

УДК 549.74(26)

*Е. А. Логвина, Т. В. Матвеева***СРАВНЕНИЕ ИЗОТОПНОГО СОСТАВА АУТИГЕННЫХ КАРБОНАТОВ
ИЗ РАЗЛИЧНЫХ РАЙОНОВ МИРОВОГО ОКЕАНА**

Одним из интереснейших признаков очагов разгрузки флюидов, являются аутигенные карбонаты, образующиеся в результате анаэробного окисления метана, и называются «methane-derived carbonates» [1]. В настоящее время проявления аутигенной минерализации известны практически во всех районах связанных с фокусированной разгрузкой фильтрационных потоков флюидов. Миграция флюидов к поверхности происходит через такие структуры, как грязевые вулканы, диапиры, газовые воронки и другие локальные очаги разгрузки газа и воды.

Материалы для изотопных исследований были получены в ходе нескольких научно-исследовательских экспедиций. В сороковом рейсе НИС «Мстислав Келдыш» проводились работы в акватории Норвежского моря, где был собран материал по аутигенным карбонатам из отложений грязевого вулкана Хаакон Мосби и в районе оползня Стоппега [2]. В северо-восточной части Атлантического океана (Кадисский залив) в ходе двух рейсов по программе «Обучение через исследование» (Training Through Research — TTR) на борту НИС «Профессор Логачев» (2001 и 2004 годы) проводились комплексные геолого-геофизические исследования. Образцы карбонатных корок и конкреций при участии автора отбирались из отложений грязевых вулканов Мекнес и Кидд, образцы древних карбонатных труб были подняты в результате драгирования в прибрежье Марокко. В 2001 г. на НИС «Профессор Логачев» (TTR11) в районе прогиба Сорокина в акватории Черного моря образцы карбонатных конкреций были отобраны из отложений двух грязевых вулканов. В 56 рейсе НИС «Профессор Водяницкий», драгированием в районе распространения очагов разгрузки газа в северо-западной части черноморской акватории были подняты фрагменты «кораллоподобной» постройки с глубины 1555 м.

Изотопный анализ углерода и кислорода карбонатов осуществлялся в лаборатории изотопной геологии флюидов СПбГУ на модернизированном двухколлекторном масс-спектрометре MS-20. Разложение карбонатов производилось на отдельной установке с помощью ортофосфорной кислоты. Все значения изотопных отношений $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ и $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$, представлены в виде их смещений ($\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$) относительно стандарта PDB. Ошибка измерений в отдельных образцах (1σ) в 80 % случаев находилась в пределах 0,1–0,2 ‰ для углерода и 0,1–0,3 ‰ для кислорода. Все полученные данные представлены на графике (рис. 1) зависимости изотопных смещений углерода и кислорода. Анализируя полученные результаты можно выделить три отдельные «области» различных условий формирования аутигенных карбонатов.

Данные, попадающие в первую область значений, получены при изучении образцов, отобранных из отложений очагов разгрузки флюидов в Черном море [3, 4]. Значения

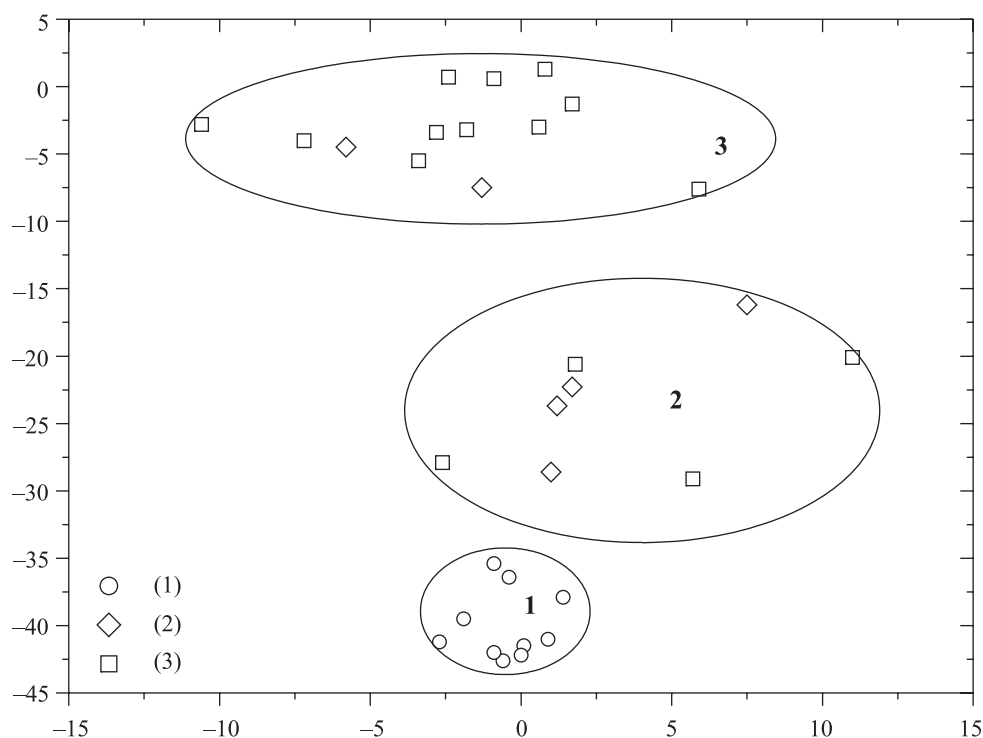


Рис. 1. Изотопный состав $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ карбонатов из отложений очагов разгрузки флюидов.
(1) — Черное море; (2) — Норвежское море; (3) — СВ часть Атлантического океана

$\delta^{18}\text{O}$ изменяются во всех образцах в пределах от $-2,7\text{‰}$ до $1,4\text{‰}$ и составляет в среднем 1‰ , что практически не отличает их от значений нормальных морских карбонатов ($\sim 0\text{‰}$), в которых источником кислорода является морская вода. Изотопный состав $\delta^{13}\text{C}$ варьирует в пределах от $-35,4$ до $-42,6\text{‰}$ для образцов из карбонатной «кораллоподобной» постройки, и от $-36,4$ до $-42,2\text{‰}$ для образцов карбонатных конкреций из отложений грязевых вулканов. Эти значения сильно отличаются от характерных для обычных морских карбонатов величина $\delta^{13}\text{C}$, в которых, близка к 0‰ . Можно полагать, что формирование рассматриваемых карбонатов было обусловлено изотопно-легким по углероду углекислым газом, образовавшимся при окислении разгружающегося метана катагенетического происхождения.

Вторая область включает ряд точек изотопных значений углерода и кислорода карбонатов из отложений грязевого вулкана Хаакон Мосби, Норвежское море. Изотопно-легкий углерод ($\delta^{13}\text{C}$ до $-28,6\text{‰}$) образовывался при окислении катагенетического метана, который и является главным источником углерода. Изотопный состав $\delta^{18}\text{O}$ до $7,5\text{‰}$ сформировался, по всей вероятности, в результате разгрузки изотопно-тяжелой по кислороду воды. Тем же условиям формирования отвечают некоторые образцы карбонатов из отложений грязевых вулканов Мекнес и Кидд и фрагменты карбонатных труб, отобранные в Кадисском заливе [5].

В третью область попадают значения, наиболее приближенные к нормальным морским карбонатам по всем параметрам. Это данные измерений карбонатов отобранные

из отложений очагов разгрузки флюидов северо-восточной части Атлантического океана, и два значения карбонатов из района оползня Сторрега в Норвежском море.

Анализируя представленный график (см. рис. 1), можно отметить, что большинство значений по изотопному составу кислорода, в среднем -1 ‰ , мало отличаются от свойственного обычным карбонатам, имеющим значения $\delta^{18}\text{O}$ близкие к нулю. Данные по углероду изменяются в очень широком диапазоне от $1,3$ до $-42,6\text{ ‰}$. Карбонатные образования, отобранные в акватории Черного моря, выделяются в небольшую обособленную область в нижней части графика, из чего следует, что формирование рассматриваемых карбонатов было обусловлено необычно изотопно-легким углекислым газом, образовавшимся при окислении биохимического метана [3]. Другие поля, в которых находятся точки со значениями из двух других районов, имеют иную природу формирования аутигенных карбонатов. Анализируя данные по карбонатным трубам, отобранным вблизи пролива Гибралтар (СВ Атлантика), можно отметить, что во время образования карбонатов шла разгрузка изотопно-тяжелой по кислороду воды, что подтверждают данные по изотопному составу кислорода, а относительно изотопно-легкий углерод свидетельствует о разгрузке метана смешанного типа (биогенного и катагенетического) в данном районе, что подтверждено данными изотопного состава газа в этом районе.

Формирование древних карбонатных труб вблизи пролива Гибралтар (СВ Атлантика) и карбонатных конкреций в отложениях грязевых вулканов Мекнес и Кидд, по всей вероятности, было обусловлено разгрузкой воды, обогащенной тяжелым изотопом кислорода, и метана, обогащенного тяжелым изотопом углерода. Предыдущие исследования показали отличный от полученного нами состав флюидов [4, 6], что позволяет предполагать разнообразие источников разгружающихся флюидов в этом районе.

В районе оползня Сторрега в Норвежском море, значения изотопов кислорода и углерода наиболее приближенные к нормальным морским карбонатам. Данные по изотопным соотношениям кислорода и углерода карбонатов из отложений грязевого вулкана Хаакон Мосби показывают что, кислород по изотопному составу близок к нормальным морским карбонатам, а облегченный углерод обязан окислению метана.

Таким образом, изотопно-легкие карбонаты — производные метана имеют массовое распространение в очагах современной подводной разгрузки флюидов. Изотопные значения углерода и кислорода такого рода аутигенных карбонатов варьируют в широких пределах, что позволяет проанализировать возможные их источники, а соответственно определить состав разгружающегося флюида (современного или древнего). Существуют данные о многочисленных очагах разгрузки флюидов, где в аутигенные карбонатообразования встречаются в ассоциации с газовыми гидратами. Характер карбонатных выделений разнообразен и их изучение представляется необходимым для лучшего понимания процессов формирования аутигенных минералов и сопутствующих им скоплений газовых гидратов.

Автор выражает глубокую признательность за предоставленные материалы для исследований участникам рейсов по проекту «Плавучий Университет» Московского Государственного Университета, сотрудникам отдела радиационной и химической биологии Института Биологии Южных морей и сотрудникам лаборатории изотопной геохимии флюидов СПбГУ. Автор выражает особую благодарность безвременно ушедшим научным руководителям В. А. Соловьеву и Л. Л. Мазуренко, за помощь в организации и проведении исследований.

Литература

1. *Ritger S., Carson B., Suess E.* Methane-derived authigenic carbonates formed by subduction-induced pore-water expulsion along Oregon/Washington // *Geological Society of America Bulletin* 98. 1987.
2. *Леин А. Ю., Горишков А. И., Пименов Н. В. и др.* Аутигенные карбонаты на метановых сипах в Норвежском море: минералогия, геохимия, генезис // *Литология и полезные ископаемые*, № 4. 2000.
3. *Логвина Е. А., Егоров В. Н., Иванов М. К.* Карбонатообразование в черноморских очагах разгрузки газа / А. Н. Дмитриевский, А. Э. Конторович (отв. ред.) // Тезисы докладов конференции «Генезис нефти и газа», Москва, 2003.
4. *Прасолов Э. М., Лохов К., Прилепский Э. Б. и др.* Скопления газовых гидратов в очагах разгрузки флюидов как объекты исследований и освоения // XVII Симпозиум по геохимии изотопов имени академика А. П. Виноградова, Москва, 2004.
5. *Ivanov M. K., Kenyon N., Nielsen T. et al.* Goals and principal results of the TTR-9 cruise // *Final Proc. Int. Conf. Geological Processes on European Continental Margins*, Granada, Spain. UNESCO IOC Workshop Report. 2000. 168.
6. *Mazurenko L. L., Soloviev V. A.* On the composition of gas hydrate-forming mud volcano fluids // *Abstracts of the International Conference Terra Nostra. Climate Drivers of the North*, 8–11 May, Kiel, 2002.