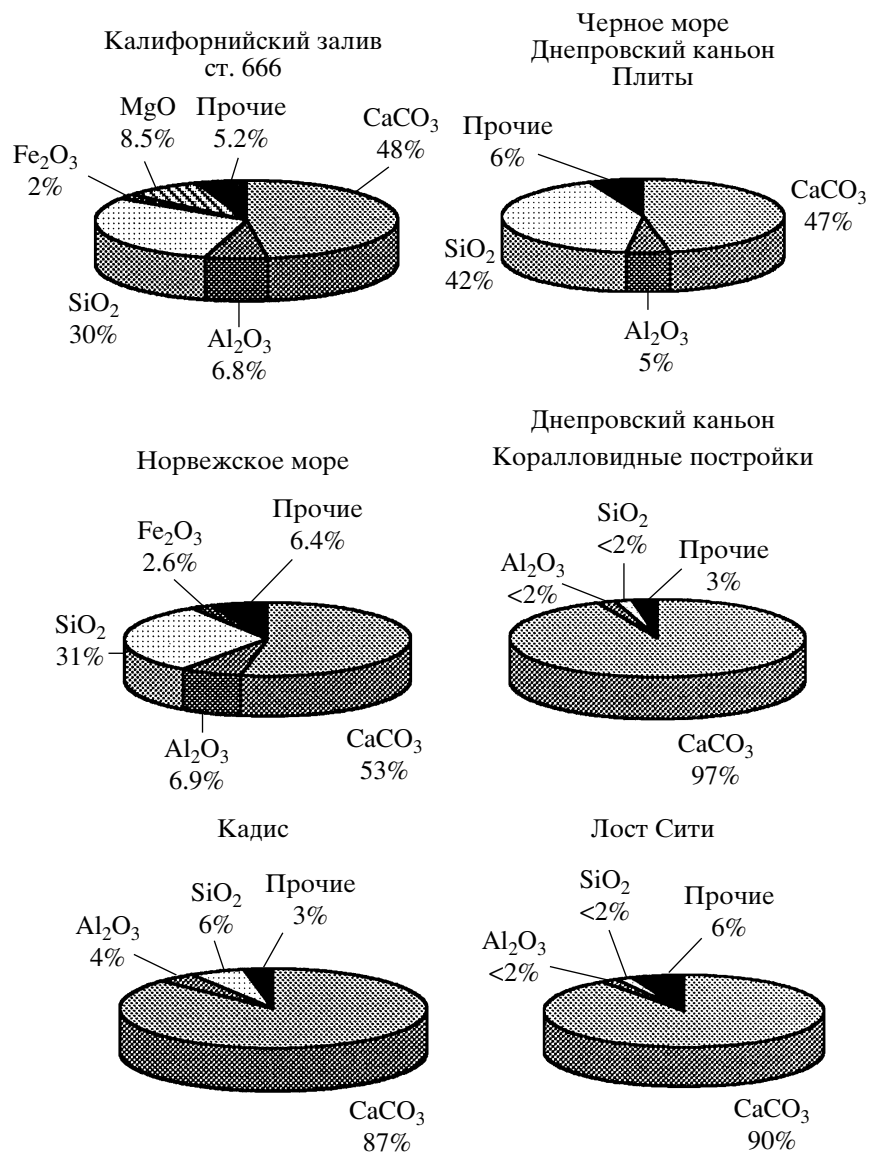


Рис. 12. Основные компоненты аутигенных карбонатных построек различных районов океана.

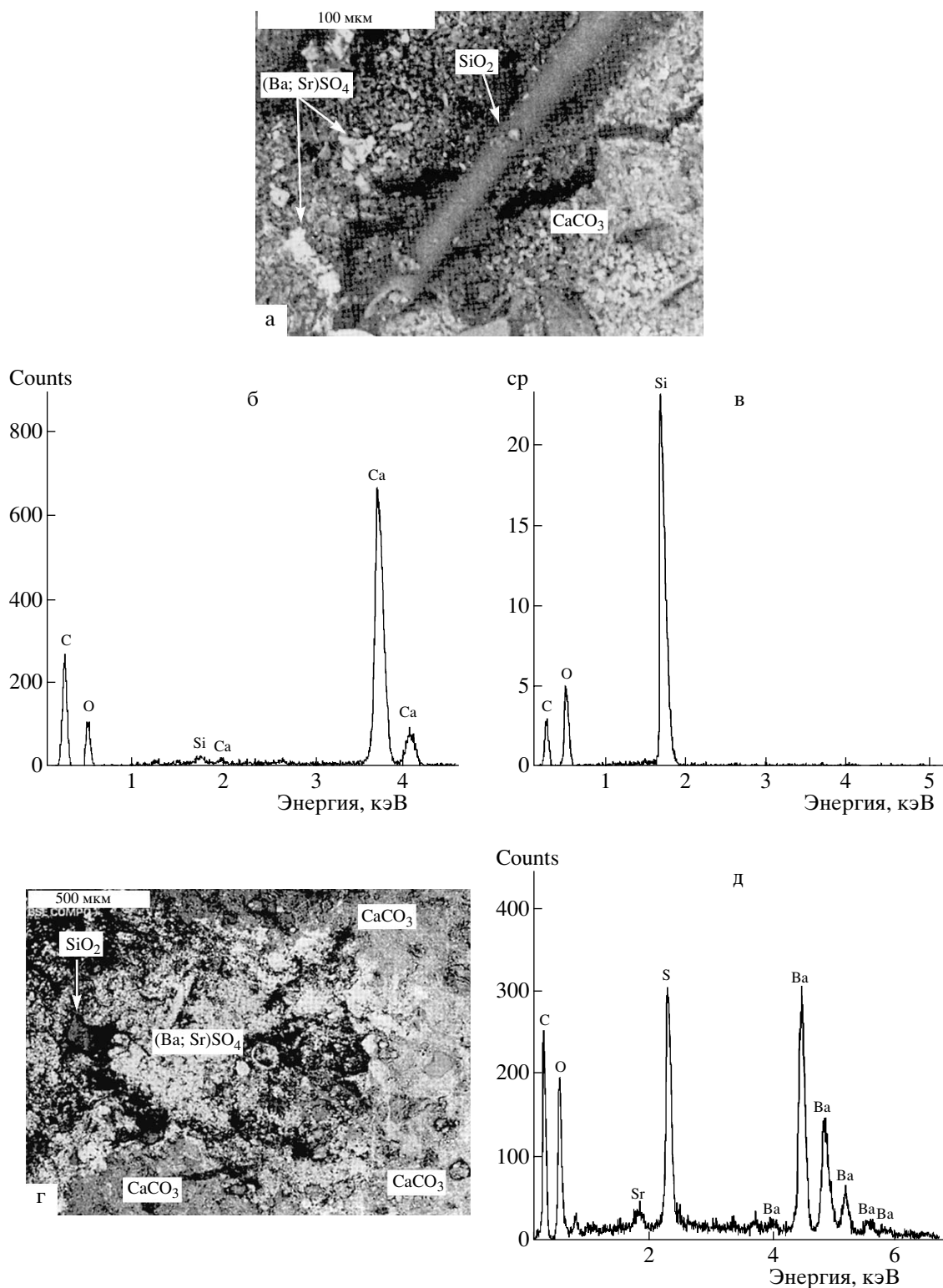
кальдеры объясняют отмеченное выше поступление дополнительного количества бикарбоната в иловые растворы, что и приводит к созданию условий, благоприятных для осаждения аутигенных карбонатов со смешанным изотопным составом углерода (окисление метана + разложение ОВ в процессе сульфатредукции + бикарбонат морской воды), при преобладании в их составе углерода метана.

Об определяющей роли углерода метана в образовании аутигенных карбонатов говорят не только изотопные и микробиологические данные, но и результаты датировки по <sup>14</sup>C возраста углерода карбонатов – 8–11 тыс. лет (см. табл. 5) при возрасте газгидратного метана ~18 тыс. лет [Богданов и др., 1999]. “Омоложение” углерода

methane-derived карбонатов построек происходит за счет участия в карбонатообразовании современных источников углекислоты.

Итак, источник углерода кальцита – смешанный. Это – бикарбонат иловых вод и углекислота, образующаяся как при разложении ОВ, так и при анаэробном и аэробном окислении метана. Источником кислорода кальцита является в основном кислород бикарбоната морской и/или иловой воды (см. рис. 14).

Микробиологические процессы метаноокисления и сульфатредукции создают необходимые физико-химические условия для осаждения карбонатов. Так, в районе “живой” постройки происходит пересыщение иловой воды бикарбонатом и извле-



**Рис. 13.** Растровые изображения и энергодисперсионные спектры основных фаз аутигенных карбонатов. а, г – растровые изображения в отраженных электронах; б, в, д – энергодисперсионные спектры: б – карбонат, в – кремнезем, д – стронциевый барит.

чение  $\text{Ca}^{2+}$  из порового раствора в виде кальцита. Значение  $\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+} = 3.3/1$ ;  $\Sigma\text{CO}_3^{2-}(\text{Alk})/\text{Ca}^{2+} = 5.7/1$ . Эти параметры характеризуют область

осаждения карбоната кальция без примеси  $\text{Mg}^{2+}$ , при температуре около  $0^\circ\text{C}$  в придонных условиях кальдеры заполярного грязевого вулкана [Леин и др., 2000б].

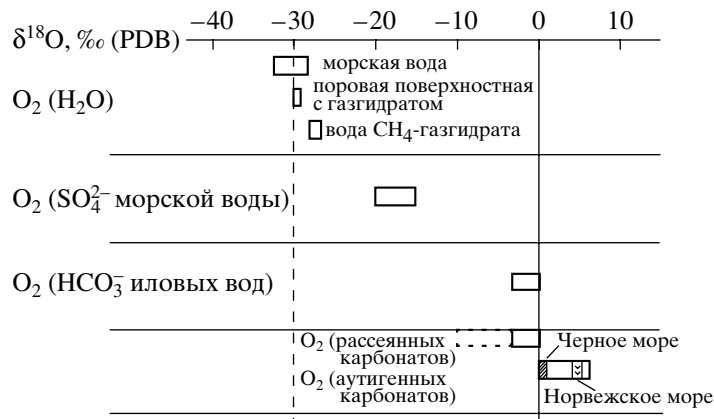


Рис. 14. Значения  $\delta^{18}\text{O}$  морской, иловой и газгидратной воды, кислорода морского сульфат-иона и бикарбонат-иона, кислорода рассеянных и аутигенных карбонатов.

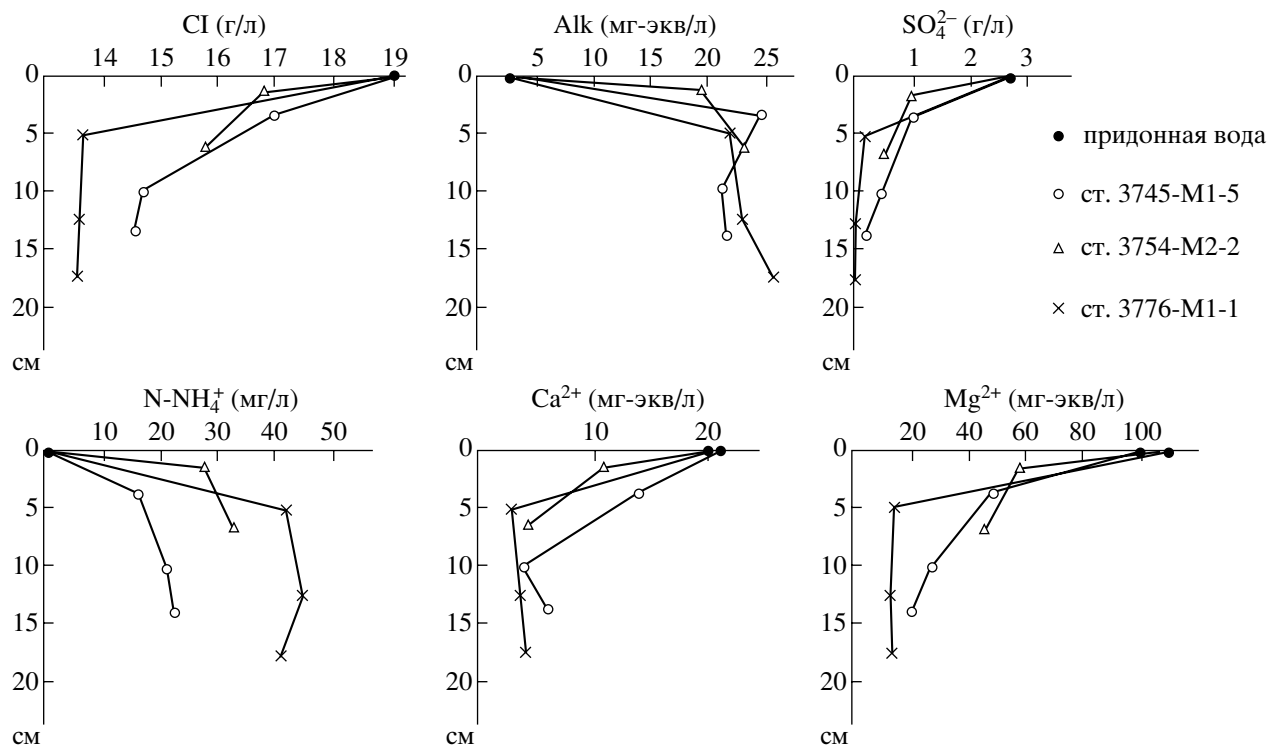
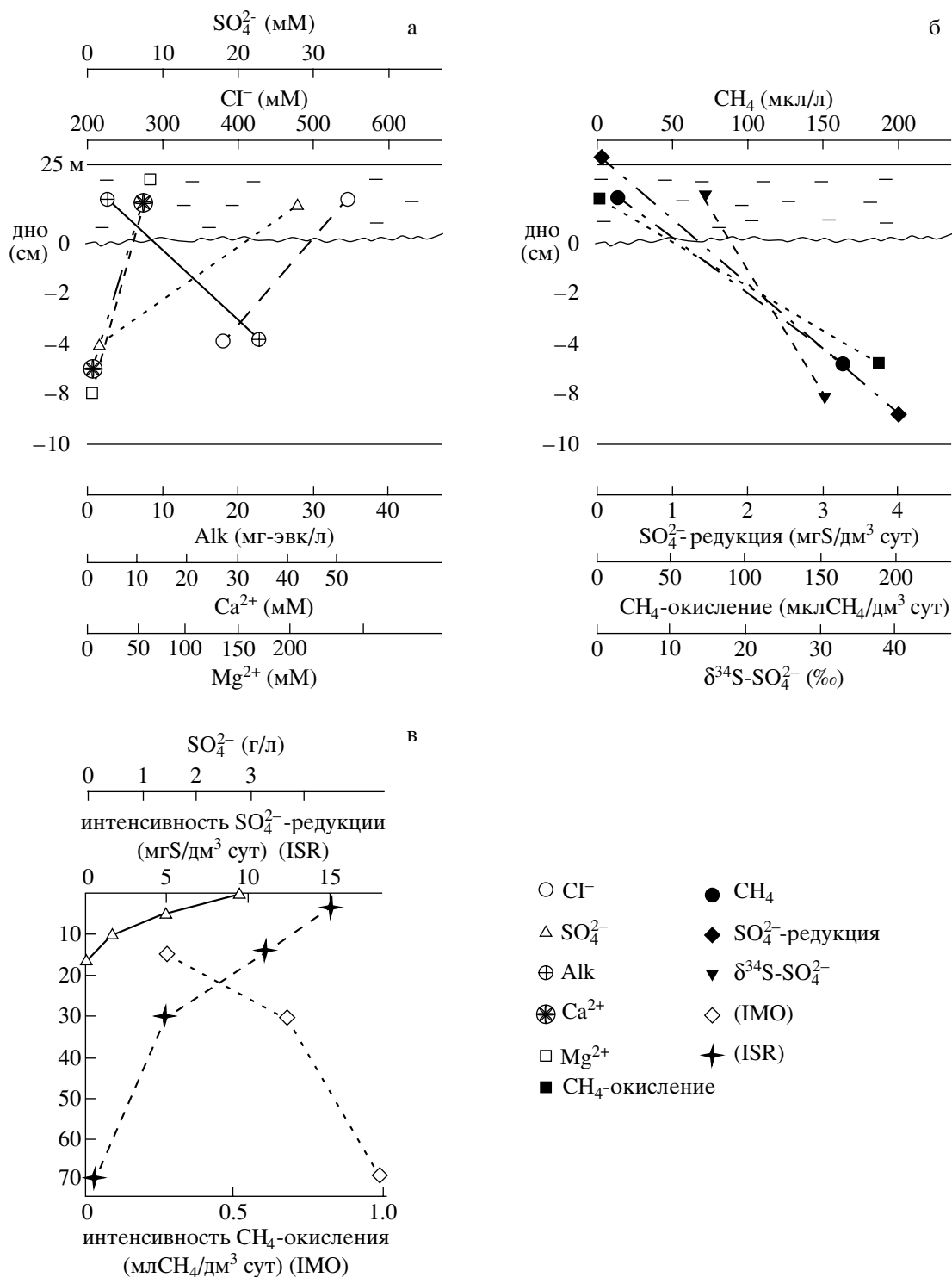


Рис. 15. Распределение компонентов основного солевого состава и биогенов (Alk,  $\text{N-NH}_4^+$ ) в придонной воде и верхнем слое (0–20 см) отложений в кальдере грязевого вулкана Хаакон Мосби в Норвежском море.

“Живая” постройка заселена симбиотрофными животными – погонофорами *Sclerolinum sp.*, существование которых невозможно без подтока  $\text{CH}_4$  [Pimenov et al., 1999]. Приуроченность аутигенных карбонатных построек к границе водно-дно связана с поступлением сульфат-иона морской воды в поверхностные осадки, поскольку в метаносодержащем флюиде и в подповерхностных отложениях кальдеры сульфат-ион присутствует в

следовых количествах. Биомасса метаноокисляющих организмов является дополнительным субстратом для жизнедеятельности сульфатредукторов.

Аутигенное карбонатообразование, связанное с метаносодержащими грязевулканическими флюидами, было обнаружено в 2000 г. в заливе Кадис на глубине 956–961 м [Vermeesch et al., 2000; Stadnitskaia et al., 2001]. Район исследования охватывает зо-

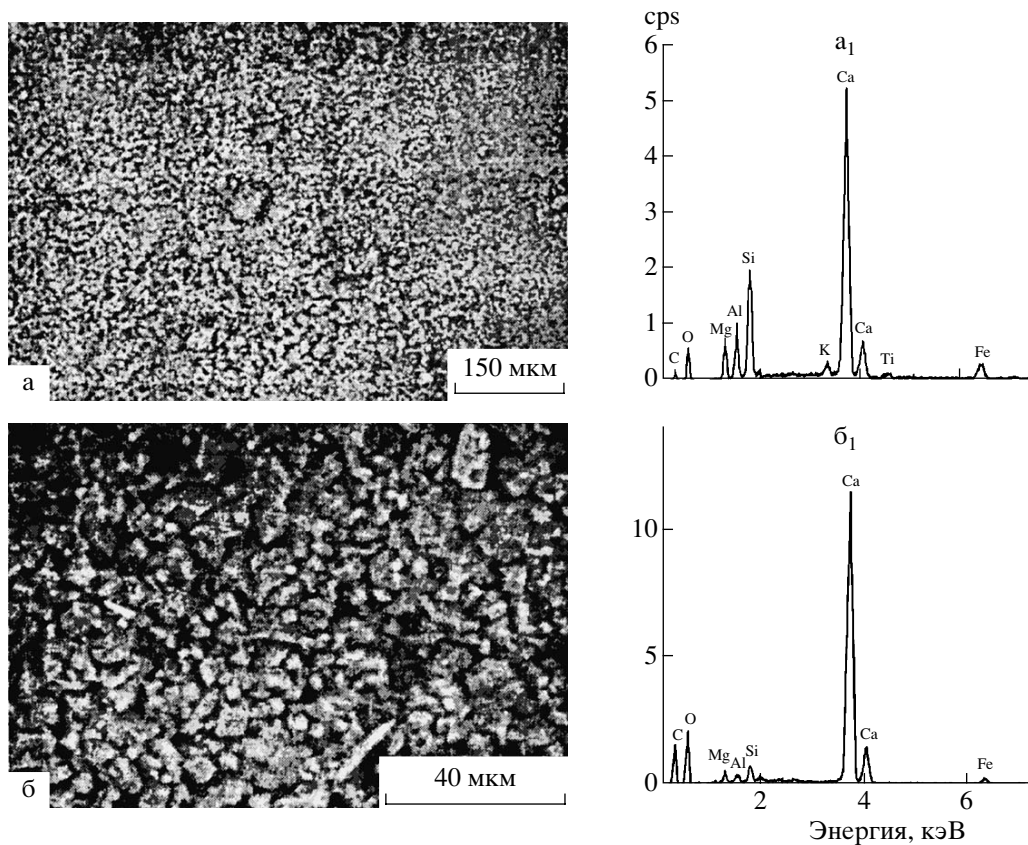


**Рис. 16.** Изменение солевого состава (а), интенсивностей микробиологических процессов и значений  $\delta^{34}\text{S-SO}_4^{2-}$  на границе придонная вода–донные отложения (б) и в разрезе отложений в кальдере грязевого вулкана Хаакон Мосби (в).

ну распространения метановых сипов. Образование аутигенных карбонатов происходило так же, как в случае кальдеры грязевого вулкана Хаакон Мосби, на геохимическом аэробно-анаэробном барьере

между придонной водой и восстановленными осадками, содержащими сероводород и метан.

В составе карбонатов, наряду с кальцитом, присутствует Mg-кальцит (см. рис. 12, 17). В ходе



**Рис. 17.** Растровые изображения в отраженных электронах (а и б) и энергодисперсионные спектры (а<sub>1</sub> и б<sub>1</sub>) элементов из карбонатных образований: а – микрокристаллический, участками мелко- и среднекристаллический аутигенный Mg-кальцит; б – участок раскристаллизованного аутигенного кальцита с незначительной примесью алюмосиликатных минералов.

исследования аутигенных карбонатов залива Кадис были установлены все основные черты, присущие аутигенным methane-derived карбонатам: характерная морфология построек, минеральный состав, текстура и структура карбонатов, облегченный по сравнению с седиментационным карбонатом изотопный состав углерода карбонатов и ОВ, входящего в состав построек, обогащение кислорода карбонатов изотопом  $^{18}\text{O}$  (см. рис. 10).

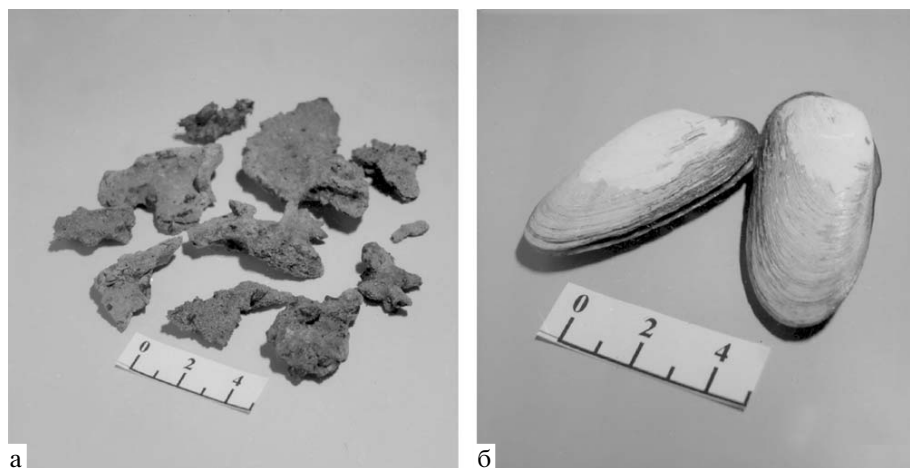
Несмотря на отмеченные выше общие черты, карбонаты залива Кадис имеют ряд отличительных особенностей, главная из которых – относительно высокое содержание тяжелого изотопа  $^{13}\text{C}$  в углероде, входящем в их состав ( $\delta^{13}\text{C} = -11.0 \dots -23.1\%$ ) (см. рис. 10) по сравнению с другими известными methane-derived карбонатами.

Возможно, что высокое содержание изотопа  $^{13}\text{C}$  в аутигенных карбонатах залива Кадис объясняется тяжелым изотопным составом углерода, по крайней мере, части миграционного метана ( $\delta^{13}\text{C}\text{-CH}_4 \sim -32.0\%$ ) и его гомологов ( $\delta^{13}\text{C}\text{-C}_2\text{-C}_5 = -19.2 \dots -29.0\%$ ) [Stadnitskaia et al., 2001]. При этом не исключена полигенная природа миграционного метана. Это может быть термогенный (+диагенетический) метан осадочных отложений и abiогенный метан, связанный с гидротермаль-

ными процессами, протекающими в базальтовых или ультраосновных породах океанской коры. Залив Кадис расположен в юго-восточной части Азоро-Гибралтарской зоны южнее разлома Кадис-Аликанте, т.е. в сложно построенной зоне взаимодействия Африканской и Евразийской литосферных плит [Казьмин и др., 1990]. Компрессионная тектоника, присущая этому району, сопровождается, как правило, гидротермальными процессами, протекающими при серпентинизации гипербазитов. Подобные процессы описаны для исследуемого района. Можно полагать, что генезис части метана и других углеводородов в составе флюидов метановых сипов залива Кадис связан не только с грязевым вулканизмом, но и с гидротермальными процессами, при которых обычно синтезируется метан с изотопным составом от  $-14$  до  $-21\%$  [Леин, 2001].

### ТИП III. АУТИГЕННЫЕ КАРБОНАТЫ, ОБРАЗОВАННЫЕ ПРИ МИКРОБНОМ ОКИСЛЕНИИ ГИДРОТЕРМАЛЬНОГО МЕТАНА

Участие abiогенного метана в образовании аутигенных карбонатов было установлено нами



**Рис. 18.** Арагонитовые корки (а) и раковины моллюсков (б) в зоне разгрузки теплого ( $\sim 60^\circ\text{C}$ ) метаносодержащего раствора на участке Анин Сад в пределах гидротермального поля Логачев-1 ( $14^\circ$  с.ш. САХ).

впервые в районе активного гидротермального поля Логачев ( $14^\circ 45'$  с.ш. САХ) в 1998 г. Значение  $\delta^{13}\text{C}$  углерода метана составляет  $-14.4\text{‰}$  [Леин, 2001]. Величина  $\delta^{13}\text{C}$  углерода тонкодисперсного карбоната, цементирующего терригенный материал поверхностных отложений в районе диффузной низкотемпературной разгрузки метана (участок “Анин Сад”), варьирует от  $-4.4$  до  $-11.0\text{‰}$ .

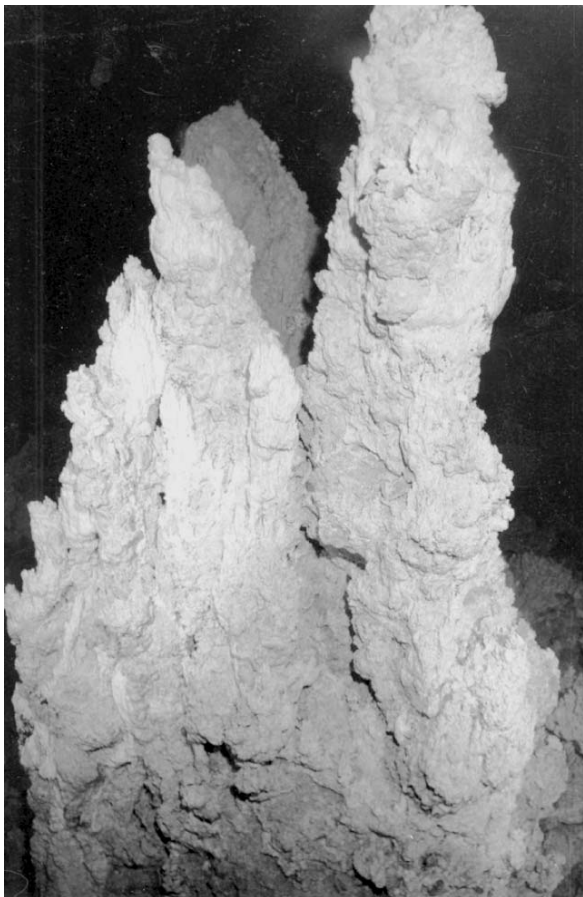
Аутигенный карбонат корок (рис. 18а) представлен тонкодисперсным арагонитом. Корки и постройки залегают на небольшом поле темно-серых восстановленных грубозернистых осадков и алевроитовых илов. На этом участке происходит разгрузка флюида с высокой концентрацией метана ( $1375.22 \times 10^{-3}$  мл/л). Здесь же были обнаружены симбиотрофные моллюски (рис. 18б) с изотопным составом углерода биомассы (ноги, жабры), равным  $-14\text{‰}$ , что близко к изотопному составу углерода гидротермального метана. Углерод органического вещества карбонатных корок оказался изотопно-легким ( $\delta^{13}\text{C}_{\text{орг корок}} = -27.6\text{‰}$ ) по сравнению с изотопным составом  $\text{C}_{\text{орг}}$  самого вмещающего осадка ( $\delta^{13}\text{C}_{\text{орг осадка}} = -22.2\text{‰}$ ).

Это позволяет предполагать, что ОВ карбонатных построек представляет собой, в основном, биомассу микроорганизмов, участвующих в окислении восстановленных соединений ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_2$  и др.) гидротермального флюида. Другими словами, обеднение изотопом  $^{13}\text{C}$  ОВ из аутигенных карбонатных образований объясняется микробным процессом окисления  $\text{CH}_4$ , ОВ,  $\text{H}_2\text{S}$  и других соединений с образованием хемосинтезированной ОВ. В составе  $\text{C}_{\text{орг}}$  осадка с фрагментами карбонатных построек были обнаружены липидные биомаркеры, характерные только для биомассы микроорганизмов.

Следует отметить, что этой находке аутигенных карбонатов не было уделено должного внимания. В дальнейшем оказалось, что аутигенное карбонатообразование может быть масштабным процессом в местах разгрузки гидротермальных флюидов СОХ. При этом не обязательно, что источником углерода карбонатов являются метан и углекислота флюидов.

#### ТИП IV. АУТИГЕННЫЕ КАРБОНАТЫ, ОБРАЗОВАННЫЕ ПРИ СМЕШЕНИИ ГИДРОТЕРМАЛЬНОГО ФЛЮИДА С МОРСКОЙ ВОДОЙ

В 2000 г. американская экспедиция на нис “Атлантис” с поа “Алвин” на борту обнаружила на дне, на глубине 700–850 м, светлые карбонатные гидротермальные постройки, по форме напоминающие столбы [Kelley et al., 2001]. Верхушки и стенки “живых” построек омываются теплыми ( $40\text{--}75^\circ\text{C}$ ) растворами. Это гидротермальное поле получило название Лост Сити. Оно расположено на  $30^\circ$  с.ш. САХ, в 15 км от точки пересечения САХ с трансформным разломом Атлантис. В поперечнике поле чуть больше 100 м. Массив Атлантис, сложенный черными ультраосновными породами, поднимается с глубины 3800 м со дна прилегающей части трансформного разлома до глубин менее 1000 м [Леин и др., 2002а]. Начиная с глубины около 1000 м склон выполаживается. На черных коренных породах с немногочисленными светлыми арагонитовыми жилами ( $\delta^{13}\text{C} = -4\text{‰}$ ;  $\delta^{18}\text{O} = 0.4\text{--}5.4\text{‰}$ , PDB) залегают обломки этих же пород, сцементированные литифицированным карбонатным осадком. На глубине около 900 м на дне появляются многочисленные, выдержанные по простиранию карбонатные плиты. Здесь начинается собственно гидротермальное поле Лост Сити. Над карбонатными плитами возвышаются

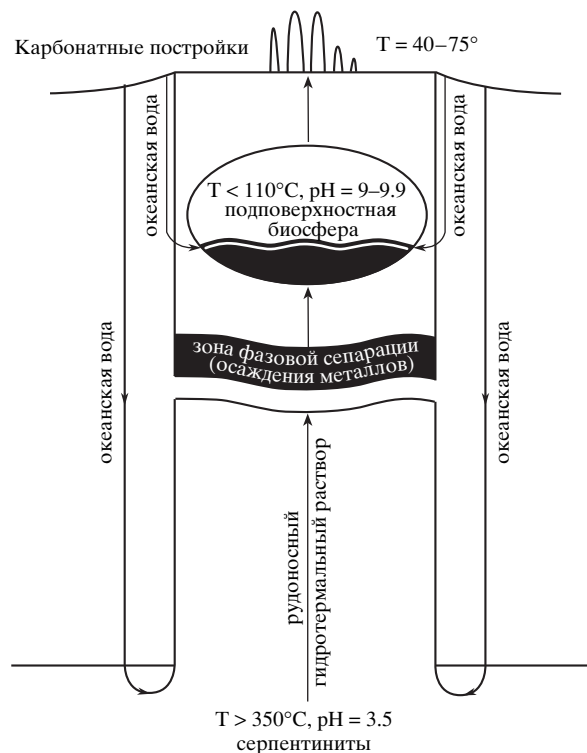


**Рис. 19.** Карбонатные “столбы” на дне гидротермального поля Лост Сити на 30° с.ш. САХ [Леин и др., 2002а].

до 30 светлых столбообразных карбонатных построек. Большие постройки имеют высоту до 60 м и диаметр до 10 м (рис. 19). Столбы сложены арагонитом (с кальцитом), бруситом ( $Mg(OH)_2$ ) и Na-Ca-карбонатом (табл. 9). Из микроэлементов присутствует стронций (0.18–2.74%).

Карбонатные столбы поля Лост Сити – новое явление в океане. Их образование связано с разгрузкой сильно преобразованных гидротермальных растворов. Для сочащихся щелочных растворов (pH от 8.14 до 9.9) характерны пониженные концентрации  $Mg^{2+}$  и  $SO_4^{2-}$ -ионов (по сравнению с морской водой), двойной избыток  $Ca^{2+}$  (табл. 10), повышенные концентрации Cl<sup>-</sup>, Na<sup>+</sup>, Ba<sup>2+</sup> и других металлов. Раствор содержит  $CH_4$ ,  $H_2S$ ,  $H_2$ .

По соотношению изотопов  $^{87}Sr/^{86}Sr$  флюид имеет смешанное происхождение (морская вода + + глубинный источник). По изотопному составу  $\delta D$  и  $\delta^{18}O$  флюида в нем преобладает морская вода. В местах высачивания (разгрузки) низкотемпературного флюида постройки обросли густыми микробными матами, состоящими из различных



**Рис. 20.** Эволюция глубинного гидротермального флюида при образовании карбонатных построек поля Лост Сити [Леин и др., 2002а].

групп микроорганизмов, с преобладанием бесцветных нитевидных сероводородокисляющих бактерий [Леин, 2002а]. Карбонатные образования, слагающие столбы, пропитаны гидротермальными растворами, заполняющими мельчайшие, диаметром 0.5–3 мм, каналы и трещины спайности. Во внутренней части столбов, особенно на выположенных вершинах построек с “мерцающими” теплыми водами, широко распространены яркие белые желеподобные скопления микроорганизмов и продуктов их метаболизма, в первую очередь, слизи. Вес желеподобной биомассы может достигать 3–5 г на 1 кг породы, а вес биомассы нитчатых микроорганизмов – 0.3–0.5 г/кг. В составе желеподобных сгустков определены активные процессы микробной  $CO_2$ -ассимиляции и метаноокисления (см. рис. 11). На декриптограммах включений в карбонатах обнаружены значительные количества  $CO_2$ , CO и УВ (В.Б. Наумов – устное сообщение). Установлена микробиологическая природа n-алканов в УВ карбонатных построек по ярко выраженным максимумам четных низкомолекулярных алканов  $C_{12}$ – $C_{16}$ . Для карбонатов и растворов характерно также изобилие циклоалканов – соединений, синтезируемых практически только микроорганизмами.



**Таблица 8.** Характеристика морфологических типов аутигенных карбонатных образований

Морфологические типы	Размеры образований	Минералы	Вмещающая среда	$\delta^{13}\text{C-CaCO}_3$ , ‰	$\delta^{18}\text{O-CaCO}_3$ , ‰	Источник углерода	Примеры
<b>Шельф и континентальный склон</b>							
рассеянная минерализация	0.001–0.5 мм	кальцит, Mg-кальцит	восстановленные осадки	-6.5...-15.6 -3.6...-8.3 -6.2...-12.2 -5.3...-12.6	-	$\text{C}_{\text{орг}} \cdot 2\text{C}_{\text{орг}} + \text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{S} + 2\text{HCO}_3^-$	Калифорнийский шельф, ГВХМ, залив Кадис, Охотское море
корки, стяжения, конкреции, геннойши	1–2 до 5–10 см	кальцит, Mg-кальцит, протодоломит, икаит	восстановленные осадки	-18.1...-40 -28.4...-29.6 -22.0...-23.1 -47.5...-49.2	-	$\text{C}_{\text{орг}} + (\text{CH}_4 ?)$ $\text{CH}_4 + (\text{HCO}_3^-)$	Калифорнийский шельф, ГВХМ, залив Кадис, Охотское море
цементация осадков	мощность 5–30 см, по латерали до 1–3 м	кальцит, Mg-кальцит, арагонит (мало)	поверхностный слой восстановленных осадков и граница осадки–водная толща	-26...-34.0	0.6–1.2	$\text{CH}_4 + (\text{HCO}_3^-)$ $\text{CH}_4$	Черное море, шельф до 130 м
постройки	0.3 × 0.2 м до 4.0 × 1.5 м 0.3 × 0.5 м	арагонит кальцит, Mg-кальцит (мало) кальцит, Mg-кальцит	граница осадки–анаэробная водная толща	-33...-46 -29...-31	0.2–0.5 4.0–5.0	$\text{CH}_4 + (\text{HCO}_3^-)$ $\text{CH}_4 + (\text{HCO}_3^-)$	Черное море, ДК ГВХМ
<b>Срединно-океанические хребты</b>							
постройки		арагонит, кальцит	граница серпентиниты–водная толща	1.0–2.1	1.9–4.8	$\Sigma\text{HCO}_3^-$	30° с.ш. САХ
корки, цемент	1–3 до 5–7 см	арагонит, кальцит	граница серпентиниты–водная толща	-14.0	0.6–5.4	$\text{CH}_4 + (\Sigma\text{HCO}_3^- ?)$	14° с.ш. САХ

**Таблица 9.** Минеральный состав и концентрация микроэлементов в карбонатных постройках гидротермально-го поля Лост Сити [Леин и др., 2002а, с добавлениями]

Оксиды, %	Минералы (число проб)			
	Арагонит (+ кальцит) (6)	Брусит + арагонит (2)	Арагонит + брусит (14)	Na-Ca-карбонат (10)
	обр. 6	обр. 2	обр. 14	обр. 10
CaO	45.4	5.87	22.7	46.8
MgO	0.63	26.80	12.3	0.11
SrO	2.74	0.181	0.62	0.49
Na <sub>2</sub> O	0.45	<0.05	<0.05	9.92

**Таблица 10.** Химический состав реального и первичного гидротермального флюида поля Лост Сити

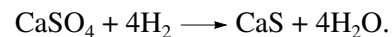
Компоненты, мМ, параметры	Океанская вода (придонная)	Реальный раствор	Первичный флюид
T°C	7	40–75	~360
pH	7.8	9.0–9.8	~3.0
Mg	54.0	59.8	9–19
Ca	10.4	12.4	21.0–23.3
Na	475	–	479–485
Cl	553	555.1	546–549
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	28.6	25.9	5.9–12.9
H <sub>2</sub> S	–	0.0012	0.064
CH <sub>4</sub>	4 × 10 <sup>-7</sup>	0.093	0.13–0.28
H <sub>2</sub>	4 × 10 <sup>-4</sup>	0.683	0.25–0.43
CO <sub>2</sub>	2.3	–	–
δ <sup>13</sup> C-CH <sub>4</sub> , ‰	–	–17.0	–
Глубина, м		700–850	
Исходная порода		перидотит + габбро	

Примечание. Прочерк – нет данных.

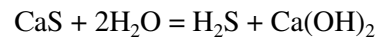
На основании геологических и минералого-геохимических исследований модель образования гидротермальных аутигенных карбонатных построек Лост Сити представляется следующим образом (рис. 20). В подповерхностных условиях в зоне дробления пород горячий гидротермальный раствор, обогащенный метаном и особенно водородом, встречается с проникшей сюда придонной океанской водой и охлаждается до температуры менее 100°C. Происходит существенное изменение состава флюида с образованием вторичного смешанного раствора, в котором, с одной стороны, практически нет металлов, с другой стороны, присутствуют в незначительных концентрациях Mg<sup>2+</sup> и SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, которых не могло быть в первичном

флюиде, а концентрации Na<sup>+</sup> и Cl<sup>-</sup> по сравнению с морской водой практически не изменились.

Низкая концентрация сульфата в растворе Лост Сити по сравнению с окружающей океанской водой свидетельствует о том, что в зоне смешения горячего флюида (содержащего водород) с океанской водой (содержащей сульфат-ион) происходит так называемая водородная сульфатредукция с участием термофильных микроорганизмов, возможно, из группы археобактерий, восстанавливающих сульфат по реакции



Гидролиз образующегося при этом сульфида кальция по реакции

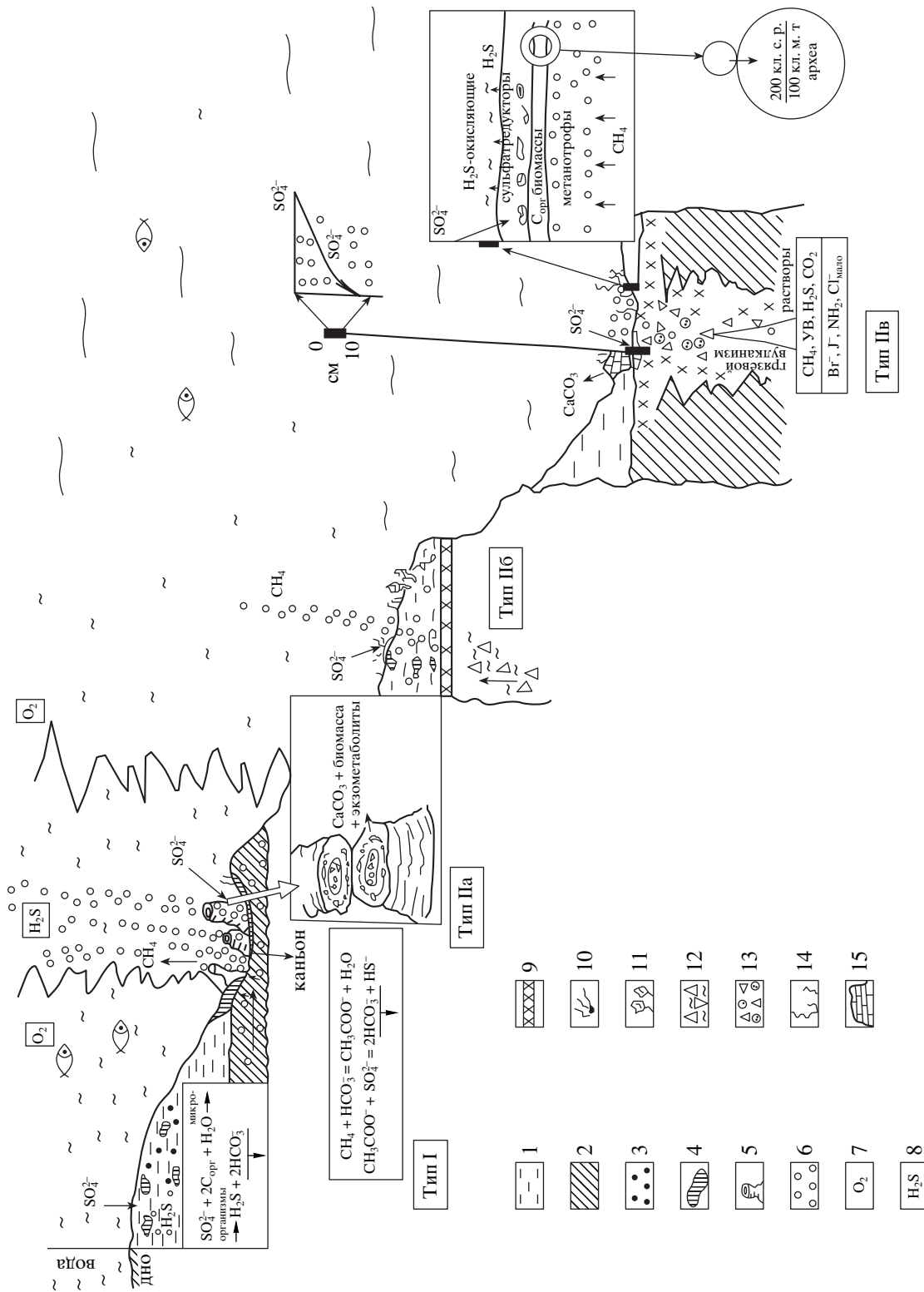


объясняет подщелачивание раствора по сравнению с окружающей морской водой до pH = 9–9.9. При выходе такого раствора на поверхность дна создаются условия для выпадения карбонатов кальция.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Как стало понятно в последние десятилетия, океан от границы с атмосферой и на всю мощность океанской коры, где присутствует вода в жидком состоянии, населен организмами, участвующими в цикле углерода. Аутигенное образование карбонатов кальция – один из многочисленных процессов тесного взаимодействия циклов органического и неорганического углерода с циклом кальция. Карбонаты кальция ответственны за бикарбонатное равновесие, ограничивая снижение pH растворением карбонатов, а повышение pH осаджением CaCO<sub>3</sub>. Цикл C<sub>неорг</sub> связан с циклом C<sub>орг</sub> через лабильные формы CO<sub>2</sub> и HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> при автотрофной ассимиляции CO<sub>2</sub> в процессе фотосинтеза или хемосинтеза и через выделение CO<sub>2</sub> при деструкции органического вещества и окислении CH<sub>4</sub>. Другими словами, цикл Ca через карбонатообразование определяет кислотно-щелочные и окислительно-восстановительные условия в биосфере вообще и в океане, в частности.

Масштабность процессов аутигенного карбонатообразования становится все очевиднее с каждым годом. Н.М. Страхов рассмотрел по существу только один механизм карбонатообразования – разложение ОВ осадков на стадии диагенеза с образованием HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> и CO<sub>2</sub> (рис. 21). Такие карбонаты широко распространены в отложениях океана и связаны с циклом C<sub>орг</sub>. Детали механизма их образования, дополненные изотопно-геохимическими данными, которыми не располагал Н.М. Страхов, рассмотрены нами на примере от-



**Рис. 21.** Схемы формирования двух основных типов аутигенных карбонатов в океане (типы I, II). 1 – голоценовые илы; 2 – голоцен-плейстоценовые отложения; 3 – рассеянная карбонатная минерализация; 4 – карбонатные плиты; 5 – арагонитовые коралловидные и древовидные постройки; 6 – струйно-пузырьковые газозовыделения (CH<sub>4</sub>); 7 – аэробные условия в водоеме; 8 – анаэробные условия в водоеме; 9 – CH<sub>4</sub>-газидраты; 10 – микробные маты; 11 – моллюски; 12 – грязе-вулканическая брекчия; 13 – отложения задугового вулканизма; 14 – полихеты; 15 – карбонатные постройки в кальдере грязевого вулкана.

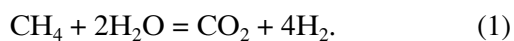
ложений Калифорнийского залива. Основной биологический процесс в рамках этого механизма – анаэробная сульфатредукция; минеральный парагенезис – карбонаты и сульфиды Fe.

Необходимыми условиями для формирования этого типа (I) аутигенных карбонатов являются высокое содержание лабильного  $C_{орг}$  и высокая активность гетеротрофных микробных процессов в илах. Разложение ОБ осадка приводит к отложению карбонатов, обедненных тяжелым изотопом  $^{13}C$  по сравнению с рассеянными морскими карбонатами (см. рис. 10) максимум на 10–15% за счет изотопно-легкой  $CO_2$ , наследующей изотопный состав исходного  $C_{орг}$ . Величина  $\delta^{18}O$  кислорода карбонатов зависит в первую очередь от изотопного состава кислорода бикарбонат-иона иловой или придонной воды и, в меньшей степени, от температуры воды. В составе карбонатов этого типа преобладает Mg-кальцит.

В образовании второго типа (II) аутигенных карбонатов, так называемых methane-derived карбонатов, участвует, как правило, миграционный метан разного происхождения (см. рис. 21). Разгрузка метана в виде сипов связана с масштабными тектоническими и морфологическими явлениями в океане. Нами рассмотрено аутигенное карбонатообразование на метановых сипах: тип II-а – с диагенетическим метаном (Черное море), тип II-б – с термогенным метаном (грязевой вулканизм на пассивных окраинах океана, вулкан Хаакон Мосби в Норвежском море), тип II-в – то же, что и предыдущий, но с предполагаемым участием гидротермального метана во флюиде (залив Кадис), тип III – с гидротермальным метаном (САХ, поле Логачев) и тип IV – с гидротермальным  $Ca^{2+}$  и  $CO_2$  морской воды и соединениями углерода флюида (поле Лост Сити).

Как было показано на примере метановых сипов Днепровского каньона Черного моря, метан может окисляться как в аэробных, так и в анаэробных условиях, но в обоих случаях процесс окисления происходит только при участии микроорганизмов. В аэробном окислении участвует группа так называемых метанотрофов.

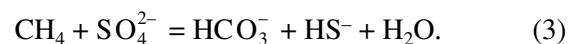
Вопрос о механизме анаэробного окисления метана и роли различных физиологических групп анаэробных микроорганизмов активно дискутируется в микробиологической и геохимической литературе, начиная с первых работ, опубликованных А. Зендером и Т. Брокком [Zehnder, Brock, 1979, 1980]. В лабораторных экспериментах с чистыми культурами метаногенов эти авторы показали, что при исчерпании субстратов ( $CO_2$  и  $H_2$ ) в условиях высокой концентрации метана метаногены начинают осуществлять процесс анаэробного окисления метана по реакции



Поскольку в чистых культурах этот процесс шел очень медленно из-за накопления водорода, М. Альперин и В. Рибург [Reeburgh, Alperin, 1988], а затем и ряд других исследователей [Valentine, Reeburgh, 2000] предложили гипотезу, согласно которой в природных анаэробных экосистемах одновременно с реакцией (1) происходит реакция (2), осуществляемая сульфатредуцирующими бактериями:



Формальное суммирование уравнений (1) и (2) приводит к описанию механизма так называемого сульфатзависимого окисления метана (SDMO) – уравнение (3):



Долгое время в литературе существовала гипотеза прямого анаэробного окисления метана сульфатредуцирующими микроорганизмами, якобы использующими метан в качестве донора электронов при сульфатредукции [Barnes, Goldhaber, 1976; Reeburgh, 1976; Reeburgh, Heggie, 1977].

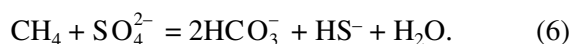
При микроскопическом изучении образцов матов с поверхности карбонатных построек и при посевах на селективные питательные среды обнаружена многочисленная и разнообразная микрофлора, в том числе сульфатредукторы, аэробные метанотрофы и крупные нитчатые микроорганизмы, морфологически сходные с метаногенами [Иванов и др., 1991; Пименов и др., 1997]. О присутствии в матах метаногенов свидетельствуют и результаты молекулярно-биологических исследований, при которых были обнаружены биомаркеры, характерные для архей [Пименов и др., 1997; Турова и др., 2002], а значения  $\delta^{13}C_{орг}$  углерода липидов достигали  $-120\%$  [Thiel, 2001; Michaelis et al., 2002].

Эксперименты с радиоактивно мечеными соединениями, проведенные Н.В. Пименовым, обнаружили в матах активные процессы сульфатредукции, автотрофного метаногенеза и анаэробного окисления метана [Пименов и др., 1997]. Все эти данные, в совокупности с изложенными выше материалами по изотопному составу карбонатов и органического вещества матов, однозначно свидетельствуют о микробиологической природе процессов анаэробного окисления метана, однако они недостаточны для расшифровки механизма этого процесса.

Для понимания природы конечного акцептора электронов, участвующего в анаэробном окислении метана, использованы данные по изотопному составу кислорода аутигенных карбонатов. Величины  $\delta^{18}O$  карбонатов сильно отличаются от величин  $\delta^{18}O$  морской воды и растворенного в ней сульфата. Это исключает их участие в качестве донора кислорода при анаэробном окислении метана по уравнениям (1) и (3).

Величины  $\delta^{18}\text{O}$  черноморских аутигенных карбонатов довольно близки к величине  $\delta^{18}\text{O}$  бикарбоната, растворенного в иловой воде верхнего горизонта донных отложений (см. рис. 14). Следовательно, именно кислород бикарбонат-иона мог быть использован при анаэробном окислении метана.

Принципиальная возможность такой реакции обоснована в работе Д. Уалентайна и В. Рибурга [Valentine, Reeburgh, 2000], которые полагают, что эта реакция может идти по пути окисления метана до ацетата и воды (уравнение (4), с участием ацетокластических метаногенов, с последующим анаэробным окислением ацетата, с участием сульфатредуцирующих бактерий (5):



Суммарное уравнение (6) двух реакций (4) и (5), осуществляемых метаногенами и сульфатредукторами, выглядит так же, как и в случае процессов, идущих по схеме SDMO (6), однако источник кислорода ( $\text{HCO}_3^-$ ) и промежуточный продукт окисления ( $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ) существенно иные.

Участие морского бикарбоната, имеющего довольно тяжелый изотопный состав углерода ( $\delta^{13}\text{C} = -2.1\text{‰}$ ), может объяснить отмеченную выше существенную разницу в величинах  $\delta^{13}\text{C}$  аутигенных карбонатов и органического вещества карбонатных построек. Изотопный состав углерода карбонатных построек по реакции (5) формируется из смеси изотопно-легкого углерода, образовавшегося при окислении метана, и изотопно-тяжелого углерода бикарбоната морской воды.

Итак, анаэробное окисление осуществляет консорциум микроорганизмов, главными из которых являются археи-метаногены и сульфатредукторы. Часть последних, по современной классификации, также относится к археям, а не к бактериям [Pimenov et al., 1998; Michaelis et al., 2002].

Метан гидротермальных флюидов (тип III) при выходе на поверхность дна, как и любой другой метан, окисляется микроорганизмами с образованием карбонатных корок. Геохимическим доказательством природы такого карбоната является изотопный состав входящего в него углерода, унаследованный от углерода гидротермального метана, что показано на примере карбонатных корок, цементирующих отложения на гидротермальном поле Логачев (участок "Анин Сад").

Отдельный тип (IV) представляют собой аутигенные карбонаты поля Лост Сити, источником углерода и кислорода которых служит бикарбо-

нат морской воды или флюида, а источником кальция и части стронция – гидротермальный раствор. Карбонаты этого вновь открытого типа также теснейшим образом связаны с микроорганизмами. Сложный консорциум микроорганизмов пропитывает постройки и поддерживает восстановленные ( $E_h = -120$  мВ) щелочные ( $\text{pH} = 9-9.9$ ) условия в гидротермальном флюиде, из которого и осаждаются аутигенные карбонаты.

В природе не найдены до сих пор микроорганизмы, точнее прокариоты, с определенной кальцитобразующей функцией. Вместе с тем, именно сообщества микроорганизмов повышают pH среды, что создает условия для осаждения карбоната кальция.

Углерод аутигенных карбонатов построек и стяжений первого и второго типов обеднен изотопом  $^{13}\text{C}$ ; значения  $\delta^{13}\text{C}$  варьируют от  $-15$  до  $-50\text{‰}$ . Кислород этих карбонатов, напротив, имеет положительные значения  $\delta^{18}\text{O}$ , изменяющиеся от  $1.0$  до  $5.4\text{‰}$ , что отличает их от рассеянных карбонатов илов, для которых характерны отрицательные значения  $\delta^{18}\text{O}$  (от  $-5.1$  до  $-9.8\text{‰}$ ) (см. рис. 14).

По данным распределения  $^{90}\text{Sr}$ , являющегося продуктом чернобыльской катастрофы, скорость роста черноморских карбонатных плит, в которых аутигенный карбонат цементирует терригенный материал илов, составляет  $0.65$  мм/год [Леин и др., 2002]. Скорость роста кораллоподобных построек значительно выше и может исчисляться целыми мм в сутки. Скорость образования карбонатных построек в аэробных экосистемах колеблется от  $0.02$  до  $0.37$  мм/год (см. табл. 5).

Эксперименты с использованием радиоизотопов позволили оценить количество окисленного метана и образованного при этом бикарбоната (уравн. 6). Средняя скорость окисления метана в поверхностном слое  $0-10$  см колеблется от  $150$  мл  $\text{CH}_4/\text{м}^2 \cdot \text{сут}$  в кальдере ГВХМ до  $1200$  мл  $\text{CH}_4/\text{м}^2 \cdot \text{сут}$  на черноморских сипах [Пименов и др., 2000; Леин и др., 2000а]. При этом около  $80\%$   $\text{CH}_4$  окисляется до  $\text{HCO}_3^-$  (от  $120$  до  $1000$  мл/м<sup>2</sup> · сут). Ранее было показано, что на формирование  $1$  м<sup>3</sup> аутигенной карбонатной постройки в Днепровском каньоне Черного моря расходуется около  $1/2$  т  $\text{CH}_4$  [Поликарпов и др., 1992]. По последним оценкам, приводимым в литературе, из глубоководных грязевых вулканов к поверхности дна может поступать около  $27 \times 10^6$  т  $\text{CH}_4/\text{год}$  [Milkov, Sassen, 2002]. Следовательно, только в районах метановых сипов, связанных с грязевым вулканизмом, может формироваться до  $0.5 \times 10^6$  м<sup>3</sup> карбонатов в год. Разумеется, это очень приблизительные расчеты, которые приводятся здесь для того, чтобы подчеркнуть масштабность процессов анаэробного окисления метана и формирования аутигенных карбонатов.

Еще одно важное обстоятельство следует подчеркнуть, а именно: при образовании аутигенных methane-derived карбонатов в современный круговорот углерода и кальция благодаря микробиоте вовлекается органический углерод более древних осадочных толщ, преобразованный в результате термогенных процессов в  $\text{CO}_2$ , метан и его гомологи. В срединных хребтах в современный биогеохимический цикл углерода вовлекаются абиогенные углеродные соединения, и в первую очередь, метан.

Анализ приведенных в работе данных со всей очевидностью говорит об участии в образовании аутигенных карбонатов микроорганизмов, присутствующих во всех рассмотренных типах карбонатов. Источник углерода карбонатов при этом может быть различным: углерод ОВ, углерод метана, углерод бикарбонат-иона морской и/или иловой воды и даже неорганические углеродные соединения гидротермального раствора. Аутигенное карбонатообразование – это совокупность биогеохимических (микробиологических) процессов, обеспечивающих взаимодействие циклов кальция, органического и неорганического углерода.

На основании изложенного материала можно сделать следующие выводы:

1. Выделены 4 основных типа аутигенных карбонатов в океане. Типизация основана на генезисе источника углерода карбонатов: I – органический углерод донных отложений; II – углерод метана: а) – диагенетического, б) – термогенного и в) – термогенного + гидротермального; III – углерод гидротермального метана; IV – углерод  $\text{HCO}_3^-$  морской воды и гидротермального флюида. Наиболее распространены в океане аутигенные карбонаты I и II типов (см. рис. 21).

2. Все типы аутигенных карбонатов образуются при обязательном участии микроорганизмов, важнейшими из которых являются многочисленные группы сульфатредукторов и метанотрофов (архей и бактерий).

3. Не существует унитарной модели микробных процессов, участвующих в аутигенном карбонатообразовании. Первая, давно известная модель – микробное разложение органического вещества осадочных отложений до  $\text{HCO}_3^-$  с подщелачиванием среды за счет образования  $\text{H}_2\text{S}$  в процессе сульфатредукции в иловых водах. Вторая модель микробных процессов, участвующих в карбонатообразовании в строго анаэробных условиях, предложена в 2002 г. [Леин и др., 2002]. Процесс определяется деятельностью различных микроорганизмов, продуцирующих промежуточные продукты микробного метаноокисления. В карбонатообразовании принимает участие бикарбонат морской и/или иловой воды в качестве

основного источника кислорода карбонатов. Третья модель действует при разгрузке низкотемпературных гидротермальных флюидов с повышенной концентрацией  $\text{H}_2$  – прекрасного субстрата для деятельности специфической группы сульфатредукторов, вызывающих подщелачивание растворов и формирование аутигенных карбонатных построек в местах их высачивания. Этими тремя моделями не исчерпывается все многообразие процессов аутигенного карбонатообразования в океане с участием микроорганизмов.

4. Среди аутигенных карбонатов преобладают Mg-кальцит (+протодоломит), кальцит и арагонит. Голоценовые (менее 10 тыс. лет) постройки на дне в местах высачивания метана представлены в основном мономинеральным арагонитом. Осадки, как правило, цементируются аутигенным Mg-кальцитом. Стяжения карбоната также состоят в основном из Mg-кальцита. В составе карбонатных построек и стяжений присутствуют стронций и барий.

5. Все аутигенные карбонаты обеднены тяжелым изотопом  $^{13}\text{C}$  и обогащены тяжелым изотопом  $^{18}\text{O}$ , что возможно только при биологическом фракционировании изотопов в процессе карбонатообразования.

6. Скорость образования аутигенных карбонатных построек в анаэробных условиях колеблется от 0.65 мм/год до первых мм в сутки, на границе аэробных и анаэробных условий – от 0.02 до 0.37 мм/год.

7. Возраст аутигенных карбонатных построек и стяжений, образованных за счет окисления миграционного термогенного метана, скорее всего объясняется событиями, связанными с последним гляциальным максимумом и образованием близповерхностных залежей и прослоев метановых газгидратов. На активных метановых сипах в кальдерах грязевых вулканов в океане может образоваться до 0.5 Тг  $\text{m}^3/\text{год}$  аутигенных карбонатов.

8. Образование аутигенных карбонатов происходит на глубинах от первых до нескольких тысяч метров, в различных климатических поясах – от заполярья до тропиков.

9. Аутигенное карбонатообразование – это микробиологически опосредованный геохимический процесс, вовлекающий в современный цикл углерода углеродные соединения, в том числе углеродные соединения древних осадочных толщ, а также абиогенный метан и  $\text{HCO}_3^-$  гидротермальных флюидов.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (проекты 03-05-64414 и НШ – 1940.2003.5) и ИНТАС (01-2280).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Беляев С.С., Финкельштейн З.И. Анаэробные газообразующие бактерии в грунтах Калифорнийского залива и прибрежных районов Тихого океана. М.: Наука, 1976. С. 75–82.
- Богданов Ю.А., Сагалевиц А.М., Вогт П.Р. и др. Грязевой вулкан Хаакон Мосби в Норвежском море: результаты комплексных исследований с глубоководных обитаемых аппаратов // Океанология. 1999. Т. 39. № 1. С. 412–419.
- Гальченко В.Ф. Метанотрофные бактерии. М.: ГЕОС, 2001. 500 с.
- Геохимия диагенеза осадков Тихого океана (трансокеанский профиль). М.: Наука, 1980. 287 с.
- Гинсбург Г.Д., Соловьев В.А. Субмаринные газгидраты. СПб: ВНИИОкеангеология, 1994. 199 с.
- Зоненшайн Л.П., Мурдмаа И.О., Баранов Б.В. и др. Подводный газовый источник в Охотском море к западу от о. Парамушир // Океанология. 1987. Т. 25. № 5. С. 795.
- Иванов М.В., Леин А.Ю. Распространение микроорганизмов и их роль в процессах диагенетического минералообразования // Геохимия диагенеза осадков Тихого океана (трансокеанский профиль). М.: Наука, 1980. С. 117–137.
- Иванов М.В., Поликарпов Г.Г., Леин А.Ю. и др. Биогеохимия цикла углерода в районе черноморских метановых сипов // Докл. АН СССР. 1991. Т. 320. № 5. С. 1235–1240.
- Казьмин В.Г., Марова Н.А., Алехина Г.Н., Тихонова Н.Ф. Неоген-четвертичная деформация океанской литосферы в районе хр. Горриндж // Океанология. 1990. № 12. С. 48–56.
- Леин А.Ю. Биогеохимия серы в осадочном цикле пород. Автореф. дисс. ... доктора геол.-мин. наук. М.: ГЕОХИ, 1983. С. 36.
- Леин А.Ю. О газовой выделении и природе карбонатных построек на дне Черного моря // Тез. докл. III-го Всесоюзного совещания по геохимии углерода. 9–11 декабря 1991 г. М., 1991. Т. 1. С. 146–147.
- Леин А.Ю. Изотопы серы и углерода на активных гидротермальных полях Срединно-Атлантического хребта // Геохимия. 2001. № 11. С. 1162–1173.
- Леин А.Ю., Логвиненко Н.В., Волков И.И. и др. Минеральный и изотопный состав диагенетических карбонатных минералов конкреций из восстановленных осадков Калифорнийского залива // Докл. АН СССР. 1975. Т. 224. № 2. С. 426–429.
- Леин А.Ю., Логвиненко Н.В., Сулержицкий Л.Д., Волков И.И. Об источнике углерода и возрасте диагенетических карбонатных конкреций Калифорнийского залива // Литология и полез. ископаемые. 1979. № 1. С. 23–35.
- Леин А.Ю., Иванов М.В., Беляев С.С. Биогеохимические процессы и минералообразование при анаэробном диагенезе океанических осадков // Морская геология, седиментология, осадочная петрография и геология океана. Л.: Недра, 1980. С. 83–87.
- Леин А.Ю., Вайнштейн М.Б., Шакола В.А., Романкевич Е.А. Скорость биогеохимических процессов в мелководных осадках Болгарского шельфа Черного моря // Геохимия. 1986. № 10. С. 1477–1486.
- Леин А.Ю., Гальченко В.Ф., Покровский Б.Г. Морские карбонатные конкреции как результат процесса микробного окисления газгидратного метана в Охотском море // Геохимия. 1989. № 10. С. 1396–1406.
- Леин А.Ю., Пименов Н.В., Русанов И.И. и др. Геохимические последствия микробиологических процессов на СЗ шельфе Черного моря // Геохимия. 1997. № 10. С. 985–1004.
- Леин А.Ю., Вогт П., Крейн К. и др. Геохимические особенности газоносных (CH<sub>4</sub>) отложений подводного грязевого вулкана в Норвежском море // Геохимия. 1998. № 3. С. 230–249.
- Леин А.Ю., Пименов Н.В., Саввичев А.С. и др. Метан как источник органического вещества и углекислоты карбонатов на холодном сипе в Норвежском море // Геохимия. 2000а. № 3. С. 268–281.
- Леин А.Ю., Горшков А.И., Пименов Н.В. и др. Аутигенные карбонаты на метановых сипах в Норвежском море: минералогия, геохимия, генезис // Литология и полез. ископаемые. 2000б. № 4. С. 339–354.
- Леин А.Ю., Гричук Д.В., Гурвич Е.Г., Богданов Ю.А. Новый тип гидротермальных растворов, обогащенный водородом и метаном, в рифтовой зоне Срединно-Атлантического хребта // Докл. РАН. 2000в. Т. 375. № 9. С. 1391–1394.
- Леин А.Ю., Пименов Н.В., Ульянова Н.В. Черноморские “кораллы” – продукт минерализации микробных матов // Природа. 2001. № 12. С. 48–54.
- Леин А.Ю., Богданов Ю.А., Сагалевиц А.М. и др. Белые столбы Покинутого города // Природа. 2002а. № 12. С. 40–46.
- Леин А.Ю., Иванов М.В., Пименов Н.В., Гулин М.Б. Геохимические особенности карбонатных построек, образующихся при микробном окислении метана в анаэробных условиях // Микробиология. 2002б. Т. 71. № 1. С. 89–102.
- Леин А.Ю., Ашадзе А.М., Горшков А.И. и др. О природе карбонатных образований залива Кадис // Геохимия. 2003. № 2. С. 195–209.
- Лисицын А.П. Процессы океанской седиментации. Литология и геохимия. М.: Наука, 1978. 392 с.
- Мониторинг метана в Охотском море / Под ред. Обжирова А.И., Салюка А.Н., Верещагиной О.Ф. Владивосток: Дальнаука, 2002. 248 с.
- Пименов Н.В., Русанов И.И., Поглазова М.Н. и др. Бактериальные обрастания на коралловидных постройках в местах выхода газовой выделений в Черном море // Микробиология. 1997. Т. 66. С. 421–428.
- Пименов Н.В., Саввичев А.С., Русанов И.И. и др. Микробиологические процессы цикла углерода и серы на холодных метановых сипах Северной Атлантики // Микробиология. 2000. Т. 69. № 6. С. 810–818.
- Поликарпов Г.Г., Егоров В.Н., Гулин С.Б. и др. Газовыделения со дна Черного моря – новый объект молисмологии // Молисмология Черного моря. Киев: Наукова думка, 1992. С. 5–10.
- Поликарпов Г.Г., Егоров В.Н., Нежданов А.И. и др. Явление активного газовой выделение из поднятий на свале глубин западной части Черного моря // Докл. АН УССР. 1989. Сер. Б. № 12. С. 13–16.
- Русанов И.И., Гальченко В.Ф., Пименов Н.В., Иванов М.В. Микробиологические процессы цикла угле-

- рода в районе черноморского метанового сипа // Микробиология. 1994. Т. 63. Вып. 5. С. 890–895.
- Страхов Н.М.* Известково-доломитовые фации современных и древних водоемов // Тр. ГИН АН СССР. 1951. Вып. 124. Серия геол. № 45. С. 211–218.
- Страхов Н.М.* Основы теории литогенеза. Т. 2. М.: Изд-во. АН СССР, 1962. 574 с.
- Турова Т.П., Колганова Т. П., Кузнецов К.Б., Пименов Н.В.* Филогенетическое разнообразие архейного компонента бактериальных обрастаний на кораллоподобных постройках в зонах выхода метана в Черном море // Микробиология. 2002. Т. 71. № 2. С. 230–236.
- Ульянова Н.В., Леин А.Ю., Миллер Ю.М.* Минералогическо-геохимические особенности карбонатных построек из районов газовыделений на дне Черного моря // Тез. докл. XI Международной школы по морской геологии. Т. 1. М., 1995. С. 160.
- Шишкина О.В., Павлова Г.А.* Об иловых водах Калифорнийского залива // Биогеохимия диагенеза осадков океана. М.: Наука, 1976. 280 с.
- Aloisi G., Pierre C., Rouchy J.-M. et al.* Methane related authigenic carbonates of eastern Mediterranean Sea mud volcanoes and their possible relation to gas hydrate destabilization // Earth and Planet. Science Letters. 2000. V. 184. P. 321–328.
- Barnes R.O., Goldhaber L.D.* Methane production and consumption in anoxic marine sediments // Geology. 1976. V. 4. P. 1977–1984.
- Brooks J.M., Kennicutt M.C., Fry R.R., McDonald T.J.* Thermogenic Gas Hydrates in the gulf of Mexico // Science. 1984. V. 225. P. 409–411.
- Dando P., Niven S.* Sulfate reduction rates in methane seepage area of the Black Sea // Megaseeb, Zentrum fur Meeres- und Klimaforschung der Universitat Hamburg, Hamburg, 1998. V. 14. P. 27–35.
- Fuex A.N.* The use of stable carbon isotopes in hydrocarbon exploration // J. Geochim. Explor. 1977. V. 7. P. 155–198.
- Hackworth M., Aharon P.* Authigenic carbonate precipitation driven by episodic gas hydrate sublimation: evidence from Gulf of Mexico // VI International Conference on Gas in Marine Sediments. St. Petersburg, 2000. P. 101–102.
- Hathaway J.C., Degens E.I.* Methane derived marine carbonate of pleistocene age // Science. 1968. V. 165. P. 690–692.
- Jorgensen B.B., Weber A., Zopfi J.* Sulfate reduction and anaerobic methane oxidation in Black Sea sediments // Deep-Sea Research. 2001. V.1 № 48. P. 2097–2120.
- Kelley D.S., Karson J.A., Blackman D.K. et al.* An off-axis hydrothermal vent field near the Mid-Atlantic Ridge at 30°N // Nature. 2001. V. 412. P. 145–148.
- Lein A.Yu.* Formation of carbonate and sulfide minerals during diagenesis of reduced sediments // Environmental biogeochemistry and geomicrobiology. Michigan, Ann Arbor Science. 1978. V. 1. P. 339–354.
- Lein A.Yu., Egorov A., Ginsburg G. et al.* Haakon Mosby mud volcano: chemical and isotope signature of hydrate, pore water and carbonate nodules // EOS. 1997. № 29. OS 41A–11.
- Lein A.Yu., Vogt P., Crane K. et al.* Chemical and isotopic evidences for the nature of the fluid in CH<sub>4</sub>-containing sediments of the Haakon Mosby Mud Volcano // Geo-Mar. Lett. 1999. V. 19. № 1/2. P. 76–86.
- Lein A.Yu., Pimenov N.V., Guillou C. et al.* Seasonal dynamics of the sulfate reduction rate on the North-Western Black sea shelf // Estuarine, coastal and shelf science. 2002. V. 54. P. 337–354.
- Michaelis W., Seifert R., Nauhaus K. et al.* Microbial Reefs in the Black Sea fueled by anaerobic oxidation of methane // Science. 2002. V. 297. P. 1013–1015.
- Milkov A.V., Sassen R.* Economic geology of offshore gas hydrate accumulations and providers // Mar. Petrol. Geol. 2002. V. 19. P. 1–11.
- Nissenbaum A.* Methane derived organic matter and carbonates // Org. Geochem. 1984. V. 5. № 4. P. 187–192.
- 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. 1992. № 7. P. 361–375.
- Peckman J., Reimer A., Luth U. et al.* Methane-derived carbonates and autigenic pyrite from the north-western Black Sea // Marine Geology. 2001. V. 177. P. 129–150.
- Pimenov N.V., Rusanov I.I., Poglazova M.N. et al.* Bacterial Mats on coral-shaped carbonate structures in methane seep areas of the Black Sea // Megaseeb, Zentrum fur Meeres- und Klimaforschung der Universitat Hamburg, Hamburg, 1998. V. 14. P. 37–50.
- Pimenov N., Savvichev A., Rusanov I., Lein A. et al.* Microbial processes of carbon cycle as the base of food chain of Haakon Mosby Mud Volcano benthic community // Geo-Mar. Lett. 1999. V. 19. P. 89–96.
- Reeburgh W.S.* Methane consumption in Cariaco trench waters and sediments // Earth Planet Sci. Lett. 1976. V. 28. P. 337–344.
- Reeburgh W.S., Heggie D.T.* Microbial methane consumption reactions and their effect on methane distributions in freshwater and marine environments // Limnol. oceanogr. 1977. V. 22. P. 1–9.
- Reeburgh W.S., Alperin M.J.* Studies on anaerobic methane oxidation // Mitt. Geol.-Paleontol. Inst. Univ. Hamburg. 1988. V. 66. P. 367–375.
- Schoell M.* Multiple origins of the methane in the earth // Chem. Geol. 1988. V. 71. P. 183–198.
- Sibuet M., Olu K.* Biogeography, biodiversity and fluid dependence of deep-sea cold seep communities at active and passive margins // Deep-Sea Research. 1998. V. I. № 45. P. 517–567.
- Stadnitskaia A., Ivanov M., Weering T.C.E. et al.* Molecular and isotopic characterization of hydrocarbon gas and organic matter from mud volcano of the Gulf of Cadiz, NE Atlantic // Geol. processes on Deep-Water European Margins, 10-th Anniversary Training through Research Post-cruise meeting. Moscow, 2001. P. 90–91.
- Suess E., Carson B., Ritger S.D. et al.* Biological communities at vent sites along the subduction zone off Oregon // Bulletin of the biological Society of Washington. 1985. V. 6. P. 475–484.
- Suess E., Bohrmann G., Von Huene R. et al.* Fluid venting in the Aleutian subduction zone // Journal of Geophysical Research. 1998. V. 103. P. 2597–2614.
- Thiel V., Peckmann J., Richnov H.H. et al.* Molecular signals for anaerobic methane oxidation in Black Sea seep carbonates and a microbial mat // Marine chemistry. 2001. V. 73. P. 97–112.
- Valentine D.L., Reeburgh W.S.* New perspectives on anaerobic methane oxidation // Envir. microbiol. 2000. V. 2. P. 477–484.



*Vermeesch P., Geet M., Henriot J.P. et al.* Petrography and stable isotope geochemistry from a recently sampled carbonate crust from the Gulf of Cadiz // VI International Conference on Gas in Marine Sediments. St. Peterburg. 2000. P. 101–102.

*Von Rad U., Rosch H., Berner H. et al.* Authigenic carbonates derived from oxidized methane vented from the Makran

accretionary prism of Pakistan // *Mar. Geol.* 1996. № 136. P. 55–77.

*Zehnder A.J.B., Brock T.D.* Methane formation and methane oxidation by methanogenic bacteria // *J. Bacteriol.* 1979. V. 137. P. 420–432.

*Zehnder A.J.B., Brock T.D.* Anaerobic methane oxidation: occurrence and ecology // *Appl. Environm. Microbiol.* 1980. V. 39. P. 194–204.