

СОДЕРЖАНИЕ

Номер 4, 2021

Геохимический цикл бария в океане <i>А. Ю. Леин, М. Д. Кравчишина</i>	293
Долгоживущий центр газово-флюидных эманаций на западном склоне Курильской котловины (Охотское море) <i>А. Н. Деркачев, Н. А. Николаева, И. Б. Цой, Б. В. Баранов, Н. Н. Баринов, А. В. Можеровский, А. А. Крылов, А. Б. Кузнецов, Н. Minami, A. Nachikubo</i>	311
Геологические условия формирования и разрушения газогидратов в Охотском море: аспекты тектоники и генезиса <i>А. И. Обжиров, Н. Л. Соколова, Ю. А. Телегин</i>	338
Литологические, биологические и тектонические факторы, определяющие строение рифовых резервуаров нефти и газа <i>В. Г. Кузнецов, Л. М. Журавлева</i>	349
Поверхностные образования на корях выветривания карбонатитов (к проблеме генезиса уникальных редкометалльных руд месторождения Томтор, Россия) <i>А. В. Лапин, И. М. Куликова, О. А. Набелкин</i>	364
Правила для авторов	385

ГЕОХИМИЧЕСКИЙ ЦИКЛ БАРИЯ В ОКЕАНЕ

© 2021 г. А. Ю. Леин^{а, *}, М. Д. Кравчишина^{а, **}

^аИнститут океанологии им. П.П. Ширшова РАН,
Нахимовский просп., 36, Москва, 117997 Россия

*e-mail: lein@ocean.ru

**e-mail: kravchishina@ocean.ru

Поступила в редакцию 03.11.2020 г.

После доработки 01.12.2020 г.

Принята к публикации 17.02.2021 г.

В статье рассматривается модель геохимического цикла бария в океане, основанная на некоторых собственных данных и материалах литературного обзора. Ион бария реагирует с сульфат-ионом различных флюидов (поровых вод, газово-жидких и метансодержащих холодных растворов, гидротермальных сульфат-сульфидных растворов рифтовых зон) с образованием диагенетического (аутигенного) труднорастворимого барита. Барий можно использовать как маркер уровня первичной продукции в современном и древнем океане. Анализ газово-жидких включений в баритах позволяет определять соленость и температуру первичных растворов, то есть восстанавливать физико-химические условия минералообразования. Основная цель данной работы – кратко рассмотреть океанский цикл бария и подчеркнуть его важность для дальнейших исследований генезиса барита в океане.

Ключевые слова: барий, барит, океан, диагенез, седиментация, метановые сипы, гидротермы.

DOI: 10.31857/S0024497X21040054

Необходимость изучения цикла бария возникла, во-первых, в связи с продолжением нашего исследования гидротермальных полей Срединно-Атлантического хребта (хребет Мона 71°–73° с.ш.), где были обнаружены баритовые зерна и кристаллы в осадках и в плюме в водной толще, а также крупные баритовые постройки [Eickmann et al., 2014; Steen et al., 2016; Кравчишина и др., 2019б; Клювиткин и др., 2020].

Кроме того, нам представляется, что научное сообщество недооценивает более высокий, по сравнению с речным стоком, вклад вулканогенного и гидротермального материала в отложения пелагиали [Страхов, 1975; Baker et al., 2004; Леин, Лисицын, 2020].

Один из острых дискуссионных вопросов геохимии океана – участие микроорганизмов в образовании соединений бария в водной толще океана и в плюмах над гидротермальными полями [Griffith, Paytan, 2012; Steen et al., 2016]. Во взвеси водной толщи морей и океанов обнаружены микросреды с активно протекающими микробными процессами циклов серы, углерода и метана [Dehairs et al., 1980; The Global ..., 1983; Bishop, 1988; Evolution ..., 1989]. Не исключен сходный механизм образования микросред с восстановительными процессами, с участием микроорганизмов и органического вещества (ОВ), при осаждении

BaSO₄ (кристаллов барита микронных размеров) в водной толще и в осадках, чему способствует высокая устойчивость барита в различных окислительно-восстановительных обстановках [Chow, Goldberg, 1960].

В настоящее время стали доступными для исследований “баритовые столбы”, образующиеся при разгрузке метансодержащих холодных сипов. При их образовании источником серы в сульфате бария служит, так же как и в гидротермальных растворах, сульфат-ион морской воды, но барий заимствуется из осадочных отложений при температуре и давлении, достаточных для образования углеводородов, которые, помимо метана и барита, также содержатся в разрезах этих отложений.

Таким образом, барит может служить индикатором различных морских обстановок.

Цель наших сегодняшних и будущих работ – создание количественной модели геохимического цикла бария в океане. Задачей настоящей статьи является рассмотрение проблем, связанных с разным содержанием бария и его потоками в океане.

В работе использовались образцы донных отложений и пробы растворов из коллекции Института океанологии РАН, Института минералогии

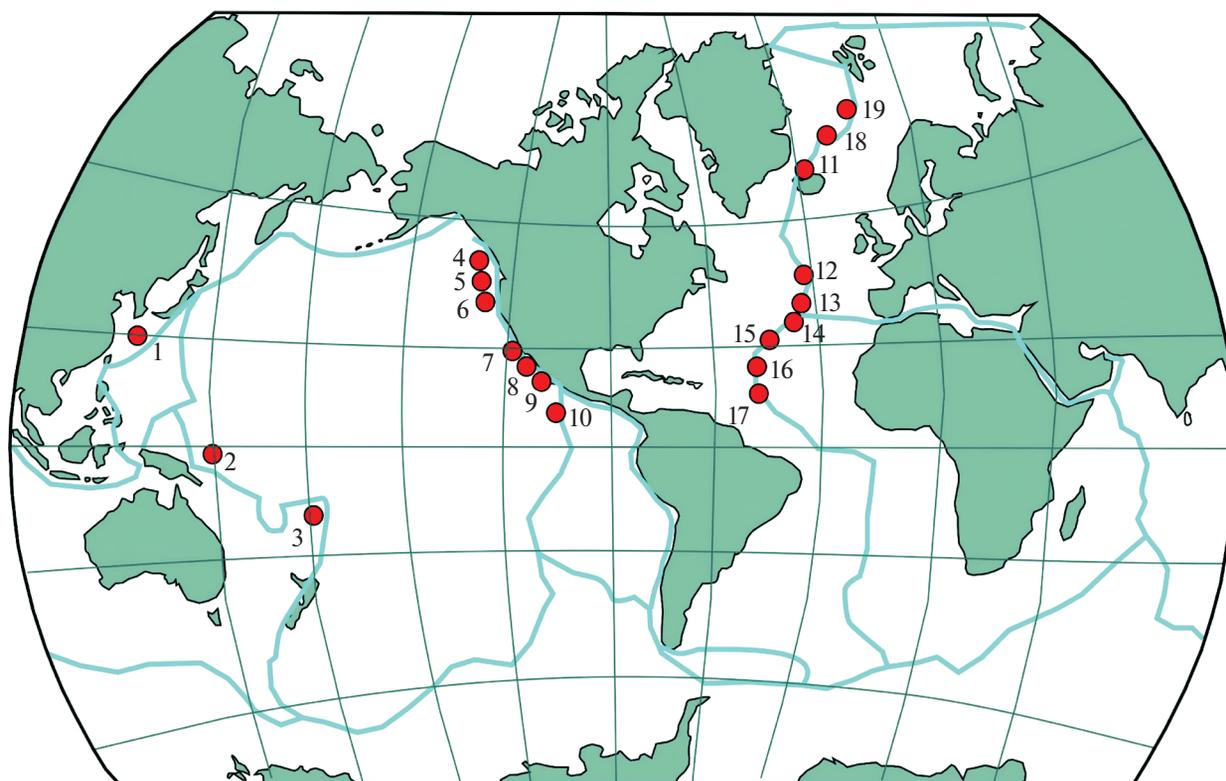


Рис. 1. Точки опробования бария в океане, по [Леин, Лисицын, 2020], с добавлениями.

1 – Окинава; 2 – гидротермальное поле Манус; 3 – гидротермальное поле Лау; 4 – хребет Эксплорер; 5 – хребет Хуан де Фука; 6 – хребет Горда; 7 – впадина Гуаймас; 8 – гидротермальное поле 21° ВТП; 9 – гидротермальное поле 13° ВТП; 10 – гидротермальное поле 9° ВТП; 11 – хребет Колбейнсей; 12–19 – гидротермальные поля САХ: 12 – Лаки Страйк, 13 – Менез Гвен, 14 – Рейнбоу, 15 – Брокен Спур, 16 – ТАГ, 17 – Снейк Пит, 18 – вулканическое поле Ян-Майен, 19 – Локи Каствл, хребет Мона.

УрО РАН и литературные данные. Коллекция ИО РАН (рис. 1) собрана при участии авторов статьи в девяти рейсах ИО РАН на НИС “Академик Мстислав Келдыш” с ПОА “Пайсис-VII” и “Пайсис-XI” (1986–1988 гг.) и ГОА “Мир-1” и “Мир-2” (1988–2005 гг.) на борту, а также в двух рейсах того же судна (2017 и 2019 гг.), но уже без обитаемых аппаратов на борту [Леин и др., 2016; Лисицын, Леин, 2018; Кравчишина и др., 2019а, б; Ключиткин и др., 2020; Леин, Лисицын, 2020].

ГЛАВНОЕ О БАРИИ

Барий имеет 56-й номер в Периодической системе Д.И. Менделеева, атомный вес 137.3 и два изотопа – ^{138}Ba и ^{134}Ba . Исследования изотопов бария и их распределения в природных объектах начались в 2000-х гг. В экспериментах по осаждению минералов выявлено значительное фракционирование изотопов бария в карбонатных минералах, магматических породах, морской воде и морских донных осадках [Böttcher et al., 2012; Miyazaki et al., 2014; Horner et al., 2015; Hsieh, Henderson, 2017; Bridgestock et al., 2018].

В водной толще Ва может присутствовать в двух формах: растворенной и взвешенной [Chow, Goldberg, 1960]. В речных водах он переносится в основном в составе взвешенного вещества. В устьевых областях рек (в зоне маргинального фильтра) барий проявляет тенденцию к десорбции из частиц взвеси [Coffey et al., 1997]. Это происходит в результате обмена иона бария (Ba^{2+}), связанного с взвесью, на другие ионы, находящиеся в высоких концентрациях в морской воде, что приводит к постепенному высвобождению бария из взвеси в водную толщу. Минувя область континентального стока, барий достигает морской среды, где вступает в реакции с другими химическими соединениями воды в геохимических и биогеохимических процессах [Dymond et al., 1992].

Ион бария (Ba^{2+}), содержащийся в различных флюидах (холодных метановых сипах и гидротермальных растворах на дне), может реагировать с сульфат-ионом океанской воды, образуя трудно-растворимый сульфат бария – барит (BaSO_4) [Monnin et al., 1999]. Кроме того, барит – один из немногих аутигенных минералов, образующихся в водной толще океана [Griffith, Paytan, 2012]. Ба-

рит может, во-первых, осаждаться в микросредах частиц взвеси вследствие высвобождения SO_4^{2-} при разложении ОВ микроорганизмами [Paytan, Griffith, 2007]. Это наиболее распространенный процесс образования барита в морской среде. Во-вторых, Ba^{2+} и SO_4^{2-} реагируют вследствие растворения целестина (SrSO_4) организмов, обогащенных Ва, таких как акантарии [Fisher et al., 1991]. В-третьих, высказывались предположения о том, что некоторые простейшие и водоросли способны к внутриклеточному осаждению барита [Stecher, Kogut, 1999]. Однако активное биологическое осаждение барита, очевидно, лишь незначительная часть в общем балансе морского барита [Paytan, Griffith, 2007].

Считается, что морской биогеохимический цикл бария контролируется осаждением частиц барита [Dehairs et al., 1980, 1990, 1991]. Регенерация растворенного бария в глубинных слоях океана, очевидно, связана с растворением барита в недонасыщенной барием морской воде.

В работе Т.Дж. Хорнера с соавторами [Horner et al., 2015] показано, что процессы окисления органического углерода, цикл бария и фракционирование изотопов бария в морской воде тесно взаимосвязаны. Кроме того, концентрации растворенных форм бария и кремния в морской воде имеют сильную линейную зависимость и поддерживаются глобальной циркуляцией в океане. Причины такой тесной корреляции еще недостаточно изучены, однако барий часто демонстрирует схожее с биогенными элементами распределение в водной толще [Chow, Goldberg, 1960; Dehairs et al., 1991]. В отличие от кремния, барий не является элементом минерального питания фитопланктона, а его концентрация в морской воде примерно в 1000 раз ниже [Chan et al., 1977]. Все растворимые соединения бария – хлорит, хлорат, перхлорат, нитрат, нитрит, фторит, йодид, бромид и сульфид – высокотоксичные.

Верхняя континентальная кора содержит в среднем 628 г/т Ва [Rudnick, Gao, 2014]. Кларковое содержание бария в морской воде составляет 2×10^{-6} мас. %, а в океанской – 5×10^{-6} мас. %, при среднем его содержании в земной коре – 0.047 мас. % (табл. 1). Время пребывания Ba^{2+} в океанской воде составляет 8.4×10^4 лет [Алексеевко, 2000]. В поверхностных водах Ba^{2+} мигрирует в виде легкорастворимого соединения BaCl_2 . В океанской воде ионы бария находятся в ассоциации с ионами К и Са. Концентрация растворенного бария в открытом океане изменяется от 20 нМ в поверхностных водах до 150 нМ – в глубинных, но редко опускается ниже 40 нМ [Horner et al., 2015]. В приповерхностных слоях Мирового океана концентрация растворенного бария относительно постоянная (35–45 нМ) за исключением

Таблица 1. Средние величины содержания Ва (мас. %) в породах земной коры ([Goldshmidt, 1933], цитирование по [Алексеевко, 2000])

Ультраосновные	Основные	Карбонатные	Глины
4×10^{-5}	3.3×10^2	1.9×10^2	2.3×10^1

Примечание. Талассофильность Ва (отношение величин кларкового содержания Ва в земной и океанской коре) составляет 3×10^{-5} мас. %.

районов, подверженных влиянию рек или мощных апвеллингов [Hsieh, Henderson, 2017]. Относительно равномерное распределение бария в морской воде верхней части океана свидетельствует о том, что его извлечение происходит значительно медленнее по сравнению с его поступлением и смешиванием. Следовательно, соотношение изотопов бария в приповерхностных слоях океана регулируется общим балансом этого элемента в масштабах всего бассейна, а не региональными или краткосрочными процессами [Hsieh, Henderson, 2017].

Барий в водной толще и в осадках в основном относится к литогенным компонентам. Но в конце 1990-х гг. и в наши дни получены доказательства образования его соединений в не насыщенной барием водной толще в восстановительных микросредах с высоким содержанием разлагающегося ОВ и активными микробными процессами [Bishop, 1988; Dehairs et al., 1980, 1990; Griffith, Paytan, 2012]. Установлены важные связи между реминерализацией $\text{C}_{\text{орг}}$, осаждением барита и фракционированием изотопов бария в морской воде. Изменение изотопного состава бария в водной толще связано, прежде всего, с круговоротом частиц барита, а не круговоротом $\text{C}_{\text{орг}}$, хотя образование барита само по себе опосредовано микробной активностью, связанной с реминерализацией ОВ [Horner et al., 2015].

Таким образом, в общем пуле бария выделяются литогенный и биогенный (или избыточный – рассматривается как доля Ва, которая не поступает с терригенным стоком). Биогенный барий донных осадков рассчитывается по отношению к другим элементам, которые находятся только в литогенной фазе (Al, Ti и др.). Чаще всего в качестве литогенного элемента используют Al, рассчитывая избыточный Ва согласно формуле [Dymond et al., 1992]:

$$\text{Ba}_{\text{избыточный}} = \text{Ba}_{\text{общ}} - (\text{Al}_{\text{общ}} (\text{Ba}/\text{Al})_{\text{литогенный}}).$$

Весовое отношение Ва к Al (Ba/Al)_{литогенный} в верхней континентальной коре колеблется от 0.0040 до 0.0075 [Dymond et al., 1992; Gingele, Dahmke, 1994; Hayes et al., 2021]. Показано, что в пелагиали Атлантического океана образуется 0.5–1.0 мг/см² биогенного бария (избыточного)

Ва, ассоциированного с ОВ) в 1000 лет [Hayes et al., 2021]. На шельфе (глубина <200 м) преобладает литогенный барий. Вариабельность изотопного состава Ва в осадках в основном отражает изменения относительного вклада литогенных и биогенных источников Ва, при этом изотопный состав биогенного Ва ($\delta^{138/134}\text{Ba}$) в отложениях открытого океана составляет примерно +0.1‰ [Bridgestock et al., 2018].

Поскольку вертикальные потоки взвешенных форм бария и $C_{\text{орг}}$ тесно связаны в водной толще, предполагается, что по распределению биогенного (или избыточного) бария в осадках можно судить о первичной продукции океана в прошлые геологические эпохи [Dymond et al., 1992; Paytan et al., 1996; Paytan, Griffith, 2007; Bridgestock et al., 2018; Hayes et al., 2021]. Например, избыточный Ва является подходящим показателем продуктивности в Южном океане, поскольку его концентрация в значительной степени отражает распределение продукции биогенного кремнезема [Nürnberg et al., 1997]. Сохранность барита в отложениях, в которых не происходит сульфат-редукция, высока по сравнению с другими маркерами палеопродуктивности. Поэтому скорость накопления морского барита является одним из наиболее перспективных маркеров для оценки экспорта углерода и реконструкции биогеохимических процессов в океане. Однако применение бария в качестве показателя (проху) палеопродуктивности ограничено вследствие существующей неопределенности в отношении сохранности BaSO_4 и темпов накопления донных отложений [Bridgestock et al., 2018; Hayes et al., 2021]. Поскольку барит составляет лишь очень небольшую часть общего осадка (<1%), точный расчет темпов накопления барита требует корректной оценки скорости накопления массы валового осадка. Более того, степень сохранности барита зависит от степени насыщения морской и иловой воды по отношению к бариту и скорости седиментации, которые еще недостаточно исследованы [Paytan, Griffith, 2007].

Стоит напомнить, что по расчетам В.М. Гольдшмидта [1933], на 1 кг океанской воды приходится 600 г выветрившихся магматических пород за всю геологическую историю Земли. Среди химических элементов, содержащихся в породах и осадках дна океана, абсолютный разброс (>1000 г/т) величин содержания у Ва самый высокий (5750 г/т), даже при сравнении с близкими по талассофильности элементами: Sr (2000 г/т), Th (1750 г/т) и U (1300 г/т).

Ионы бария Ba^{2+} содержатся в малых количествах практически во всех организмах, причем в различных тканях может быть неодинаковое их содержание. Например, в золе одного и того же растения, полученной из зерна, стебля и корней

содержалось бария соответственно 320, 780 и 420 г/т. В человеческом организме содержание Ba^{2+} в среднем 9.2 г/т [Алексеенко, 2000].

КРАТКАЯ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА БАРИТА

Барит – минерал из класса природных сульфатов, часто содержит примесь Sr и кристаллизуется в ромбической сингонии. Кристаллы барита таблитчатые или призматические, хорошо образованные, размером от 1 мм до нескольких десятков сантиметров, нередко образуют сростки (розы, друзы, шетки и др.) декоративного облика (рис. 2). Встречается также барит в виде плотных пластинчатых и зернистых масс, зональных конкреций. Кристаллы обладают стекляннным до смолистого блеском, твердость по шкале Мооса – 3–3.5; плотность – 4500 кг/м³. В состав барита часто входят редкоземельные элементы. В малых количествах барит присутствует в различных природных обстановках [Локшин, Воскобойников, 1996].

Встречается барит в океане, главным образом, в низко- и среднетемпературных гидротермальных образованиях, в конкрециях и металлоносных осадках (табл. 2). Различные способы образования барита в морской среде находят отражение в различных размерах кристаллов и морфологии минерала [Paytan et al., 2002].

Считается, что для барита характерна малая дальность миграции. Скорость растворения барита в морской воде зависит от размерности минеральных частиц, но в целом она значительно более низкая, чем, например, растворимость карбонатов. Растворимость частиц диаметром 0.1–0.5 мкм выше на 80% [Перельман, 1989]. Водная толща является недонасыщенной по отношению к бариту. Известны образования барита по остаткам морских организмов (раковины, корненожки, кораллы и др.). Рассеянный аутигенный барит в осадках образует микроразмерные кристаллы размером 0.01–0.05 мм и кристаллические агрегаты размером от 0.5 до 5 мм. В расчете на бескарбонатное вещество содержание барита достигает более 2 мас. % в районах океана, сочетающих в себе высокую биологическую продуктивность, гидротермальную активность и при этом медленную скорость оседания частиц (менее 1 см в год) [Гурвич, 1998], что наблюдается, например, на гидротермальных полях хребта Мона [Кравчишина и др., 2019б].

ГЕНЕТИЧЕСКИЕ ТИПЫ БАРИТОВ В ОКЕАНЕ

В океане можно выделить два основных генетических типа барита: I – седиментационный, II – диагенетический.

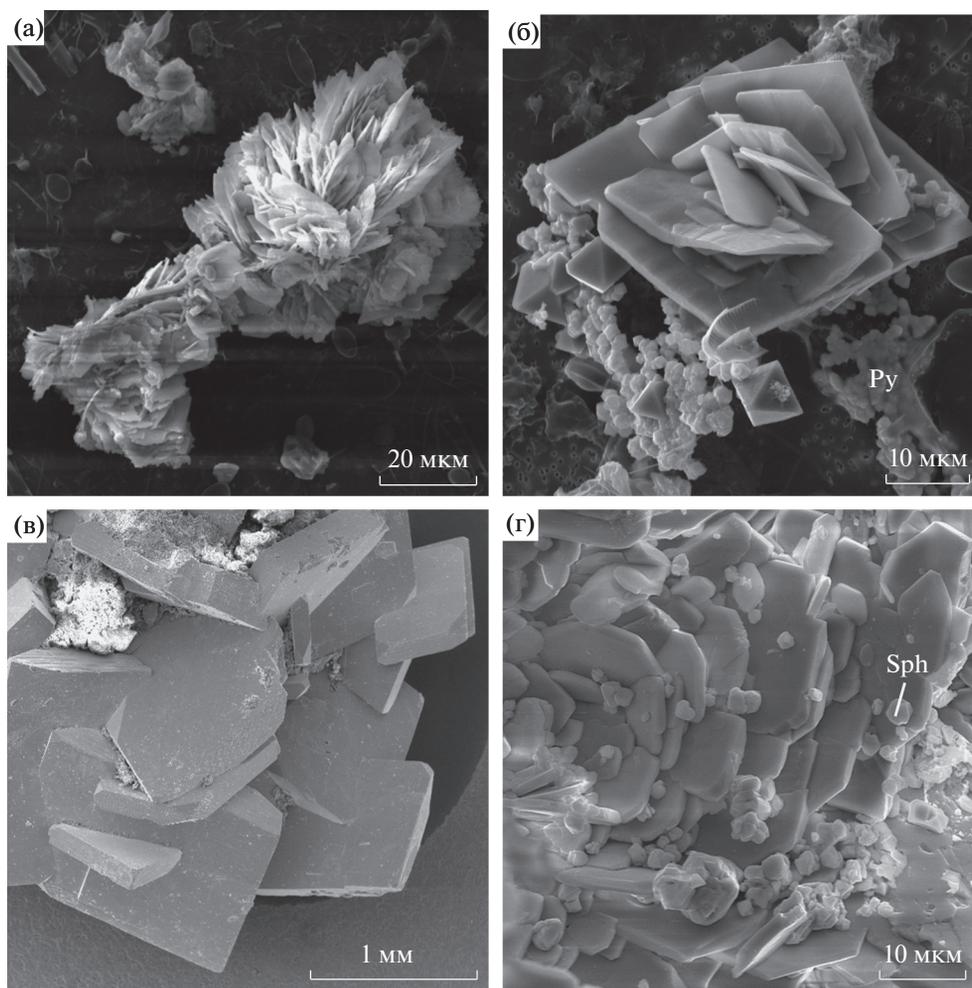


Рис. 2. Микрофотографии кристаллических форм барита в осадочном веществе плюма (а, б) и донных осадках (в, г) гидротермальных полей южной части хребта Мона, по [Кравчишина и др., 2019; Ключиткин и др., 2021]; а – в осадочном веществе поля Троллвегген, б – в осадочном веществе поля Сориа Мориа, в, г – в составе среднетемпературной минеральной (барит-халькопирит-сфалерит-пиритовой) ассоциации донных осадков поля Троллвегген.

Седиментационный барит I типа

Барит – один из немногочисленных минералов, который образуется во взвеси и накапливается в осадках. Вопрос об источниках Ba^{2+} и

$QUOTESO_4^{2-}$ в барите решается с помощью анализа изотопного состава серы сульфат-иона и определения величины отношения $^{87}Sr/^{86}Sr$. Кроме того, источник Ba^{2+} часто устанавливается

Таблица 2. Содержание Ba (г/т) в осадках пелагиали Северо-Восточной Пацифики (СВП) и железо-марганцевых корках за пределами кальдеры г. Осевой (хребет Хуан де Фука), по данным авторов и литературы [Бутузова, Лисицына, 1979; Feely et al., 1990]

г. Осевая, образцы Fe–Mn корок	Ba*, г/т	СВП, станции ТБД	Горизонт, см	Ba**, г/т	СВП, станции ТБД	Горизонт, см	Ba***, г/т
1	1.014	655	0–5	0.73	670–674	0–30	0.68–116
2	6.431	674	5–10	0.58	612	0–30	4.6
3	214	670	10–20	0.98	643	0–30	10.0
4	168	673	20–22	1.06	670	0–30	0.08–5.36
			22–28	1.15			

Примечание. * [Feely et al, 1990]; ** [Бутузова, Лисицына, 1979]; *** данная работа, анализы выполнены в ГЕОХИ РАН.

в результате анализа тектонической, общей геологической и биологической обстановок с привлечением данных изучения химии и петрологии минералов. Особенно много загадок кроется в механизме образования барита в водной толще океана.

В последние годы появились биогеохимические исследования, посвященные анализу механизмов формирования барита в водной толще океана [Martinez-Ruis et al., 2019; Carter, 2020]. Разработаны технические возможности получения большого количества взвешенного вещества, что позволяет детально проанализировать процессы формирования взвеси и, в том числе, определить причины тесной связи барита взвеси с обогащенными ОВ агрегатами и бактериальными внеклеточными полимерными соединениями (EPS – extracellular polymeric substances) [Martinez-Ruis et al., 2018, 2019]. По мнению авторов вышеупомянутой работы, бактериальные пленки связываются с фосфатными группами в клетках и в EPS, что способствует образованию насыщенного барием микросред (локальных участков с высокой концентрацией бария) и осаждению бария в виде барита. Наглядно продемонстрировано, что морской барит образуется из исходно аморфной фазы, обогащенной фосфором, которая связывает Ва морской воды, а затем, в результате замещения фосфатных групп сульфатом, эта аморфная фаза превращается в кристаллы барита на границе редокс-зоны. Такие кристаллы барита имеют обычно округлую или эллипсоидальную форму, а их размеры варьируют от 200 нм до 2 мкм [Martinez-Ruiz et al., 2019].

Следовательно, установлена тесная связь между бактериальной продукцией и обилием богатых барием частиц в водной толще. EPS играет главную роль в формировании барита в не насыщенной барием толще океанской воды, в частности, в повышении первичной продукции и в деструкции ОВ в мезопелагической зоне, которые повлекут за собой более широкое “производство” EPS. Это, в свою очередь, будет способствовать биоаккумуляции Ва и созданию локальных участков, насыщенных барием, что приведет к его осаждению в виде частиц барита. Но как отмечают авторы статьи [Martinez-Ruis et al., 2019], механизм, лежащий в основе осаждения барита в не насыщенной барием морской воде, до конца не изучен.

Таким образом, нельзя отрицать, что седиментация барита тесно связана с микробными процессами и с величиной первичной продукции (ПП) в океане, которая извлекает фосфор, необходимый микроорганизмам, участвующим в образовании EPS, и, соответственно, морского седиментационного барита.

Тонкодисперсный и тонкокристаллический седиментационный барит повсеместно присут-

ствует в металлоносных осадках. Барит осаждается из водной толщи почти одновременно с оксидами Fe и Mn. Основным источником седиментационного барита служит материал речного стока, образованный, главным образом, за счет выветривания (разрушения) осадочных, гидротермальных и магматических пород континентов и океанов (см. табл. 1).

Диагенетический (флюидный) барит II типа

Поровые воды. Диагенетические процессы с участием поровых вод приводят к образованию железомарганцевых конкреций, корок и линз, в которых также присутствует барит. Эти образования характерны для внутренних и окраинных морей, пелагиали океана и глубоководных красных глин. В последних Fe–Mn-конкреции образуют сплошные покровы на дне (“бульжные мостовые”).

Вопрос об источнике бария в пелагиали Тихого океана впервые был поставлен в работах [Arrhenius, Bonatti, 1965; Böstrom et al., 1973; Dean, Schreiber, 1978]. В 1979 г. на этот вопрос частично ответили Г.Ю. Бутузова и Н.А. Лисицына [1979]. По их представлениям, барит является вулканогенным образованием в пелагиали, что обосновано результатами изучения осадков восточной части трансокеанского профиля, на северном продолжении Восточно-Тихоокеанского поднятия (ВТП). Изученные станции были расположены в ~800 км от мексиканского побережья, вблизи вулканических островов Ревилья-Хихедо (см. табл. 2). Осадки – пелитовые, окисленные (Eh = 500–600 мВ), темного красно-коричневого цвета. Ранее на глубине 35 см в осадках аутигенный барит был обнаружен в виде идиоморфных удлиненных призматических кристаллов, а также содержался в микростяжениях с гидроокислами Fe и Mn [Бутузова, Лисицына, 1979]. Позднее присутствие барита было подтверждено автором настоящей работы с помощью рентгенодифракционного анализа в поверхностном слое (0–30 см) осадка в пелагиали ВТП (см. табл. 2).

В Fe–Mn-конкрециях, корках и прожилках также наблюдался хорошо раскристаллизованный барит [Arrhenius, Bonatti, 1965; Lalou et al., 1979].

Барит – один из наиболее распространенных аутигенных минералов глубоководных осадков океана. Помимо ВТП, он был обнаружен в осадках Атлантического и Индийского океанов – как в относительно молодых, так и в более древних отложениях. Так, в осадках нижнего мела на континентальной окраине северо-западной Африки были обнаружены розетки, линзы и пластины кристаллических агрегатов барита в составе микрораскристаллического известняка (сложенного в основном чистым кальцитом) и в мергелях, обогащенных ОВ [Dean, Schreiber, 1978]. В этих отло-

жениях, так же как и во взвеси, было установлено, что барит ассоциируется с зонами высокого содержания ОВ и связан с заметным увеличением солености поровой воды. Авторы цитируемой работы доказывают, что изученный барит явно диагенетический, образованный в окислительных или слабо восстановительных условиях на границе вода—осадок [Dean, Schreiber, 1978].

Сипы. Разгрузка холодных метансодержащих газовой-водных растворов (сипов) широко распространена на дне океана в пределах континентальной коры и на границе континентальной и океанической коры, т.е. на шельфе и континентальном склоне [Леин, Иванов, 2009]. Аутигенный барит может образовываться из этих восстановленных растворов при их смешении с окисленной морской водой, содержащей SO_4^{2-} .

Гигантское скопление такого барита было обнаружено во впадине Дерюгина в Охотском море на глубинах 1470–1480 м [Астахова и др., 1987; Деркачев и др., 2000; Кулинич, Обжиров, 2003]. Барит встречается в виде мономинеральных (96.5%) травертиноподобных образований, в барито-кремнистых корках (80%), в виде цемента в полимиктовых песчаниках (59%) и даже в составе 20-метровых столбов (25–80% BaSO_4). Источник бария в этих образованиях до сих пор дискусионен. По А.Н. Деркачеву с коллегами [2000], барит образован при “ремобилизации первоначально биогенного бария” из нижележащих горизонтов осадочной толщи при благоприятных тектонических и гидрологических условиях. По данным Р.Г. Кулинич и А.И. Обжирова [2003], признаки флюидной деятельности, эмиссия метана и высокий тепловой поток в восточной части впадины Дерюгина могут быть проявлением остаточных постмагматических низкотемпературных процессов в пределах вулканогенно-осадочной депрессии, а барит-карбонатное минералообразование – вторичным результатом этих процессов. Следует добавить, что даже редкие находки барита, пропитанного битумами, наряду с присутствием парагенного метана, свидетельствуют, по нашему мнению, об источнике бария, который связан с катагенетическими изменениями осадочных отложений при *PT*-условиях, благоприятных для генерации углеводородов. Общая продуктивная площадь оценивается в 16 км², а ресурсный потенциал составляет 5–10 млн т. Ценность баритовой залежи – 353 млн долл. [Aloisi et al., 2004; Блохин и др., 2017]. Формирование баритовой залежи продолжалось 49 тыс. лет [Greinert et al., 2002]. Месторождение оказалось крупнейшим всех известных залежей на континенте. Сохранение залежи на протяжении 49 тыс. лет служит показателем устойчивости барита в океанской среде.

При высокой скорости поступления (100 см/год) “холодных” газовой-водных растворов на дно происходит быстрое осаждение барита с образованием баритовых построек. При медленной скорости сипа (<5 см/год) осаждение барита происходит в верхних нескольких метрах осадков, с образованием микрокристаллических фаз и конкреций [Aloisi et al., 2004].

Гидротермы. Горячие флюиды участвуют в образовании гидротермальных полей. Барит присутствует во взвеси плюма над ними, в сульфидных постройках и, возможно, в металлоносных осадках [Леин и др., 1988, 2018; Богданов и др., 2015; Масленников и др., 2019; Ключиткин и др., 2021; Lukashin et al., 1999; Eickmann et al., 2014 и др.].

Глубоководные гидротермальные поля в рифтовых зонах срединно-океанических хребтов (СОХ) были впервые обнаружены в 1979 г. [Corliss et al., 1979]. На дно полей разгружаются сульфидсодержащие рудоносные горячие (от 90 до 360°C) растворы, в составе которых, помимо рудных компонентов, присутствуют и нерудные, в том числе Ba^{2+} (табл. 3, 4). При контакте растворов с SO_4^{2-} морской воды барий выпадает из растворов в виде барита и входит в состав окружающих осадков, гидротермальных построек и плюма над ними. Часто кристаллы барита содержат включения флюидов, сохраняющих газовый и химический состав и температуру растворов, из которых они образовались. Таким образом, барит служит индикатором температуры и солености гидротермальных растворов [Наумов и др., 1991; Кравчишина и др., 2019б].

Барий и барит в осадочном веществе гидротермального плюма и за его пределами. Взвесь (рассеянное осадочное вещество) над активными гидротермальными полями содержит осадочный и гидротермальный материал, который поднимается со дна в составе плюма. Первые исследования потока и состава осадочного вещества с помощью седиментационных ловушек для сбора и анализа взвеси были выполнены на севере кальдеры г. Осевой (хребет Хуан де Фука) [Feely et al., 1990]. Температура гидротермального раствора была ниже 189°C. Частицы барита размером от 5 до 700 мкм обнаружены в небольшом количестве в составе ловушечного материала, наряду с обильными частицами сульфидов металлов (черные курильщики) и ангидрита (белые курильщики). Величины валовых потоков осадочного материала составили 743 и 576 мг/м²/сут на расстоянии 1 и 15 м соответственно от источника Инферно [Feely et al., 1990].

На гидротермальном поле Брокен Спур (Срединно-Атлантический хребет (САХ)) величина вертикального потока бария достигала 0.66 мг/м²/сут вблизи активного “черного курильщика” Голова Сарацина (табл. 5). Доля ба-

Таблица 3. Химический состав типичного гидротермального раствора (end member). Осредненные данные “черных курильщиков” ($T_{\text{флюида}} = 350 \text{ }^{\circ}\text{C}$) в сравнении с химическим составом морской воды, по [Van Dover, 2000]

Соединение/ элемент	Единица измерения	Гидротермальный флюид	Морская вода	Минимальный фактор обогащения флюидов
H ₂ S	мМ	3–12	0	—
H ₂	мМ	0.05–1	0	—
CH ₄	мкМ	25–100	0	—
Mn	мкМ	360–1140	0	—
Fe	мкМ	750–6500	0	—
Be	мкМ	10–40	0	—
Zn	мкМ	40–100	0.01	4000
Cu	мкМ	10–40	0.007	1500
Ag	нМ	25–40	0.02	1250
Pb	нМ	10–360	0.01	1000
Co	нМ	20–220	0.03	650
Si	мМ	15–20	0.05	300
Al	мкМ	5–20	0.02	250
Ba	мкМ	10–40	0.15–0.14	66
Cs	нМ	100–200	2	50
Li	мкМ	410–1320	25	16
Rb	мкМ	10–30	1	10
CO ₂	мМ	5–15	2	25
Ca	мМ	10–55	10	1
Sr	мкМ	90	85	1
B	мкМ	450–560	415	1
As	нМ	30–450	30	1
Se	нМ	1–75	2	0.5
P	мкМ	0.5	2	0.25
Mg	мМ	0	50	0
SO ₄	мМ	0–1	30	0
Alk	мМ	±0.1	2	0

Таблица 4. Концентрация бария в первичных (end member) флюидах гидротермальных полей Срединно-Атлантического хребта, по [Богданов и др., 2006] с добавлениями

Поле	Базальты MORB			Горячая Азорская точка		Серпентиниты	
	Брокен Спур	Снейк Пит	ТАГ	Лаки Страйк	Менез Гвен	Логачев	Рейнбоу
$T_{\text{флюида}}, \text{ }^{\circ}\text{C}$	360	341	363	185–324	271–284	353	365
Ba, мкМ	>21	>4.3	>19	6–78	>12	>4.5	>67

рия в общем потоке составила 0.04%, поскольку в осадочном веществе преобладали кристаллы сульфидов. Более высокие потоки бария на ст. 2 (2.4 км от источника), в отличие от железа, цинка и фосфора, связаны с более активным осаждением барита из нейтрального плюма. При переносе гидротермального плюма в водной толще к югу от

источника поток бария уменьшался многократно [Лукашин и др., 2000].

Потоки бария из разных горизонтов плюма имеют разные величины, что иллюстрируется данными по ловушечным пробам гидротермальных полей, в частности, сегмента Эндевор хребта Хуан де Фука (северная периферия ВТП) (табл. 6).

Таблица 5. Содержание и поток бария в осадочном веществе гидротермального плюма над полем Брокен Спур (САХ), по [Лукашин и др., 2000; Lukashin et al., 1999]

Станция расстояние от источника, м	Координаты с.ш. и з.д.	Глубина, м	Горизонт, м	Расстояние от дна, м	Ва, мас. %	Валовый поток, мг/м ² /сут	Поток Ва, мг/м ² /сут
Ст.1 3.0	29°10.1' 43°10.3'	3030	3029	0.9	0.037	1800	0.66
Ст.2 2400	29°08.6' 43°10.9'	3011	2973	38	1.58	6.5	0.10
			2701	310	1.20	3.5	0.04
			2451	560	0.22	3.3	0.007
Ст.3 4023	29°07.6' 43°10.9'	3040	3007	33	0.43	6.3	0.027
			2810	230	0.54	6.7	0.036
			2530	510	0.70	5.8	0.040
			580	2460	0.075	47.0	0.035

Максимальная величина потока наблюдалась в близлежащем ко дну горизонте (151 мкг/см²/год) и в 19 раз превышала поток бария в фоновом районе [Гурвич, 1998]. Однако уже вблизи верхней границы нейтрального плюма поток бария уменьшался в ~2 раза. По данным [Dymond, Roth, 1988], в составе плюма идентифицировано два типа кристаллов барита: 1) размером <8 мкм, доля которых составляла 20% и 2) размером >8 мкм – 80%. Изотопный состав S и Sr в более мелких частицах барита отражал современный изотопный состав морской воды, а в более крупных частицах барита – приближался к составу чистого (mantle derived) гидротермального флюида.

Значительное количество Sr, как правило, присутствует в кристаллах барита в виде изоморфной примеси [Кравчишина и др., 2019б; Ключиткин и др., 2021; Dean, Schreiber, 1978; Dymond, Roth, 1988]. Предполагается, что комбинация изотопного анализа S и Sr, а также изучение морфологии кристаллов позволит установить генезис барита в разных обстановках осадконакопления [Payton et al., 2002].

Барит гидротермальных полей характеризуется соотношением изотопов Sr, часто занимающим промежуточное положение между современной величиной, установленной для морской воды, и изотопным составом в чистых гидротермальных флюидах [Albarède, 1981]. Нерадиоактивный Sr, так же как Ва, выщелачивается из океанической коры (базальта), а когда флюиды взаимодействуют и смешиваются с морской водой, богатой SO₄²⁻, может осаждаться барит [Kusakabe et al., 1990]. Отношение изотопов S в этом барите такое же, как в современной морской воде, или может быть ниже, что зависит от вклада серы гидротермального генезиса вследствие окисления H₂S [Payton et al., 2002]. Так или иначе, выпадение

барита в осадок приурочено к редокс-барьеру и имеет механизм образования, сходный с механизмом диагенетического преобразования.

Как показано выше, величины потоков вещества и бария значительно варьируют на разных гидротермальных полях рифтовых зон [Гурвич, 1998; Ключиткин и др., 2021; Lukashin et al., 1999]. Высока также временная изменчивость потоков, например, почти в 70 раз за 16 сут экспозиции ловушек на поле Рэйнбоу [Khripounoff et al., 2001].

Следует добавить, что скорость растворения барита в морской воде, так же как сфалерита (часто парагенного бариту) и ангидрита, зависит от размера его частиц (от 2 до 100 мкм) (табл. 7, 8).

Барий в растворах глубоководных гидротермальных полей рифтовых зон океана. Барий – широко распространенный элемент на нашей планете, однако концентрации его очень невелики, и исключения довольно редки. Здесь имеются в виду скопления бария в месторождениях барита и целестино-барита на континентах, а также в сульфидно-баритовых гидротермальных и сиповых залежах-постройках на дне океанов и морей.

Таблица 6. Поток бария из нейтрального плюма на гидротермальном поле сегмента Эндевор хребта Хуан де Фука, по [Гурвич, 1998]

Расстояние от источника, м	Поток Ва, мкг/см ² /год
21 м над дном, 4 м от источника	151
Нижняя граница плюма	22
Верхняя граница плюма	77
200 м выше плюма	7.8
Фоновый район	7.8

Таблица 7. Скорость растворения и приблизительное время полного растворения барита, сфалерита, ангидрита в морской воде в зависимости от размера частиц [Feely et al., 1987]

Минерал	Скорость растворения, см/с	Время, необходимое для полного растворения				
		2 мкм	10 мкм	30 мкм	50 мкм	100 мкм
Барит	2.0×10^{-11}	58 дней	289 дней	2.4 года	4 года	7.9 года
Сфалерит	2.4×10^{-11}	48 дней	241 день	2.0 года	3.3 года	6.6 года
Ангидрит	2.5×10^{-9}	11.7 часов	2.3 дня	7 дней	12 дней	23 дня

Значительное количество Ва содержится в отложениях пелагиали и, особенно, в красных глинах и металлоносных осадках, занимающих огромные площади на океанском дне. Источник бария сравнительно однозначен только на гидротермальных полях. В осадочных отложениях дна океана источником бария может служить сток с континентов (терригенный, абразионный и эоловый материал), вулканогенный, гидротермальный и сиповый материал.

До открытия глобальной рифтовой системы и зон активной дефлюидизации земной коры, главным образом на границе шельф–континентальный склон, основным поставщиком осадочного материала в океан считался речной сток [Страхов, 1975]. С появлением учения о лавинной седиментации А.П. Лисицына [1988] стало очевидно, что терригенный материал, поступающий в океан с речным стоком, почти полностью оседает на шельфе и в меньшей степени — на континентальном склоне, как правило, не достигая пелагиали, где, наряду с остатками морской биоты, очень медленно накапливается тончайший глинистый материал, источник которого до сих пор остается дискуссионным.

Усредненные концентрации элементов в химическом составе типичного гидротермального раствора (350°) СОХ в сравнении с морской водой даны в монографии К. Ван Довер [Van Dover, 2000] (см. табл. 3). Средние значения концентрации бария в горячих растворах “черных курильщиков” составляют 10–40 мкМ, а в морской воде

Таблица 8. Элементный состав барита (мас. %) из осадков гидротермального поля Троллвегген, хребет Мона [Кравчишина и др., 2019]

Образец	Ba	Sr	Ca	Fe	S	O	Сумма
1	57.60	1.99	0.26	0.44	14.68	24.53	99.5
2	55.58	3.20	0.21	0.7	15.44	20.53	101.4
3	57.69	1.33	4.0	0.51	14.62	25.52	99.7
4	57.19	2.03	4.0	0.93	15.13	25.95	101.2
5	56.03	2.79	4.0	0.60	14.84	23.80	98.1
6	58.28	1.18	4.0	0.57	14.66	25.47	100.5
Среднее	57.06	2.09	0.24	0.63	14.85	25.30	100.2

его концентрации в 66 раз меньше (0.14–0.15 мкМ). Концентрация бария в первичных (end member) горячих растворах на изученных нами гидротермальных полях САХ и ВТП варьирует от 1.64 до 789 мкМ (табл. 9, 10), в зависимости от глубины дна и температуры раствора, а также от состава исходных магматических пород (кислых, базальтов или ультраосновных) [Леин, Иванов, 2009; Богданов и др., 2015].

Концентрации основных катионов металлов также более высокие в растворах (особенно Zn^{2+} — в 4000 раз больше) по сравнению с морской водой (см. табл. 3). Сульфиды цинка наиболее часто сопутствуют бариту в гидротермальных отложениях рифтовых зон. Растворы разных участков рифтовых зон СОХ, даже те, что связаны с базальтами MORB, различаются, в том числе по концентрации в них бария. Например, в растворах гидротермальных полей в районе Азорской горячей точки (САХ), где по сравнению с полями САХ, удаленными от горячей точки, несколько иной химический состав базальтов, меньшая глубина и более низкая температура самих растворов, концентрация бария выше [Богданов и др., 2015]. Горячие растворы гидротермальных полей в серпентинитах САХ тоже отличаются по составу от растворов “черных курильщиков” с базальтами MORB. Концентрации бария в изученных растворах различаются в 18 раз (см. табл. 4).

Гидротермальные поля, помимо рифтовых зон СОХ, обнаружены и в рифтах задуговых бассейнов [Богданов и др., 2006]. Здесь на химический состав гидротермальных растворов влияют “континентальные массы”, что отличает их от рифтов СОХ, удаленных от континентов. Для них характерна более низкая температура (“серые и белые курильщики”) и отчетливая цинковая специализация. Эти факторы сказываются на увеличении в растворах концентрации бария (см. табл. 4). В рифтах задугового спрединга растворы образуются не только в ассоциации с базальтами и андезитами, но и с кислыми вулканитами (дацитами и риолитами).

Содержание бария в гидротермальных рудах заметно варьирует. Анализ содержания барита в рудных столбах различных полей в Тихом океане показал, что на отдельных полигонах присутству-

Таблица 9. Среднее содержание бария (г/т) в сульфидных и сульфат-сульфидных постройках “курильщиков” на гидротермальных полях САХ, по [Масленников и др., 2019]

Гидротермальное поле	Спайр		Трипл Чимней		ТАГ постройка “Мир”	Менез Гвен	Рейнбоу			Логачев	Лаки Страйк	Снейк Пит	
	Образец	4797-M2-3	4797-M2-7	4796-5г	4796-3	4329-M1-2	4582-3	4412-M1-GA	481913g	4819-M1-25g	Gt-13	4383-M1-7B	4330-M2-2
Основные минералы*	Sph	Gt, Py	Sph	Sph	Chp, Py, Gt	Py, Sph	An	Gt, Bo, Dig	Gt	Chp	Py	Chp	Sph, Py
Ва, г/т	0.659	18.93	0.305	0.713	23.15	2567	46.6	27.2	748	0.165	4.87	1.43	0.127
Число проб	11	10	8	12	8	5	6	9	7	2	9	11	6

Примечание. Минералы: Py – пирит, Sph – сфалерит, Chp – халькопирит, Gt – гетит, An – ангидрит, Dig – дигенит, Bo – борнит. Анализы выполнены методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой при содействии лазерной абляции (ЛА ИСП МС).

Таблица 10. Среднее содержание бария (г/т) в сульфидных и сульфат-сульфидных трубах “курильщиков” на гидротермальных полях ВТП, по [Масленников и др., 2019]

Гидротермальное поле	г. Осевая	Галапагосский центр			9°50' (восточная часть ВТП)				
	Образец	AS-2090-1	GR-1648-7	GR-11-51-1	4658-3-2	4631-M2-2.3	4679	4668-4.2	4625-13.3
Основные минералы	Chp	Py	Py, Chp, Dig	Py, Chp	Chp, Sph, Py	Sph	Py, Sph, Chp	Gt	
Ва, г/т	1.433	4.12	0.145	0.07	0.256	6.64	0.03	0.42	
Число проб	9	6	9	11	8	7	4	5	

Примечание. Обозначения минералов приводятся в табл. 8. Анализы выполнены методом ЛА ИСП МС.

Таблица 11. Содержание бария (г/т) в сульфидных и сульфат-сульфидных трубах “курильщиков” на гидротермальных полях задугового спрединга, Тихий океан, по [Масленников и др., 2019]

Гидротермальное поле	Бассейн Пакманус	Манус	Хребет Пуаль, Восточный Манус	Северный Манус, поле Венский лес	Северный Лау	Центральный Лау
Образец	55U07CU-8-3d-11	2255-M1-1	107CH55g	2255-МС-2	2226-3г	2231-10
Основные минералы	Py, Chp	Py, Sph	Py	Py, Gt	Sph, Py	Py, Sph
Ва, г/т	177	242	4.4	20.8	0.39	2.30
Число проб	6	5	4	4	6	8

Примечание. Обозначения минералов приводятся в табл. 8. Анализы выполнены методом ЛА ИСП МС.

ет от 242 до 0.1 г/т бария (см. табл. 10, табл. 11). Такое различие объясняется, в первую очередь, расположением изученных полей на разных глубинах океана, что влияет на давление и температуру растворов. Существует зависимость состава гидротермальных образований от состава исходной магматической породы и других факторов. Содержание многих макро- и микроэлементов в рудных постройках зависит от их возраста. Например, содержание бария в реликтовой постройке “Мир” было выше, чем в активных постройках гидротермального поля ТАГ.

В гидротермальных постройках САХ в направлении от 14° с.ш. к 23° с.ш. наблюдается уменьшение содержания металлов и рост нерудных ком-

понентов на фоне изменения глубины океана [Богданов и др., 2015].

Для большинства известных выходов на дно восстановленных флюидов – гидротермальных и сипов – характерно присутствие микробных матов [Леин, Иванов, 2009]. Гидротермальное поле из многочисленных активных и потухших баритовых столбов высотой до 1 м с низкой температурой флюида ~20°С было обнаружено в 50 м от “черных курильщиков” ($T_{\text{флюида}} = 320^{\circ}\text{C}$) гидротермального поля Локи Кастрл (73°30' с.ш. и 8° в.д., хребет Мона) [Eickmann et al., 2014]. Низко- и высокотемпературные постройки этого поля имеют все признаки участия микроорганизмов в формировании их минерального состава и газо-жидкого состава флюидов, теряющих температуру [Pedersen

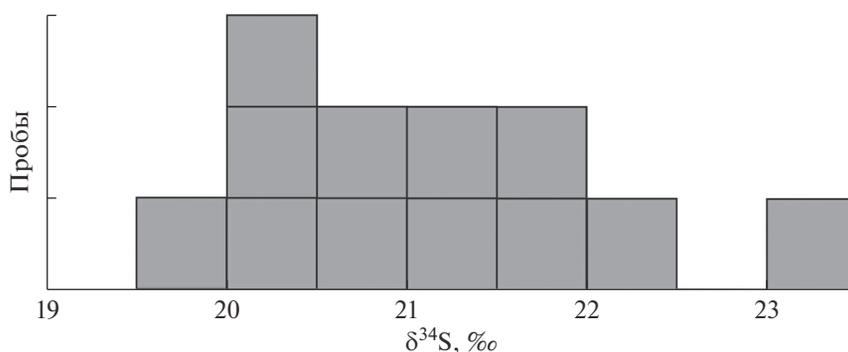


Рис. 3. Изотопный состав серы сульфата барита на гидротермальном поле г. Осевой хребта Хуан де Фука [Леин и др., 1988]. Число квадратов обозначает число проанализированных проб.

et al., 2010; Jaeschke et al., 2012; Eickmann et al., 2014].

Образование низкотемпературной области поля и баритовых столбов стало результатом взаимодействия между высокотемпературными, обогащенными H_2 и CH_4 гидротермальными растворами и морской водой, модифицированной при восстановлении микробного сульфата в подповерхностном слое осадка. Соотношения изотопов Sг в баритовых столбах указывают на то, что первоисточником барита являются высокотемпературные гидротермальные флюиды. Однако микробное восстановление сульфата в баритовых отложениях, по-видимому, играет ключевую роль в ремобилизации накопленного барита, который впоследствии повторно осаждается с образованием построек [Eickmann et al., 2014]. Такой тип баритовых отложений может встречаться и на других активных гидротермальных полях СОХ, а подобный механизм образования барита может быть более распространенным, чем считалось ранее.

Об участии морской воды в образовании барита свидетельствует изотопный состав серы SO_4^{2-} барита. Значения $\delta^{34}\text{S}$ (19.5–21.5 ‰) (рис. 3) указывают на изотопный состав SO_4^{2-} современной океанской воды [Lein, 1985]. Увеличение значений $\delta^{34}\text{S}$ до 34‰ в барите свидетельствует об активном процессе сульфат-редукции в настоящее время [Eickmann et al., 2014].

На гидротермальных полях южной части хребта Мона (71° с.ш., САХ) в осадках и плюме обнаружен барит, однако он не образует построек. В работе [Lanzen et al., 2011] было показано, что диффузные потоки гидротермальных флюидов обогащались растворенным метаном вследствие активности метаногенных бактерий (метаногенеза), распространенных под поверхностью осадка. В элементном составе барита помимо Ва, S, О и Sг содержатся также Са и Fe (см. табл. 8).

Совершенно особые баритовые образования обнаружены вокруг теплых диффузных источников в кальдере г. Осевой (хребет Хуан де Фука – минерализованные трубки бентосных животных (вестиментифер, полихет и др.)).

Ниже приводятся данные по содержанию бария в трубках “курильщиков” на гидротермальных полях осевых рифтовых зон САХ и ВТП (см. табл. 9–11) из коллекции Института минералогии УрО РАН, содержащей гидротермальные трубы из всех океанов, кроме Северного Ледовитого. Образцы собраны членом-корреспондентом РАН В.В. Масленниковым [Масленников и др., 2019]. Усилиями В.В. Масленникова и С.П. Масленниковой удалось изучить состав отдельных зон труб методами масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой и лазерной абляции.

В океане выделяют несколько разновидностей гидротермальных полей в зависимости от их расположения относительно рифтовой системы (рифты СОХ, задугового спрединга, внутриплитного вулканизма), а также от глубины океана и, следовательно, от *PT*-условий и состава исходных изверженных пород (от кислых до ультраосновных) [Богданов и др., 2006].

Помимо черных курильщиков выделяются также серые и белые курильщики. Институт океанологии им. П.П. Ширшова РАН располагает крупной коллекцией гидротермальных образований из Атлантического и Тихого океанов, отобранных с использованием ПОА “Пайсис” и ГОА “Мир-1 и Мир-2”. В последние годы началось изучение гидротермальной деятельности в пределах хребта Мона, на северном продолжении САХ [Кравчишина и др., 2019б; Ключиткин и др., 2021].

Содержание Ва в исследованных нами образцах гидротермальных образований, связанных с базальтами САХ, изменяется от 0.127 до 2567 г/т (по горизонтальному спилу труб – от внешней зоны “А” до зоны канала “С”), а в образцах, связанных с серпентинитами – от 0.165 до 748 г/т (см. табл. 9).

Для установления параметров часто недоступного первичного гидротермального раствора обычно изучают флюидные включения в минералах [Наумов и др., 1991]. Такое исследование было проведено в баритах поля Троллвегген [Кравчишина и др., 2019б]. Установлено, что барит кристаллизовался при снижении температуры от 290 до 130°C из нагретого водно-солевого флюида, с соленостью 2.6–4.4 мас. %, эквивалентной NaCl, т.е. близкого по составу морской воде.

Скорость образования морского барита в окисленных пелагических осадках может также быть использована при реконструкции величины первичной продукции в океане. В открытом океане отношение SO_4^{2-} /соленость – величина, существующая очень долгое время ~8 тыс. лет [Wogcker, Peng, 1982; The Global ..., 1983].

В трубках курильщиков барит накапливается во внешней зоне (“А”) в парагенезисе с пиритом, гетитом, дигенитом, сфалеритом, опалом и почти никогда – с халькопиритом. Содержание барита во внешней зоне труб полей ВТП колеблется в широких пределах – от 0.07 до 6.64 г/т (см. табл. 10). В горячих трубках полей ВТП содержание барита даже во внешней зоне “А” не превышает 1 г/т. В гидротермальных постройках задуговых бассейнов содержание барита выше, чем в осевых рифтовых зонах (см. табл. 11).

Содержание барита в горячих трубах активных построек ТАГ (САХ) меньше, чем в зрелых неактивных постройках (см. табл. 10). Встречаются сульфид-сульфатные гидротермальные трубы с баритом в задуговых бассейнах ВТП (см. табл. 11). Так, на гидротермальном поле Пакманус (задуговой бассейн Манус) содержание барита в ассоциации с пиритом во внешней (“А”) зоне трубы составило 744 и 1037 г/т. В трубках поля Венский Лес (Северный Манус) максимальное содержание барита – 39–44 г/т. Барит обнаружен также в ассоциации с пиритом и гетитом во внешней (“А”) оболочке труб. В трог Окинава на холме Хакурей максимум барита приурочен к средней пиритовой зоне, а не к внешней (“А”) оболочке (см. табл. 11).

В трубках гидротермального поля вулкана Суийо (внутризадуговой бассейн Идзу-Бонинской островной дуги) барита мало – 0.01–0.51 г/т. Температура растворов в этих “малобаритовых” трубках превышает 270°C, что не оптимально для образования барита. Максимальное содержание барита приурочено к внешней оболочке трубы, где он находится в ассоциации с пиритом.

Следует отметить большое разнообразие минеральных ассоциаций на гидротермальных полях внутризадуговых бассейнов западной части Тихого океана по сравнению с полями осевой рифтовой зоны ВТП. В качестве примера можно привести ассоциацию тетраэдрита, реальгара и

галенита в трубках поля Хакурей. В этих трубках барит в значительных количествах присутствует в ассоциации с галенитом в центральной зоне (у канала) в сульфидных рудах.

Из анализа полученных данных следует, что содержание барита выше во внешней зоне (“А”) труб, где барит находится в парагенезисе со среднетемпературными минералами (сфалеритом, пиритом и опалом) внешней оболочки труб. Содержание барита изменяется даже в пределах одной и той же трубы. Появление барита в сульфидных постройках свидетельствует о резком падении температуры растворов и концентраций металлов.

О цикле бария в океане

В гидротермальных постройках САХ среднее содержание бария – 418 г/т, в постройках ВТП – 1.63 г/т, на полях задугового бассейна – 147 г/т. Объяснением такой изменчивости содержания бария может быть разная продолжительность гидротермальной активности. Относительно короткий период гидротермальной стадии наблюдался на полях быстросрединного хребта (ВТП), длящейся до опустошения магматической камеры и наступления эксплозивной стадии, во время которой постройки могут быть уничтожены. На медленноспрединговых хребтах гидротермальная стадия заметно продолжительнее.

Надо признать, что к настоящему времени все еще недостаточно данных относительно геохимического цикла бария [Carter et al., 2020]. Имеющиеся в нашем распоряжении материалы не позволяют построить даже самую простую графическую модель цикла (резервуар–поток). Поэтому пришлось ограничиться предварительной схемой геохимического цикла бария без количественных оценок (рис. 4). Более или менее уверенно можно оценить содержание бария в твердом (1.456×10^6 т/год) и растворенном (0.930×10^6 т/год) стоках с континента в океан. Отдельный интерес представляет процесс образования аутигенного барита в водной толще океана.

Общий поток гидротермального материала составляет 110 млрд т/год (расчет по балансу стронция) [Palmer, Edmond, 1989]. Поток бария в нем составляет более 5.4 млн т/год. Среднее содержание бария в гидротермальных постройках ВТП – 1.63 г/т, САХ – 418 г/т, в задуговых бассейнах – 147.14 г/т. Гидротермальный барит, вероятно, достигает ложа океана (красных глин) и выпадает из круговорота на геологически значимое время.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании проведенных исследований в океанах выделены два главных типа барита – седиментационный и диагенетический. Среди диа-

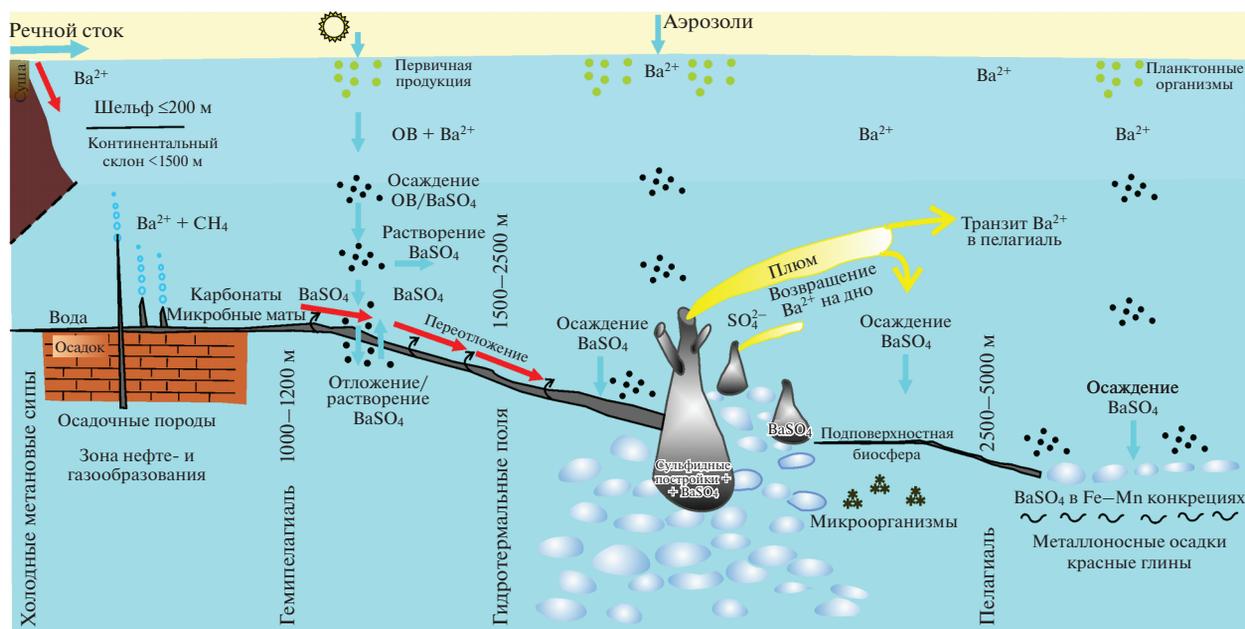


Рис. 4. Предварительная схема геохимического цикла бария в океане и источники бария в донных отложениях дна — от шельфа до пелагиали: осадочные породы континентов, изверженные породы и гидротермы океанского дна, водная толща (взвесь, растворы и коллоиды).

генетических различаются аутигенные бариты, рассеянные в осадках и в железомарганцевых конкрециях, а также сиповые и гидротермальные.

Седиментационный барит поступает на дно в составе взвеси, источником которой вблизи континентов служат, в первую очередь, речной сток и абразия берегов, а в пелагиали — тонкие пелитовые (глинистые) частицы и эоловый материал, а также коллоидные и растворенные соединения и элементы [Лисицын, 1988]. Барит присутствует в пелагиали повсеместно, особенно в металлоносных осадках, в составе рассеянного тонкодисперсного материала и в железомарганцевых микро- и макроконкрециях. Источник бария в пелагиали дискусионен, как в случае седиментационного барита, так и диагенетического. Бесспорным является источник бария только в гидротермальных постройках рифтовых зон океана.

Барит может образовываться в водной толще при наличии лабильного ОВ и создании микро-ниш, аналогичных тем, в которых накапливается, например, биогенный (микробный) метан [Леин, Иванов, 2009]. Похожий механизм образования барита в микронишах взвешенных частиц с восстановительными средами предлагали некоторые авторы [Martinez-Ruis et al., 2018, 2019; Carter et al., 2020; Dymond et al., 1992].

Присутствие бария в водной толще полезно оценивать при изучении уровня первичной продукции и восстановленных микросред в частицах. Не исключено, что образование седиментацион-

ного барита в водной толще океана может быть индикатором величины первичной продукции.

Аутигенные баритовые постройки высотой до 20 м образуются в местах разгрузки “холодных” метаносодержащих газОВО-водных растворов (сипов). Содержание барита в таких постройках колеблется, составляя от 25 до 80% общей массы постройки.

При контакте восстановленных гидротермальных растворов с окисленной океанской водой осаждается барит, который мы также относим к диагенетическому типу. По составу газОВО-жидких включений в кристаллах барита, так же как в ангидрите и кальците, можно определить температуру и соленость первичных растворов [Наумов и др., 1991; Кравчишина и др., 2019б]. Температура гидротермальных растворов в черных курильщиках изменяется от 185 до 363°C. Это неблагоприятные условия для образования барита. Максимальный поток бария из плюма (21 м над дном) гидротермального поля в районе сегмента Эндевор оценивается в 151 мкг/см²/год (см. табл. 6). Концентрация бария в первичных горячих растворах варьирует от 1.64 до 780 мкМ. В пелагиали Тихого океана, особенно в металлоносных осадках, содержание бария изменяется от 1.04 до 168 г/т. Появление бария в растворе и барита в гидротермальных постройках свидетельствует о падении температуры растворов и обеднении их металлами.

Содержание барита является максимальным в осадочном веществе поверхностных горизонтов водной толщи с наиболее высоким содержанием ОВ и уменьшается с глубиной, по мере удаления от источника. В ловушечных пробах барий присутствует, главным образом, в виде барита и барий-органических соединений, которые постепенно могут переходить в растворенные формы в глубинных слоях океана и транспортироваться на значительные расстояния, достигая глубоководных красных глин.

К диагенетическим относятся бариты, образующиеся из восстановленных растворов при смешении их с окисленной океанской водой. Среди таких растворов выделяются поровые воды осадков, газовой-водные растворы метановых сипов и гидротермальные растворы рифтовых зон.

Поровые воды осадков участвуют в образовании Fe–Mn-конкреций и корок с включенным в них баритом. Газово-водные растворы, содержащие барий и метан, образуются в условиях катагенеза осадочных отложений, как мы полагаем, в зоне нефте- и метанобразования. Выходы метановых сипов приурочены, как правило, к зоне контакта континентальной и океанической коры, сопряженной с разломной тектоникой. При смешении таких растворов с океанской водой, содержащей SO_4^{2-} , образуется барит. В настоящее время известны месторождения барита, в том числе в виде столбов, в Охотском море.

Гидротермальный барит также образуется при смешении растворов, но только горячих, которые формируются при выщелачивании бария из магматических пород. Часть бария поступает в составе плюма в водную толщу, а ~5% потока гидротермального бария оседает в ассоциации с сульфидными и нерудными минералами в составе построек, иногда в виде баритовых построек, подобных столбам поля Локи Кастл (хребет Мона) [Eickmann et al., 2014]. Оптимальные условия для образования гидротермального барита – низкие и средние температуры (20–200°C) и глубина океана около 1500 м.

Таким образом, барий может рассматриваться как индикатор условий образования биогенного и литогенного, а также седиментационного и диагенетического (флюидного) барита. Цикл бария в открытом океане демонстрирует уникальную комбинацию связей между микробной петлей, пелагическим образованием барита, а также с образованием и экспортом барита в составе оседающих частиц взвешенного вещества, обогащенно-го ОВ.

Стоит еще раз подчеркнуть, что роль эндогенного материала в пелагиали океана явно недооценивается [Леин, Лисицын, 2020]. На гидротермальных полях, особенно в задуговых бассейнах, наряду с сульфидными, присутствуют баритовые

постройки (столбы) с высоким содержанием барита, которые заслуживают внимания как полезные ископаемые и как образования, содержащие редкоземельные и другие микроэлементы [Дубинин, 2006].

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность экипажу и научному составу экспедиций на легендарном НИС “Академик Мстислав Келдыш”.

ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Подготовка статьи проводилась при поддержке Российского научного фонда (проект № 20-17-00157).

Работа выполнена в рамках государственного задания (тема № 0128-2021-0006).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Алексеев В.А.* Экологическая геохимия. М.: Логус, 2000. 627 с.
- Астахова Н.В., Липкина М.И., Мельниченко Ю.И.* Гидротермальная баритовая минерализация во впадине Дерюгина Охотского моря // Докл. АН СССР. 1987. Т. 295. № 1. С. 212–215.
- Блохин М.Г., Ивин В.В., Михайлик П.Е. и др.* Генезис баритов впадины Дерюгина (Охотское море) // Вестник КРАУНЦ. Науки о Земле. 2017. № 1. Вып. 37. С. 51–59.
- Богданов Ю.А., Леин А.Ю., Лисицын А.П.* Полиметаллические руды в рифтах Срединно-Атлантического хребта (15–40° с.ш.): минералогия, геохимия, генезис. М.: ГЕОС, 2015. 256 с.
- Богданов Ю.А., Лисицын А.П., Сагалевиц А.М., Гурвич Е.Г.* Гидротермальный рудогенез океанского дна. М.: Наука, 2006. 526 с.
- Бутузова Г.Ю., Лисицына Н.А.* Влияние вулканизма на осадкообразование // Литология и геохимия осадков Тихого океана (Трансокеанский профиль) // Труды ГИН АН СССР. Вып. 334. М.: Наука, 1979. С. 102–118.
- Гольдшмидт В.М.* Главнейшие работы по геохимии и кристаллохимии. Л.: Госхимтехиздат, 1933. 277 с.
- Гурвич Е.Г.* Металлоносные осадки Мирового океана. М.: Научный мир, 1998. 337 с.
- Деркачев А.Н., Борман Г., Грайнерт Й., Можеровский А.В.* Аутигенная карбонатная и баритовая минерализация в осадках впадины Дерюгина (Охотское море) // Литология и полез. ископаемые. 2000. № 6. С. 568–585.
- Дубинин А.В.* Геохимия редкоземельных элементов в океане. М.: Наука, 2006. 360 с.
- Клювиткин А.А., Кравчишина М.Д., Боев А.Г.* Потоки осадочного вещества на гидротермальных полях южной части хребта Мона // Докл. РАН. Науки о Земле. 2021. Т. 497. № 1. С. 6–12.
- Клювиткин А.А., Кравчишина М.Д., Немировская И.А. и др.* Исследование седиментосистем Европейской Арктики в 75-м рейсе научно исследовательского судна НИС “Академик Мстислав Келдыш” // Океанология. 2020. Т. 60. № 3. С. 485–487.

- Кравчишина М.Д., Леин А.Ю., Боев А.Г., Прокофьев В.Ю., Стародымова Д.П., Дара О.М., Новигатский А.Н., Лисицын А.П.* Гидротермальные минеральные ассоциации на 71° с.ш. Срединно-Атлантического хребта (первые результаты) // *Океанология*. 2019. Т. 59. № 6. С. 1039–1057.
- Кравчишина М.Д., Новигатский А.Н., Саввичев А.С. и др.* Исследование седиментосистем Баренцева моря и Норвежско-Гренландского бассейна в 68-м рейсе научно-исследовательского судна “Академик Мстислав Келдыш” // *Океанология*. 2019. Т. 59. № 1. С. 173–176.
- Кулинич Р.Г., Обжиров А.И.* Барит-карбонатная минерализация, аномалии метана и геофизические поля во впадине Дерюгина (Охотское море) // *Тихоокеан. геология*. 2003. Т. 22. № 4. С. 35–40.
- Леин А.Ю., Богданов Ю.А., Лисицын А.П.* Процессы гидротермального рудогенеза в Мировом океане – итоги 35 лет исследований // *Докл. РАН*. 2016. Т. 466. № 1. С. 74–77.
- Леин А.Ю., Гальченко В.Ф., Гриненко В.А. и др.* Минеральный и геохимический состав пород с бактериальными обрастаниями из подводных гидротермальных построек // *Геохимия*. 1988. № 9. С. 1235–1248.
- Леин А.Ю., Дара О.М., Богданов О.Ю. и др.* Источники микро- и редкоземельных элементов в гидротермальных постройках приконтинентальных рифтов с осадочным покровом (на примере впадины Гуаймас, южный трог) // *Океанология*. 2018. Т. 58. № 2. С. 269–284.
- Леин А.Ю., Иванов М.В.* Цикл метана в океане. М.: Наука, 2009. 576 с.
- Леин А.Ю., Лисицын А.П.* Роль эндогенного материала в образовании глубоководных осадков океана // *Природа*. 2020. № 5. С. 28–31.
- Лисицын А.П.* Лавинная седиментация и перерывы в осадконакоплении в морях и океанах. М.: Наука, 1988. 309 с.
- Лисицын А.П., Леин А.Ю.* Введение. Тектоника литосферных плит и полезные ископаемые океана // *Мировой океан*. Т. III. Твердые полезные ископаемые и газовые гидраты в океане / Ред. Л.И. Лобковский, Г.А. Черкашев, А.П. Лисицын и др. М.: Научный мир, 2018. С. 11–43.
- Локшин Э.П., Воскобойников Н.Б.* Барий и его свойства. Апатиты: КНЦ РАН, 1996. 168 с.
- Лукашин В.Н., Русаков В.Ю., Лисицын А.П. и др.* Поток осадочного материала, его минеральный и химический состав в районе гидротермального поля Брокен Спур (Срединно-Атлантический хребет, 29° с.ш.) // *Геохимия*. 2000. № 4. С. 370–382.
- Масленников В.В., Масленникова С.П., Леин А.Ю.* Минералогия и геохимия древних и современных Черных курильщиков. М.: РАН, 2019. 832 с.
- Наумов В.Б., Миронова О.Ф., Прокофьев В.Ю., Леин А.Ю.* Исследование флюидных включений в минералах современных подводных гидротермальных построек // *Геохимия*. 1991. № 1. С. 39–45.
- Перельман А.И.* Геохимия. М.: Высшая школа, 1989. 528 с.
- Страхов Н.М.* О генезисе повышенных содержаний элементов в пелагических осадках // *Изв. АН СССР. Серия геол.* 1975. № 3. С. 5–17.
- Albarède F., Michard A., Minster J.F., Michard G.* Strontium-87/strontium-86 ratios in hydrothermal waters and deposits from the East Pacific Rise at 218° N // *Earth Planet. Sci. Lett.* 1981. V. 55. P. 229–236.
- Aloisi G., Wallmann K., Bollwerk S.M., Derkachev A., Bohrmann G., Suess E.* The effect of dissolved barium in biogeochemical processes at cold seeps // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2004. V. 68. P. 1735–1748.
- Arrhenius G., Bonatti E.* Neptunism and volcanism in the ocean // *Prog. Oceanogr.* 1965. V. 3. P. 7–22.
- Bishop J.K.B.* The barite-opal-organic-carbon association in oceanic particulate matter // *Nature*. 1988. V. 311. P. 341–346.
- Boström K.* The origin and fate of ferromangenes active ridge sediments // *Stockholm Contrib. Geol.* 1973. V. 27. P. 148–243.
- Böttcher M.E., Geprägs P., Neubert N. et al.* Barium isotope fractionation during experimental formation of the double carbonate BaMn(CO₃)₂ at ambient temperature // *Isot. Environ. Health Stud.* 2012. V. 48. P. 457–463.
- Bridgestock L., Hsieh Yu-T., Porcelli D. et al.* Controls on the barium isotope compositions of marine sediments // *Earth Planet. Sci. Lett.* 2018. V. 481. P. 101–110.
- Broecker W.S., Peng T.H.* Tracers in the Sea. N.Y.: Lamont-Doherty Geological Lab., 1982. 690 p.
- Carter S.C., Paytan A., Griffith E.M.* Toward an improved understanding of the marine barium cycle and the application of marine barite as a paleoproductivity proxy // *Minerals*. 2020. V. 10. P. 421. <https://doi.org/10.3390/min10050421>
- Chan L.H., Drummond D., Edmond J.M., Grant B.* On the barium data from the Atlantic GEOSECS expedition // *Deep-Sea Res.* 1977. V. 24. P. 613–649.
- Chow T.J., Goldberg E.D.* On the marine geochemistry of barium // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1960. V. 20. P. 192–198.
- Coffey M., Dehairs F., Collette O. et al.* The behaviour of dissolved barium in estuaries // *Estuar. Coast. Shelf. S.* 1997. V. 45. P. 113–121.
- Corliss J.B., Dymond J., Gordon L.I. et al.* Submarine thermal springs on the Galápagos Rift // *Science*. 1979. V. 203. P. 1073–1083.
- Dean W., Schreiber B.C.* Authigenic barite, leg 41 deep sea drilling project // *Proc. ODP. Init. Repts.* 1978. P. 105–112.
- Dehairs F., Chesselet R., Jedwab J.* Discrete suspended particles of barite and barium cycle in the open ocean // *Earth Planet. Sci. Lett.* 1980. V. 49. P. 528–550.
- Dehairs F., Goeyens L., Stroobants N., Bernard P., Goyet C., Poisson A., Chesselet R.* On suspended barite and the oxygen minimum in the Southern Ocean // *Glob. Biogeochem. Cycles*. 1990. V. 4. P. 85–102.
- Dehairs F., Stroobants N., Goeyens L.* Suspended barite as a tracer of biological activity in the Southern Ocean // *Mar. Chem.* 1991. V. 35. P. 399–410.
- Dymond J., Roth S.* Plum dispersed hydrothermal particles: A time series record of settling flux from the Endeavour Ridge using moored sensors // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1988. V. 52. P. 2525–2536.
- Dymond J., Suess E., Lyle M.* Barium in deep-sea sediment – a geochemical proxy for paleoproductivity // *Paleoceanography*. 1992. V. 7. P. 163–181.

- Eickmann B., Thorseth I.H., Peters M. et al.* Barite in hydrothermal environments as a recorder of seafloor processes: a multiple-isotope study from the Loki's Castle vent field // *Geobiology*. 2014. V. 12. P. 308–321.
- Evolution of the global biogeochemical Sulphur cycle / Eds. P. Brimblecombe, A.Yu. Lein. John Wiley and Sons, 1989. 241 p.
- Feely R.A., Geiselman T.L., Baker E.T. et al.* Distribution and composition of buoyant and non-buoyant hydrothermal plume particles from the Ashes vent at Axial volcano, Juan de Fuca Ridge // *J. Geophys. Res.* 1990. V. 95(B. 8). P. 12855–12874.
- Fisher N.S., Guillard R.R.L., Bankston D.C.* The accumulation of barium by marine phytoplankton grown in culture // *J. Mar. Res.* 1991. V. 49. P. 339–354.
- Gingele F.X., Dahmke A.* Discrete barite particles and barium as tracers of paleoproductivity in South Atlantic sediments // *Paleoceanography*. 1994. V. 9. P. 151–168.
- Gonzalez-Munoz M.T., Martinez-Ruiz F., Morcillo F. et al.* Precipitation of barite by marine bacteria – a possible mechanism for marine barite formation // *Geology*. 2012. V. 40. P. 675–678.
- Greiner J., Bollwerk S.M., Derkachev A.N. et al.* Massive barite deposits and carbonate mineralization in the Derugin Basin, Sea of Okhotsk: precipitation processes at cold seep sites // *Earth Planet. Sci. Lett.* 2002. V. 203(1). P. 165–180.
- Griffith E.M., Paytan A.* Barite in the ocean – occurrence, geochemistry and palaeoceanographic applications // *Sedimentology*. 2012. V. 59(6). P. 1817–1845.
- Jaeschke A., Jørgensen S.L., Bernasconi S.M. et al.* Microbial diversity of Loki's Castle € black smokers at the Arctic Mid-Ocean Ridge // *Geobiology*. 2012. V. 10. P. 548–561.
- Hayes Ch.T., Costa K.M., Anderson R.F. et al.* Global Ocean Sediment Composition and Burial Flux in the Deep Sea // Manuscript submitted to *Global Biogeochemical Cycles*. Published Online: Mon, 8 Feb. 2021. <https://doi.org/10.1002/essoar.10506119.1>
- Hsieh Yu-T., Henderson G.M.* Barium stable isotopes in the global ocean: Tracer of Ba inputs and utilization // *Earth Planet. Sci. Lett.* 2017. V. 473. P. 269–278.
- Horner T.J., Kinsley Ch.W., Nielsen S.G.* Barium-isotopic fractionation in seawater mediated by barite cycling and oceanic circulation // *Earth Planet. Sci. Lett.* 2015. V. 430. P. 511–522.
- Khrpounoff A., Vangriesheim A., Crassous P. et al.* Particle flux in the Rainbow hydrothermal vent field (Mid-Atlantic Ridge): dynamics, mineral and biological composition // *J. Mar. Res.* 2001. V. 59(4). P. 633–656.
- Kusakabe M., Mayeda S., Nakamura E.* S, O, and Sr isotope systematics of active vent materials from the Mariana back-arc basin spreading axis at 18° N // *Earth Planet. Sci. Lett.* 1990. V. 100. P. 275–282.
- Lalou C., Brichet E., Poupeau G. et al.* Growth rates and possible age of a North Pacific manganese nodule // *Marine geology and oceanography of the Central Pacific manganese nodule province* / Eds J.L. Bischoff, D.Z. Piper. N.Y., London: Plenum Press, 1979. P. 815–834.
- Lanzen A., Jørgensen S.L., Bengtsson M.M. et al.* Exploring the composition and diversity of microbial communities at the Jan Mayen hydrothermal vent field using RNA and DNA // *FEMS Microbiol. Ecol.* 2011. V. 77. P. 577–589.
- Lein A.Yu.* The isotopic mass balance of sulphur in oceanic sediments (the Pacific Ocean as an example) // *Mar. Chem.* 1985. V. 16. P. 249–257.
- Lukashin V.N., Rusakov V.Yu., Lisitzin A.P. et al.* Study of particle fluxes in the Broken Spur Hydrothermal Vent Field (29° N, Mid-Atlantic Ridge) // *Explor. Mining Geol.* 1999. V. 8. № 3, 4. P. 341–353.
- Martinez-Ruiz F., Jroundi F., Paytan A. et al.* Barium bioaccumulation by bacterial biofilms and implications for Ba cycling and use of Ba proxies // *Nat. Commun.* 2018. V. 9. P. 1619. <https://doi.org/10.1038/s41467-018-04069-z>
- Martinez-Ruis F., Paytan A., Gonzalez-Muñoz M.T. et al.* Barite formation in the ocean: Origin of amorphous and crystalline precipitates // *Chem. Geol.* 2019. V. 511. P. 441–451.
- Monnin C., Jeandel C., Cattaldo T., Dehairs F.* The marine barite saturation state of the world's oceans // *Mar. Chem.* 1999. V. 65. P. 253–261.
- Miyazaki T., Kimura J.I., Chang Q.* Analysis of stable isotope ratios of Ba by double-spike standard-sample bracketing using multiple-collector inductively coupled plasma mass spectrometry // *J. Anal. At. Spectrom.* 2014. V. 29. P. 483–490.
- Nürnberg C.C., Bohrmann G., Schluter M. et al.* Barium accumulation in the Atlantic sector of the Southern Ocean: Results from 190000-year records // *Palaeogeography*. 1997. V. 12. P. 594–603.
- Palmer M.R., Edmond J.M.* The strontium isotope budget in the modern ocean // *Earth Planet. Sci. Lett.* 1989. V. 92(1). P. 11–26.
- Paytan A., Griffith E.M.* Marine barite: recorder of variations in ocean export productivity // *Deep Sea Res., Part II*. 2007. V. 54. P. 667–705.
- Paytan A., Kastner M., Chavez F.P.* Glacial to interglacial fluctuations in productivity in the equatorial Pacific as indicated by marine barite // *Science*. 1996. V. 274. P. 1355–1357.
- Paytan A., Mearon S., Cobb K. et al.* Origin of marine barite deposits – Sr and S isotope characterization // *Geology*. 2002. V. 30(8). P. 747–750.
- Pedersen R.B., Rapp H., Thorseth T.H., Lilley M., Bariga F.J.A.S., Baumberger T. et al.* Discovery of a black smoker vent field and vent fauna at the Arctic Mid-Ocean Ridge // *Nat. Commun.* 2010. V. 1. P. 26.
- Rudnick R.L., Gao S.* Composition of the Continental Crust // *Treatise on Geochemistry (Second Edition)*. V. 4 / Eds H.D. Holland, K.K. Turekian. Oxford, UK, 2014. P. 1–51.
- Steen I., Dahle H., Stokke R. et al.* Novel barite chimneys at the Loki's Castle vent field shed light on key factor shaping microbial communities and functions in hydrothermal systems // *Frontiers in Microbiology*. 2016. V. 6. A. 1510.
- Stecher III H.A., Kogut M.B.* Rapid barium removal in the Delaware estuary // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1999. V. 63. P. 1003–1012.
- The Global biogeochemical Sulphur cycle / Eds M.V. Ivanov, J.R. Freney. N.Y., Chichester, Brisbane, Toronto: SCOPE, John Wiley and Sons, 1983. 470 c.
- Van Dover C.* The ecology of deep-sea hydrothermal vents. Princeton: University Press, 2000. 424 p.

Geochemical Cycle of Barium in the Ocean

A. Yu. Lein¹, *, M. D. Kravchishina¹, **

¹*Shirshov Institute of Oceanology, Russian Academy of Sciences, Nakhimovskiy prosp., 36, Moscow, 117997 Russia*

**e-mail: lein@ocean.ru*

***e-mail: kravchishina@ocean.ru*

This article discusses a model of the geochemical cycle of barium in the ocean, based on a few own and published data. Barium ion reacts with sulfate ion of various fluids (pore water, gas-liquid and methane-containing cold solutions, hydrothermal sulfate-sulfide solutions of rift zones) to form diagenetic hardly soluble barite. By the distribution of barium in the water column, one can judge the value of primary production in the modern and ancient ocean. The analysis of gas-liquid inclusions in barites allows one to determine the salinity and temperature of primary solutions i.e. restore the physicochemical conditions of mineral formation.

Keywords: barium, barite, ocean, diagenesis, sedimentation, methane seeps, hydrothermal fluids.

УДК 549.761.31:549.742.11(265.53)

ДОЛГОЖИВУЩИЙ ЦЕНТР ГАЗОВО-ФЛЮИДНЫХ ЭМАНАЦИЙ НА ЗАПАДНОМ СКЛОНЕ КУРИЛЬСКОЙ КОТЛОВИНЫ (ОХОТСКОЕ МОРЕ)

© 2021 г. А. Н. Деркачев^{a, *}, Н. А. Николаева^a, И. Б. Цой^a, Б. В. Баранов^b,
Н. Н. Баринов^c, А. В. Можеровский^a, А. А. Крылов^{d, e},
А. Б. Кузнецов^{e, f}, Н. Minami^g, А. Nachikubo^g

^aТихоокеанский океанологический институт им. В.И. Ильичева ДВО РАН,
ул. Балтийская, 43, Владивосток, 690041 Россия

^bИнститут океанологии им. П.П. Ширшова РАН,
Нахимовский просп., 36, Москва, 117997 Россия

^cДальневосточный геологический институт ДВО РАН,
просп. 100-летия Владивостока, 159, Владивосток, 690022 Россия

^dВНИИОкеангеология, Английский просп., 1, Санкт-Петербург, 190121 Россия

^eСанкт-Петербургский государственный университет, Институт Наук о Земле,
Университетская наб., 7–9, Санкт-Петербург, 199034 Россия

^fИнститут геологии и геохронологии докембрия РАН,
наб. Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199034 Россия

^gKitami Institute of Technology, 165 Koen-cho, Kitami, Hokkaido 090-8507, Japan

*e-mail: derkachev@poi.dvo.ru

Поступила в редакцию 31.08.2020 г.

После доработки 31.08.2020 г.

Принята к публикации 17.02.2021 г.

В работе приведены результаты комплексных исследований на участке карбонатно-баритовой минерализации, выявленной на западном склоне Курильской глубоководной котловины в Охотском море. Находки карбонатных конкреций и барита в отложениях разного возраста (миоцен–голоцен) свидетельствуют о существовании долгоживущего центра проявления газово-флюидных эманаций на этом участке дна – длительностью несколько миллионов лет. На основе диатомового анализа определен возраст вмещающих отложений: наиболее древние из них соответствуют позднему миоцену (7.67–6.57 млн лет). Происхождение карбонатно-баритовой минерализации связано с миграцией углеводородных (преимущественно метановых) и барий-содержащих газово-флюидных потоков, которые поступали не только из близповерхностных резервуаров, но и из глубинных источников. Эти потоки, наиболее вероятно, связаны с грязевым вулканизмом. В составе углеводородных газов поровых флюидов осадка отмечается повышенное содержание тяжелых гомологов метана, а для карбонатных образований характерен утяжеленный изотопный состав кислорода. Изотопный состав стронция ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) характеризуется существенно более низким значением (0.708581), по сравнению со стронцием воды современных морских бассейнов, что также может свидетельствовать о глубинной природе флюидов. Современная активность выражается в эпизодическом проявлении потоков газов в виде мощных гидроакустических аномалий в водной толще.

Ключевые слова: Курильская котловина, газово-флюидные эманации, возраст карбонатно-баритовой минерализации.

DOI: 10.31857/S0024497X21040029

Аномальные проявления холодных метановых газово-флюидных эманаций (cold seeps) на морском дне к настоящему времени открыты и изучены во многих районах Мирового океана [Кравчишина и др., 2017; Леин, Иванов, 2009; Aloisi et al., 2000; Bohrmann et al., 1998; Canet et al., 2006; Feng, Chen, 2015; Feng et al., 2019; Ge et al., 2009; Haas

et al., 2010; Han et al., 2004, 2008, 2013; Kutterolf et al., 2008; Liang et al., 2017; Liebetrau et al., 2014; Mazzini et al., 2004; Naehr et al., 2000, 2007; Novikova et al., 2015; Pierre, Fouquet, 2007; Roberts et al., 2010; Suess, 2014; Zhong et al., 2020; Обжиров и др., 2020 и многие др.]. Следует отметить, что значительная их часть приурочена к грязевулка-

ническим структурам как на морском дне [Aloisi et al., 2004; Bayon et al., 2013; Blinova et al., 2003, 2011; Chen et al., 2010; Díaz-del-Río et al., 2003, 2007; Ginsburg et al., 1999; Gontharet et al., 2007; Hein et al., 2006; Leon et al., 2006; Mazzini et al., 2004; Rovere et al., 2014; Касаткин и др., 2018; Kazizaki et al., 2018 и др.], так и в глубоководной озерной впадине Байкала [Калмычков и др., 2017, 2020]. С большинством из этих проявлений связано формирование в толще осадков и на поверхности морского дна карбонатной минерализации, основным источником углерода которой является микробиальное окисление метана [Леин, Иванов, 2009; Niemann et al., 2006; Orphan et al., 2001; Peckmann et al., 2001; Suess, 2014; Zhuang et al., 2019]. Значительно реже встречаются холодные газовой-флюидные потоки, в составе которых, наряду с метаном, присутствует барий. В результате в толще отложений и на поверхности морского дна формируется не только карбонатная, но и баритовая минерализация [Aharon, 2003; Aharon, Fu, 2000; Canet et al., 2013; Castellini et al., 2006; Dia et al., 1993; Feng, Roberts, 2011; Fu, Aharon, 1997; Fu et al., 1994; Hein et al., 2007; Kasten et al., 2012; McQuay et al., 2008; Naehr et al., 2000; Pierre, Fouquet, 2007; Roberts, 2001; Suess et al., 1998; Torres et al., 1996, 2002, 2003; Vanneste et al., 2013; Von Breymann et al., 1992; Feng et al., 2019; Zhang et al., 2020]. Наиболее крупное из известных в настоящее время подобных проявлений баритовой минерализации было обнаружено и детально изучено в котловине Дерюгина в Охотском море [Деркачев, Николаева, 2007; Деркачев и др., 2000; Обжиров и др., 2006; Блохин и др., 2018; Aloisi et al., 2004; Greinert et al., 2002] и в Калифорнийском бордерленде в районе разлома Сан Клементе [Gwiazda et al., 2019].

Определение времени формирования связанной с проявлением холодных сипов карбонатно-баритовой минерализации и, соответственно, времени функционирования той или иной газовой-флюидной системы остается во многих случаях труднорешаемой задачей. Известно, что аутигенные образования (прежде всего карбонатные), встречающиеся на участках проявления холодных сипов, могут предоставить информацию не только об источниках флюидов, миграционных путях, но и о возрасте этих флюидов [Ge et al., 2009; Suess, 2014; Zhang et al., 2020]. Хотя имеется мало информации о скоростях карбонатного осаднения на холодных сипах, полученные данные свидетельствуют, что карбонатные корки могут образовываться в пределах временного периода, составляющего даже несколько столетий [Bayon et al., 2009; Luff et al., 2004]. Данные по возрасту, определенному U–Th методом, показали, что интервал времени проявления метановых эманаций и, соответственно, формирования аутигенных карбонатов укладывается в несколько десятков

тысяч лет. Причем, интенсивность потоков газов имеет пульсационный характер во времени и возрастает главным образом в периоды низкого эвстатического уровня моря [Aharon et al., 1997; Bayon et al., 2005; Cremiere et al., 2013, 2014; Feng et al., 2019; Sauer, 2016; Suess, 2014; Teichert et al., 2003; Watanabe et al., 2008].

Более длительные периоды проявления газовой-флюидных эманаций (более 1 млн лет) свойственны грязевым вулканам, которые показывают различные циклические фазы активности [Aharon et al., 1997; Campbell, Francis, 1998; Campbell et al., 2002; 2008; Robertson et al., 1996].

В Охотском море в течение последних 20 лет (после выявленного ранее крупного проявления баритовой минерализации в котловине Дерюгина) исследованы многочисленные газовой-флюидные аномалии, однако они не выявили явных признаков присутствия баритов в осадках, хотя карбонатные конкреции и корки были встречены на многих станциях. Только в 59-м рейсе НИС “Академик М.А. Лаврентьев” в 2012 г. была обнаружена уникальная гидроакустическая аномалия типа газовый факел высотой более 2000 м, которая была приурочена к небольшому поднятию на западном склоне Курильской котловины (рис. 1).

На этом участке дна в 2013 г. в 62-м рейсе НИС “Академик М.А. Лаврентьев” были обнаружены в осадках аутигенные карбонаты и бариты. Предполагалось, что их образование связано с миграцией углеводородных (преимущественно метановых) и барий-содержащих газовой-флюидных потоков, приуроченных к грязевулканической структуре [Деркачев и др., 2015а, 2015б].

Дополнительно этот район был исследован в 2014–2015 гг. (67-й и 70-й рейсы НИС “Академик М.А. Лаврентьев”) в рамках российско-японско-корейского проекта SSGH (Sakhalin Slope Gas Hydrate). Были проведены исследования с целью установления источников и времени проявления газовой-флюидных эманаций [Operation Report ..., 2014, 2015]. В данном сообщении мы приводим новые данные о возрасте отложений, в которых обнаружена карбонатно-баритовая минерализация, что дало возможность рассматривать вопросы временного интервала функционирования холодных газовой-флюидных систем на островном склоне Курильской котловины.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

На выявленном участке газовой-флюидных эманаций на западном склоне Курильской котловины были проведены дополнительные геологические исследования: выполнено 5 станций с отбором отложений трубками (станции Lv67-31, Lv67-33, Lv70-40, Lv70-42 и Lv70-44) и одно дра-

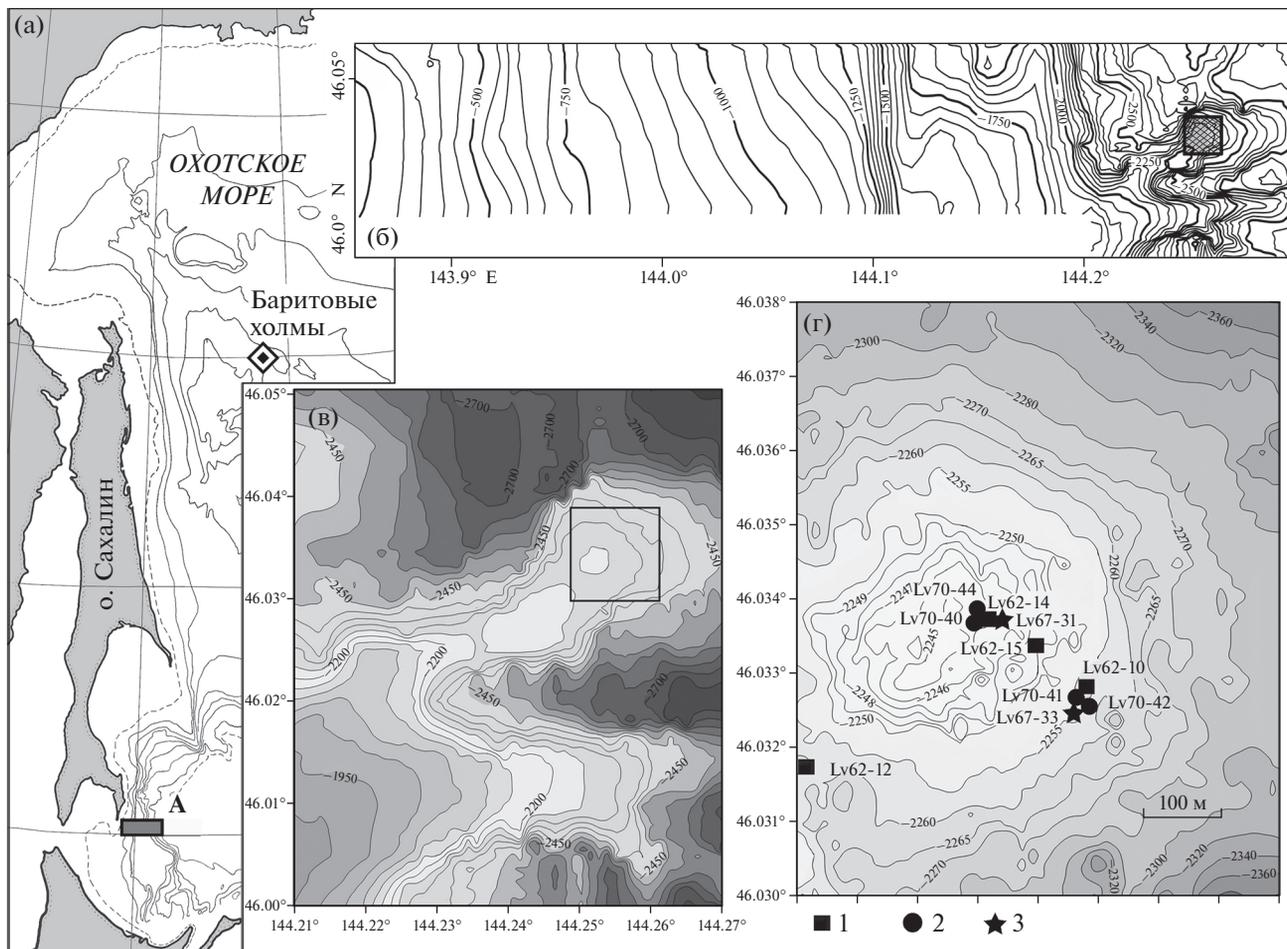


Рис. 1. Местоположение участка с карбонатно-баритовой минерализацией на западном склоне Курильской котловины в Охотском море.

а – общее расположение: ромбом показан район Баритовых холмов во впадине Дерюгина [Деркачев и др., 2000; Обжиров и др., 2006; Aloisi et al., 2004; Greinert et al., 2002], А – участок на западном склоне Курильской котловины; б–г – увеличенные фрагменты схемы для района исследований.

1–3 – станции опробования донных осадков в рейсах НИС “Академик М. Лаврентьев”: 1 – 62-й (2013 г.), 2 – 70-й (2015 г.), 3 – 67-й (2014 г.).

гирование (Lv70-41) (см. рис. 1г). Колонки донных отложений отбирались с помощью гидростатического пробоотборника ГСП-2 диаметром 138 мм и длиной 600 см. Внутрь него закладывались двухсекционные вкладыши – пластиковые трубы меньшего диаметра (125 мм).

Пробы отложений отмывались от глинистых частиц через набор сит под струей воды. Выделенные грубозернистые фракции анализировались под бинокулярным и поляризационным микроскопами с детальным описанием морфологических типов аутигенных минералов. В Дальневосточном геологическом институте ДВО РАН на электронном микроскопе EVO 50 XVP проводились исследования морфологических особенностей аутигенных минералов. Препараты предварительно напылялись тонкой пленкой платины. Для получения изображений применялись режи-

мы съемки во вторичных (SE) и обратно-отраженных (BSE) электронах. Для проведения рентгеноспектрального анализа химического состава минералов использовалась энергодисперсионная приставка к микроскопу INCA ENERGY 350 EDAX при ускоряющем напряжении 20 kV. Вещественный состав аутигенных карбонатных минералов и глинистых уплотненных обломков определялся на рентгеновском анализаторе (дифрактометре) ДРОН-2 в Тихоокеанском океанологическом институте ДВО РАН.

Отжим поровых вод и извлечение газовых компонентов проводились сразу же после подъема трубки на борт судна, а исследования выполнялись в лабораториях Технологического института г. Китами, Япония, по принятым методикам с помощью газового хроматографа (GC-14B, Shimadzu Corp.), оснащенного детекторами тер-

Таблица 1. Изотопный состав стронция (Sr) и химический состав карбонатной конкреции и обломка арагонитовой корки

Номер станции	Горизонт, см	Минерал	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ измер.*	Ca, %	Mg, %	Mn, мкг/г	Fe, мкг/г	Sr, мкг/г
Lv62-15	163–178	Арагонит	0.709160	36.6	1.6	605	17010	5180
Lv70-41		Mg-кальцит	0.708581	35.2	3.8	340	6280	810

Примечание. * Измеренные отношения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в образцах скорректированы к значению в стандарте SRM-987 = 0.710250.

мальной проводимости и пламенной ионизации (Sunpak-S, Shimadzu Corp.). В том же институте определялся изотопный состав газов из поровых вод осадков (аналитик А. Хачикубо) [Hachikubo et al., 2010]. Изотопный состав углерода газов выполнялся на приборе CFIRMS (DELTAplusX P, Thermo Finnigan). Ошибка определения составляла 0.1‰.

Изотопный анализ кислорода и углерода карбонатов, а также изотопный состав серы баритов выполнен в аналитическом центре Дальневосточного геологического института ДВО РАН (лаборатория стабильных изотопов, аналитик Т.А. Веливецкая). Измерение изотопных соотношений углерода и кислорода проведено на изотопном масс-спектрометре Finnigan MAT 252 с использованием двойной системы напуска. Вес анализируемых образцов составлял 2–5 мг. Воспроизводимость анализов $\delta^{18}\text{O}$ и $\delta^{13}\text{C}$ (1 σ) образцов составляла 0.1‰. Калибровка метода проведена по международным стандартам NBS18, NBS19, IAEA, CO8.

Изотопный состав Sr в двух образцах (Lv70-41 и Lv62-15, гор. 163–178) определялся в лаборатории изотопной хемотратиграфии и геохронологии осадочных пород Института геологии и геохронологии докембрия РАН. Химическая процедура включала предварительную промывку деионизованной водой и последующее растворение в 1 N HCl [Кузнецов и др., 2012]. Измерение изотопного состава Sr проводили на многоколлекторном масс-спектрометре Triton TI в режиме одновременной регистрации ионных токов всех изотопов. Воспроизводимость единичного измерения составляла $\pm 0.002\%$ (2SD). Средние значения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в стандартных образцах SRM 987 и EN-1, нормализованные к отношению $^{86}\text{Sr}/^{88}\text{Sr}$ 0.1194, составляли в период работы соответственно $0.710283 \pm \pm 0.000008$ ($2\sigma_{\text{средн}}$, $n = 20$) и 0.709212 ± 0.000006 ($2\sigma_{\text{средн}}$, $n = 7$). Измеренные значения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в образцах скорректированы к значению в стандарте SRM-987 = 0.710250 (табл. 1). В этих же образцах были определены концентрации Ca, Mg, Fe, Mn и Sr атомно-эмиссионным методом с использованием спектрометра ICPE-9000 (МАСВ СПбГУ, Санкт-Петербург).

Определение возраста осадков проводилось на основе анализа диатомовых водорослей. Для их выделения из осадков использовалась стандартная методика [Цой, Шастина, 2005]. Для определения возраста использовалась северитихоокеанская зональная диатомовая шкала Янагизавы–Акибы [Yanagisawa, Akiba, 1998] с уточненным возрастом диатомовых зон [Tada et al., 2015].

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Состав и возраст отложений

Распределение отложений, их состав в пределах изученного района дна отличаются большим разнообразием (рис. 2).

На некоторых участках, представляющих собой современные аседиментогенные обстановки, на поверхность дна выходят плотные слаболигифицированные осадочные породы. Они были подняты драгой Lv70-41 с глубины 2260–2250 м в виде крупных глыб размером до 40 см. Глыбы представлены диатомитами (терригенно-диатомовыми отложениями) зеленовато-серого цвета, верхняя часть которых (мощностью 2–3 см) имеет желтовато-коричневый оттенок за счет окисления. На поверхности глыб заметны следы деятельности зарывающихся донных организмов (ходы илоедов). В виде включений в отдельных глыбах обнаружены крупные карбонатные конкреции размером до 17–22 см (рис. 3).

Диатомовые комплексы, выделенные из различных интервалов (0–2, 3–4, 5–6 и 8–9 см) осадочных пород в образце станции Lv70-41, характеризуются довольно однородным видовым составом и количественным соотношением. Всего определено 75 видов диатомей и 8 видов силикофлагеллат. Из 75 видов диатомей 21 вид представлен вымершими формами. Вымершие виды многочисленны и составляют 44.8–61.1% численности комплекса.

Диатомовые комплексы содержат виды, характерные для конца позднего миоцена–плиоцена: *Neodenticula kamtschatica* (Zabelina) Akiba et Yanagisawa, *Nitzschia rolandii* Schrader, *Eupyxidicula zabelinae* (Jousé) S. Blanco & C.E. Wetzel, *Thalassiosira jacksonii* Koizumi et Barron, *T. gravida* f. *fossilis* Jousé, *T. antiqua* (Grunow) Cleve, *T. insigna*

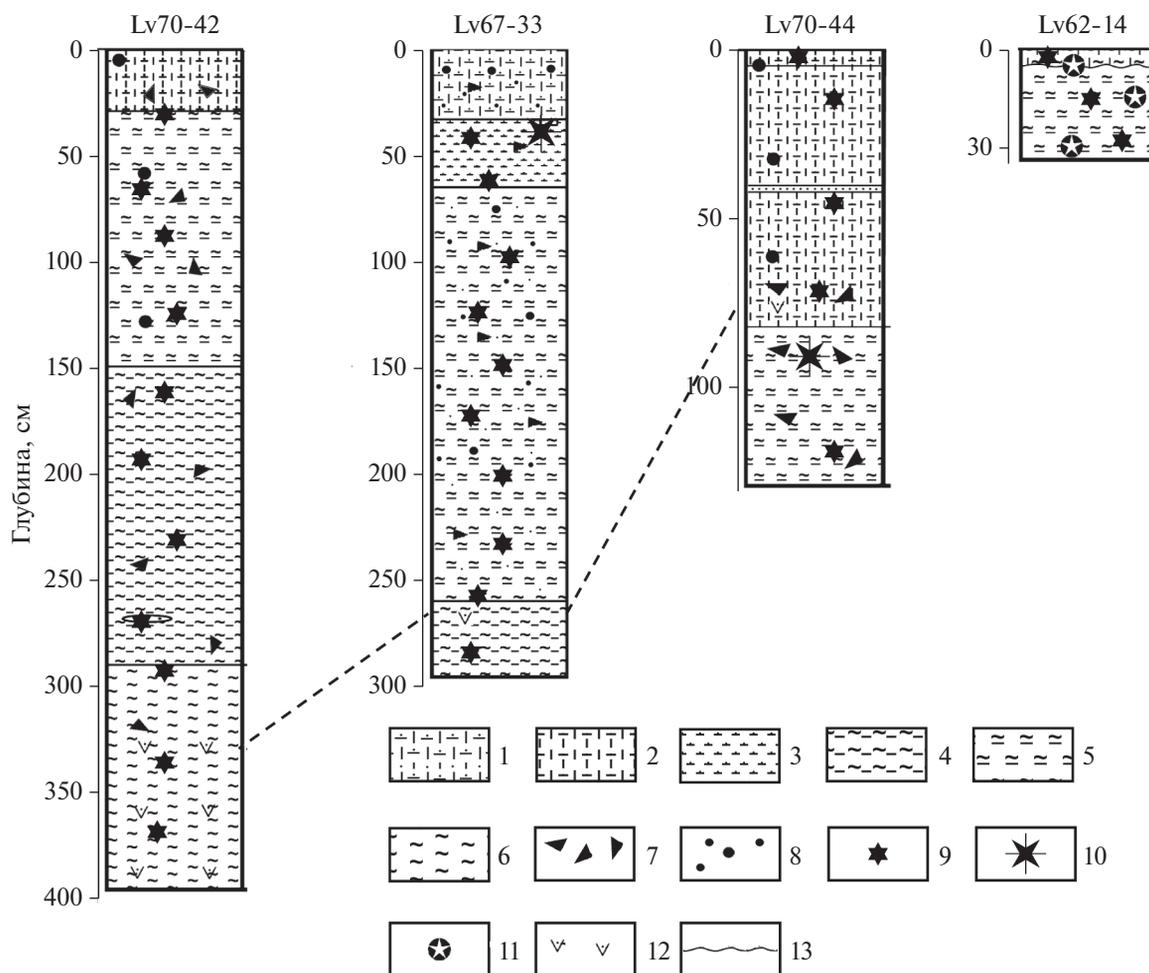


Рис. 2. Типичные колонки отложений западного склона Курильской котловины с признаками карбонатной и баритовой минерализации.

1–6 – гранулометрические типы осадков: 1 – миктит песчано-алевритовый, 2 – миктит алеврито-песчаный, 3 – песок алевритовый, 4 – алеврит пелитовый, 5 – пелит алевритовый, 6 – пелит; 7 – обломки “грязевулканических” брекчий; 8 – гравий и галька ледового разноса; 9 – бариты разного морфологического облика; 10 – обломки арагонитовых корок; 11 – карбонатные конкреции; 12 – примесь пемзы; 13 – видимые перерывы в осадконакоплении. Пунктирной линией показана стратиграфическая корреляция колонок на основе присутствия пемзы.

(A.P. Jousé) D.M. Harwood & T. Maruyama, типичные для зоны *Neodenticula kamtschatica*, а также виды более широкого возрастного диапазона (*Odontella aurita* (Lyngbye) Agardh, *Cymatosira debyi* Tempère et Brun, *Thalassionema nitzschioides* (Grunow) Mereschkowsky, *Coscinodiscus marginatus* Ehrenberg, *Thalassiothrix longissima* Cleve et Grunow, *Rhizosolenia styliformis* Brightwell, *Chaetoceros* spp., *Fragilariopsis oceanica* (Cleve) Hasle, *F. cylindrus* (Grunow) Krieger). Эти виды составляют в диатомовых комплексах 83–84%.

Видовой состав диатомей характерен для зоны *Neodenticula kamtschatica* (6.57–3.93/3.40 млн лет) конца позднего миоцена–раннего плиоцена. Появление в верхнем интервале (0–4 см) видов *Shionodiscus biporus* (Shiono) Alverson, Kang et Theriot, *Shionodiscus oestrupii* (Hasle) Alverson,

Kang et Theriot, *Thalassiosira jouseae* Akiba позволяет отнести его к подзоне *Shionodiscus oestrupii* (5.56–3.93/3.40 млн лет) раннего плиоцена, в то время как нижний интервал (5–9 см), вероятно, относится к подзоне *Nitzschia rolandii* (6.57–5.56 млн лет) позднего миоцена.

Следует отметить, что древние переотложенные виды диатомей отмечены в единичных экземплярах и только в верхнем интервале (0–4 см) раннего плиоцена. Они представлены миоценовыми морскими (*Cavitatus jouseanus* (Sheshukova) Williams, *Ikebea tenuis* (Brun) Akiba) и пресноводными (*Alveolophora jouseana* (Moiseeva) Moiseeva, *Aulacoseira praegrnulata* var. *praeislandica* f. *praeislandica* (Simonsen) Moiseeva) видами.

Силикофлагеллаты характеризуются высокой численностью холодноводного вида *Octactis*

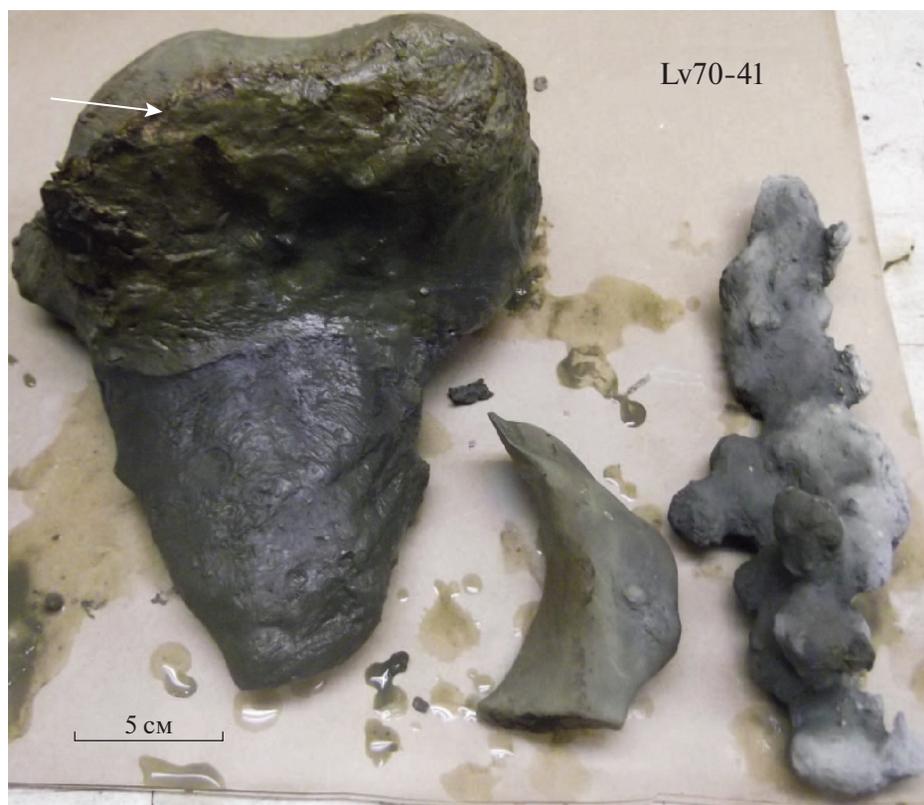


Рис. 3. Крупные карбонатные конкреции разного морфологического облика в толще диатомитов неогенового возраста (станция Lv70-41). Стрелкой показана поверхность раздела вода–осадок, подчеркнутая смектитизированным осадком и тонкой корочкой гидроксидов железа и марганца.

speculum (Ehrenberg) F.H. Chang, J.M. Grieve & J.E. Sutherland, а также видами *Cannopilus binocularis* (Ehrenberg) Lemmermann, *C. jimlingii* (Bukry) Desikachary et Prema, *Dictyochoa fibula* Ehrenberg, *D. pentagona* (Schulz) Bukry et Foster, *Distephanus lingii* Kobayashi, *D. boliviensis* (Frenguelli) Bukry et Foster, *D. minutus* (Bachmann) Bukry et Foster. Эти виды обычно ассоциируют с диатомеями зоны *Neodenticula kamtschatica* [Цой, 2011]. Разнообразие и высокая численность силикофлагеллат указывают на высокую продуктивность вод, характерную для зон апвеллинга.

Экологическая структура диатомовых комплексов довольно однородна. Они содержат приблизительно равное количество морских планктонных неритических (49.8–56.6%) и океанических (42–48.8%) видов, что характерно для осадков континентальных склонов. Содержание прибрежных бентосных видов ничтожно, а пресноводные виды представлены только в верхнем интервале и только вымершими видами, что указывает на практически полное отсутствие влияния берегового стока.

Аналогичные по составу, цветовой гамме и возрасту литифицированные осадочные породы

неогенового возраста были подняты трубкой в центральной части поднятия на глубине 2245 м (станция Lv70-40) (см. рис. 1г). От поверхности дна и до горизонта 18 см они представлены очень плотными терригенно-диатомовыми отложениями зеленовато-желтого цвета, с поверхности покрытыми тонкой (около 1–2 мм) корочкой гидроксидов железа и марганца. Ниже этого горизонта они сменяются серовато-зелеными отложениями такого же состава. В нижней части колонки (гор. 40–47 см) обнаружены угловатые обломки (размером до 4–7 см) тех же различающихся по цвету осадочных пород, но, вероятно, с признаками брекчирования. Видовой состав диатомей и силикофлагеллат в этих породах также соответствует комплексу диатомовой зоны *Neodenticula kamtschatica* (6.57–3.93/3.40 млн лет) конца позднего миоцена–раннего плиоцена.

В привершинной части поднятия были взяты 4 трубки (Lv67-31, Lv67-33, Lv70-42 и Lv70-44), которые вскрыли разновозрастные отложения мощностью 1.3–4 м (см. рис. 2). В верхней части колонок отложения представлены умеренно уплотненными терригенно-глинистыми микритами со значительной примесью песчаных ча-

стиц. Они также содержат включения гравия и реже — гальки ледового разноса. Нижняя часть колонок сложена плотными глинистыми отложениями (алевроито-пелитами и пелитами) серыми и зеленовато-серыми. Явных признаков перерывов в осадконакоплении, а также нарушений текстуры не наблюдалось. В отложениях постоянно (по всей длине колонок) присутствует переменное небольшое количество примеси мелких (от 2–5 до 15 мм) плотных комочков светло-зеленых и зеленовато-серых осадочных пород, а также пеллет такого же состава. По данным рентгеновской — дифрактометрии, комочки сложены неупорядоченными смешаннослойными образованиями диоктаэдрический смектит-слюда с содержанием слюдистых пакетов до 30%. Кроме отмеченных комочков, в отложениях колонки постоянно присутствует небольшое количество примеси барита различного морфологического облика, причем в ряде случаев — в виде включений непосредственно в комочках. Не исключено, что отмеченные включения принадлежат к продуктам грязевулканических брекчий.

В колонке Lv67-33 (мощность 297 см) в интервале 70–290 см встречены холодноводные океанические виды *Thalassiothrix longissima* Cleve et Grunow, *Actinocyclus curvatulus* Janisch, *Coscinodiscus marginatus* Ehrenberg, *Rhizosolenia hebetata* Bailey и неритические *Actinoptychus senarius* (Ehrenberg) Ehrenberg, *Chaetoceros* spp., *Thalassiosira grvida* f. *fossilis* Jousé, *Odontella aurita* (Lyngbye) Agardh, *Thalassionema nitzschioides* (Grunow) Merschowsky, *Paralia sulcata* (Ehrenberg) Cleve, составляющие 28.4–60.5% диатомового комплекса. По присутствию ряда других видов диатомей, отложения колонки подразделены на три интервала с характерными комплексами диатомей: верхний интервал (70–150 см ниже поверхности дна) с комплексом 1, а также средний (160–260 см) и нижний (260–290 см) с комплексами 2 и 3 соответственно.

Комплекс 1 (интервал 70–150 см) соответствует зоне *Neodenticula seminae* (0.31–0.0 млн лет) позднего плейстоцена—голоцена. Кроме вышеперечисленных видов, он характеризуется видами *Neodenticula seminae* (Simonsen et Kanaya) Akiba et Yanagisawa, *Bacterosira bathyomphala* (Cleve) Syvertsen & Hasle, *Shionodiscus latimarginatus* (Makarova) Alverson, Kang et Theriot, *Rhizosolenia setigera* Brightwell, *Thalassiosira eccentrica* (Ehrenberg) Cleve, *Ditylum brightwellii* (West) Grunow, *Fragilariopsis oceanica* (Cleve) Hasle. Количество вымерших видов в образцах из этого интервала обычно не превышает 10%, за исключением горизонта 100–105 см, где их количество достигает 20.6%. Отмечается незначительное количество бентосных (0.5%) и пресноводных (0.8%) видов. Доминируют планктонные неритические виды (49–75.4%), океанические виды составляют 18.4–50%.

Такое соотношение экологических групп диатомей характерно для осадков внешнего шельфа—верхнего склона.

Комплекс 2 (интервал 160–260 см) характеризуется высокой численностью вида *Eupyxidicula zabelinae* (Jousé) S. Blanco & C.E. Wetzel (14.8–29.5%), видами *Neodenticula kamtschatica* (Zabelina) Akiba et Yanagisawa, *Thalassiosira antiqua* (Grunow) Cleve, *T. insigna* (A.P. Jousé) D.M. Harwood & T. Maruyama, *Eupyxidicula turris* (Greville) S. Blanco & C.E. Wetzel. Постоянными компонентами являются вымершие в миоцене виды *Stephanogonia hanzawae* Kanaya, *Ikebea tenuis* (Brun) Akiba, *Actinocyclus ingens* Rattray, *Eupyxidicula schenckii* (Kanaya) S. Blanco & C.E. Wetzel и др. Данный комплекс соответствует зоне *Neodenticula kamtschatica* (6.57–3.93/3.4 млн лет) конца позднего миоцена—раннего плиоцена.

В комплексе резко преобладают планктонные неритические виды (75.3–90.2%) при незначительном количестве бентосных (1.2%) и пресноводных (1.6%) видов, что характерно для осадков внешнего шельфа.

Комплекс 3 (интервал 260–290 см) отличается доминированием позднемиоценовых видов *Rouxia californica* Peragallo, *Thalassiosira manifesta* Sheshukova, *T. marujamica* Sheshukova, *T. temperei* (J. Brun) F. Akiba & Y. Yanagisawa, *Nitzschia rolandii* Schrader и др. *Ikebea tenuis* (Brun) Akiba. Большинство видов этого интервала характерны для зоны *Rouxia californica* (7.67–6.57 млн лет) конца позднего миоцена. Экологическая структура диатомового комплекса этого интервала близка комплексу 2, что указывает на сходство условий формирования осадков среднего и нижнего интервалов колонок. Комплекс 3 отличается максимальным количеством вымерших видов (46–64%), среди которых отмечены *Odontella sawamurae* Akiba, *Kisseleviella ezoensis* Akiba, *Pseudotriceratium radiosoreticulatum* (Grunow) Fenner, характерные преимущественно для комплекса зоны *Thalassiosira praepraga* (24.0–20.3 млн лет) конца позднего олигоцена—раннего миоцена, распространенного на западном и северном склонах Курильской глубоководной котловины Охотского моря [Цой, Шастина, 2005]. Отмечены также *Azpeitia vetustissima* (Pantocsek) Sims, *Kisseleviella carina* Sheshukova, *Spinosira dentata* (O. Korotk.) Kozyrenko et Makarova и другие виды раннего—среднего миоцена.

Таким образом, согласно результатам диатомового анализа, на станциях Lv70-41, Lv70-40 и Lv67-33 (интервал в 160–260 см ниже поверхности дна) вскрыты отложения позднемиоцен—раннеплиоценового возраста, соответствующие диатомовым зонам *Rouxia californica* (7.67–6.57 млн лет) и *Neodenticula kamtschatica* (6.57–3.93/3.4 млн лет). Терригенно-диатомовые отложения (образцы станций Lv70-41 и Lv70-40) формировались в

верхнебатиальной зоне в относительно спокойных условиях при слабом влиянии берегового сноса, о чем свидетельствует ничтожное количество переотложенных древних диатомей и бентосных видов. Отложения этого же возрастного интервала на станции Lv67-33 накапливались, вероятно, на меньших глубинах, скорее всего в зоне внешнего шельфа, на что указывает заметное количество древних переотложенных диатомей. На этой же станции в верхней части колонки установлены отложения позднего плейстоцена—голоцена (зона *Neodenticula seminae*, 0.31–0.0 млн лет); со стратиграфическим несогласием и размывом, признаки которого визуальным образом не наблюдаются, они залегают на отложениях конца позднего миоцена—раннего плиоцена.

Следует отметить, что переотложенные вымершие виды характерны преимущественно для осадков колонок Lv62-14 и Lv67-33. Эти виды представлены группами разного возраста: 1 — позднего олигоцена—раннего миоцена, 2 — раннего—среднего миоцена, 3 — среднего—позднего миоцена, 4 — позднего миоцена—плиоцена, и встречаются в отложениях соответствующего возраста, широко развитых как на прилегающей суше (острова Сахалин и Хоккайдо), так и на дне Охотского моря [Выпова, 1990; Шешукова-Порецкая, 1967; Цой, Шастина, 2005; Цой и др., 2003; Akiba et al., 2000; Morita et al., 1996].

Типы аутигенной минерализации. Важным диагностическим признаком существования потока газово-флюидных эманаций на рассматриваемом участке дна являются находки аутигенных минералов (карбонатов и барита) в толще отложений и на поверхности морского дна.

Карбонаты. Ранее было отмечено присутствие арагонитовых корок на станции Lv62-10 и небольших карбонатных конкреций в плейстоцен-голоценовых отложениях станции Lv62-14 [Деркачев и др., 2015a]. Небольшие обломки (до 1.5–2.5 см) белого цвета, по структуре и минеральному составу сходные с арагонитовыми корками станции Lv62-10, были обнаружены также в колонках Lv62-15 (гор. 187–193 см) и Lv67-33 (горизонт 24 см) (см. рис. 2). Они представляют собой скопления радиально-игольчатых кристаллических агрегатов арагонита в глинистом матриксе вмещающих осадков (рис. 4а). Скорее всего, эти обломки являются фрагментами арагонитовых корок, образовавшихся вблизи выходов газов на морское дно. В поровом пространстве корок были обнаружены кристаллы вторичного хлорида кальция, вероятно, антарктита ($\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) (?) (см. рис. 4б).

Крупные, очень твердые карбонатные конкреции удлиненно-овальной и грибообразной формы размером до 17–22 см были обнаружены в образцах литифицированных диатомитов неогено-

вого возраста (станция Lv70-41) (см. рис. 3). Причем отдельные конкреции не только находятся в толще диатомитов зеленовато-серого цвета, но и секут приповерхностную окисленную желтую корку диатомитов, выходя на поверхность раздела вода—осадок, который выделяется по присутствию своеобразного кольца-окантовки, сложенного зеленым смектитизированным осадком с тонкой (около 1–2 мм) корочкой гидроксидов железа и марганца (см. рис. 3). По данным рентгеновской дифрактометрии, конкреции состоят преимущественно из высокомагнезиального кальцита ($d_{104} = 2.997$) [Reeder, Sheppard, 1984], что соответствует содержанию 13.0 мол. % MgCO_3 . В конкрециях присутствует 9–18% примеси терригенного материала вмещающих осадков (кварца, плагиоклаза). Высокомагнезиальный кальцит, слагающий конкрецию со станции Lv70-41, характеризуется высоким содержанием Fe (6280 мкг/г), Mn (340 мкг/г) и Sr (810 мкг/г), а отношение $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в нем равно 0.708581 (см. табл. 1). Значения $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ в кальцитовом материале конкреции составляют соответственно -45.7‰ – -50.3‰ PDB и 4.8‰ – 5.1‰ PDB (табл. 2). Эти значения весьма близки установленным в карбонатных конкрециях станции Lv62-14: $\delta^{13}\text{C} = -38.8\text{‰}$ – -53.4‰ PDB, $\delta^{18}\text{O} = 4.6\text{‰}$ – 5.6‰ PDB [Деркачев и др., 2015a].

По результатам электронно-микроскопических исследований (EDAX-спектры), содержание MgO в пластинчато-клиновидных кристаллах магнезиальных кальцитов станции Lv70-44 (гор. 115–130 см) составляет 3.8 мас. %, или 9.3 мол. % MgCO_3 .

В виде редкой примеси в колонке Lv70-42 (горизонт 130–140 см) встречаются небольшие корочки толщиной 3–4 мм белого цвета, сложенные плотноупакованными агрегатами клиновидных кристаллов кальцита и магнезиального кальцита (см. рис. 4д, е) с содержанием MgCO_3 , варьирующим в основном от 0 до 10.6 мол. % (ед. — до 20.2 мол. %).

В отложениях станции Lv62-15 (горизонт 163–178 см) обнаружены обломки корок арагонитового состава, с невысоким содержанием Mg (до 1.8%) и заметно обогащенными Fe (до 1.7%) и Mn (до 0.6%). Концентрация Sr достигает 5180 мкг/г, а отношение $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ равно 0.709160 (см. табл. 1).

В толще отложений голоцен-плейстоценового возраста признаков карбонатной минерализации не обнаружено. Исключением являются осадки станции Lv62-14, где в нижней части колонки (горизонт 22–33 см) присутствуют небольшие карбонатные конкреции и единичные зерна карбонатно-баритовых образований [Деркачев и др., 2015a]. Эти зерна образованы щетками тонких войлоковидных кристаллов барита, включающи-

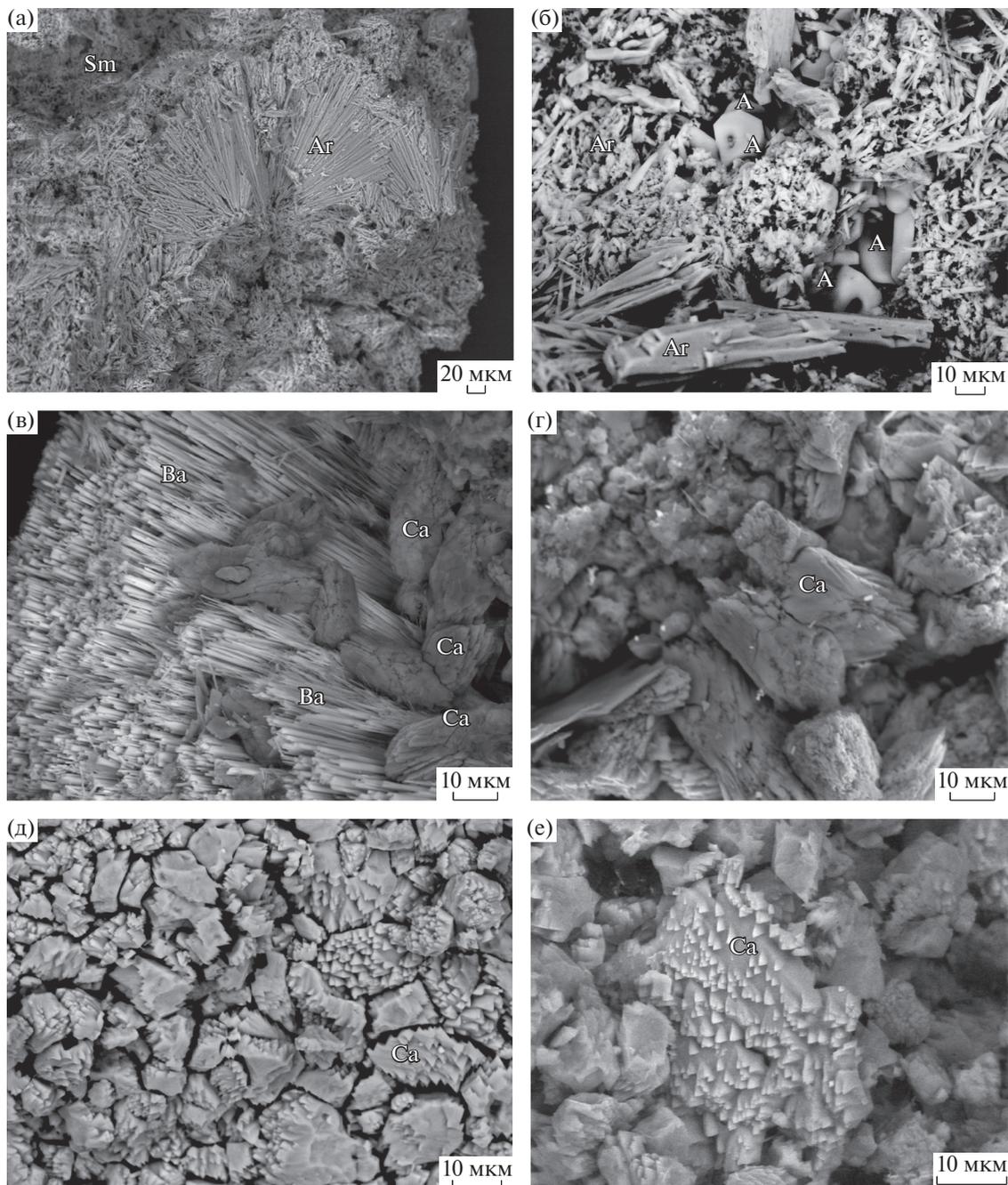


Рис. 4. Морфологические разновидности карбонатных новообразований в отложениях колонок.

а – скопление радиально-игольчатых кристаллов арагонита (Ar) в глинистом матриксе (темно-серый фон – смектиты (Sm) вмещающих отложений, станция Lv67-33); б – бесформенные скопления мелких игольчатых кристаллов арагонита (Ar) с редкими обломками более крупных кристаллов, в поровом пространстве видны кристаллы вторичного гексагидрата хлорида кальция – антарктита $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (?); в – карбонатно-баритовая минерализация в осадках колонки Lv70-42 (гор. 130–140 см), Ba – агрегаты игольчатых кристаллов барита, Ca – чечевицеобразные агрегаты клиновидно-пластинчатых кристаллов Mg-кальцита; г – агрегаты кристаллов Mg-кальцита в отложениях колонки Lv70-44 (гор. 115–130 см); д – карбонатные корки, сложенные плотно упакованными агрегатами клиновидных кристаллов кальцита и низкомагнезиального кальцита; е – увеличенный фрагмент этой же корки, хорошо заметны концевые грани клиновидных кристаллов низкомагнезиального кальцита.

Таблица 2. Изотопный состав углерода и кислорода карбонатных конкреций и корок из отложений “грязевого” вулкана

Номер станции	Горизонт, см	Минерал	$\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$	$\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$	$\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}}$
Lv62-10	0	Арагонитовая корка	-43.1	35.7	4.6
Lv62-10*	0	Арагонитовая корка	-30.0	—	—
Lv62-15	163–178	Обломок арагонитовой корки	-45.5	36.7	5.6
Lv62-15*	163–178	То же	-49.8	—	—
Lv67-33	24	То же	-50.1	35.8	4.8
Lv67-33*	10	То же	-49.9	—	—
Lv67-33*	23	То же	-46.3	—	—
Lv62-14	20–25	Карбонатная плотная конкреция (Mg-кальцит)	-52.7	36.7	5.6
Lv62-14	30	Карбонатная плотная трубчатая конкреция (Mg-кальцит)	-51.6	36.8	5.7
Lv62-14*	0–1	Карбонатная плотная конкреция (Mg-кальцит)	-52.9	—	—
Lv62-14*	10	То же	-52.1	—	—
Lv62-14*	20–25	То же	-52.3	—	—
Lv62-14*	30	Карбонатная плотная трубчатая конкреция (Mg-кальцит)	-48.2	—	—
Lv70-41-1		Крупная плотная карбонатная конкреция (Mg-кальцит)	-50.3	32.6	5.1
Lv70-41-2		То же	-45.7	35.9	4.8

Примечание. Анализы выполнены в ДВГИ ДВО РАН (аналитик Т.А. Веливецкая). * Анализы выполнены в Kitami Institute of Technology, г. Китами, Япония (аналитик А. Хачикубо).

ми многочисленные чечевицеобразные кристаллы высокомагнезиального кальцита (15.8–20.2 мол. % MgCO_3) размером до 30–40 мкм (см. рис. 4в). По данным диатомового анализа возраст осадков этой части колонки приходится на ранний плейстоцен (около 1–2 млн лет).

Барит. В отложениях колонок Lv67-33, Lv70-42, Lv70-40 и Lv70-44 барит характеризуется большим разнообразием морфологических форм. Он встречается в виде единичных зерен или небольшой примеси в отложениях (практически по всей длине колонок). Большая часть барита ассоциируется с обломками слаболитифицированных зеленовато-серых пород, которые присутствуют в отложениях указанных выше колонок. В этих обломках барит выполняет пространство между терригенными обломочными частицами песчано-алевритовой размерности с образованием по-

рового цемента (рис. 5а, б) или развивается в поровом пространстве глинистых осадков (см. рис. 5в, г).

Выделяется несколько морфологических типов баритовых агрегатов: а) друзы крупных (до 50–100 мкм) кристаллов барита со сглаженными концевыми гранями и многочисленными кавернами (признаками растворения) (см. рис. 5а); б) друзы пластинчато-клиновидных кристаллов (до 20–40 мкм) (см. рис. 5б); в) друзы игольчато-клиновидных кристаллов (до 40–100 мкм) (см. рис. 5г); г) шаровидные агрегаты, сложенные сросшимися кристаллами барита пластинчатой формы (см. рис. 5д).

Реже встречаются угловатые обломки тонких беловато-серых корочек, состоящих из сростков беспорядочно ориентированных баритовых кри-

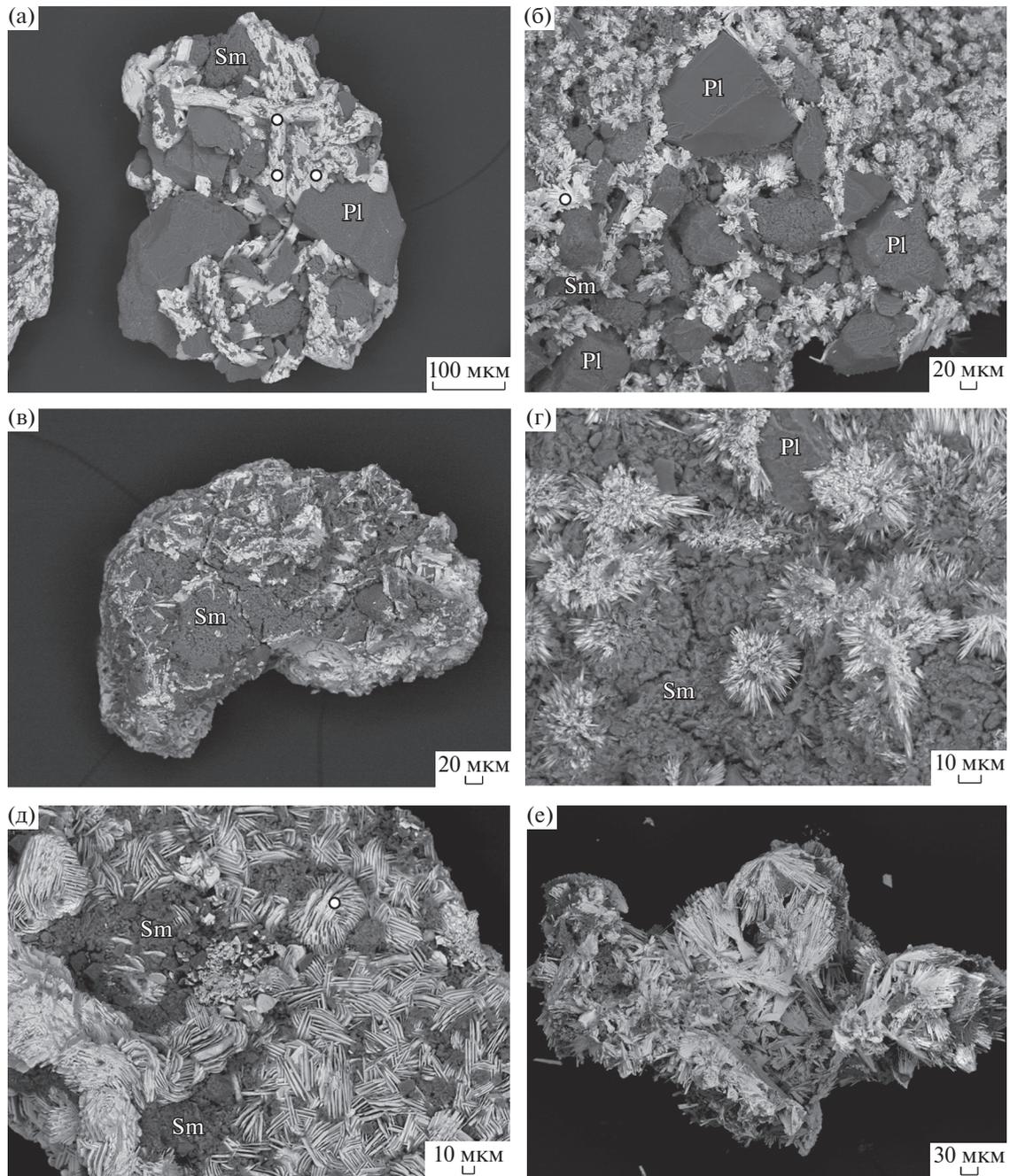


Рис. 5. Морфологические разновидности включений барита в отложениях “грязевого вулкана”.

а – цементация крупными кристаллами барита порового пространства песчано-алевритовых отложений неогенового возраста (ст. Lv70-41). Заметны следы частичного растворения барита, выраженные сглаженными краями кристаллов и микрокавернами; б – то же, друзы многочисленных клиновидных кристаллов барита (поровый баритовый цемент) (ст. Lv67-33, гор. 15–30 см): Pl – зерна плагиоклазов, Sm – глинистые агрегаты; в – скопление многочисленных одиночных кристаллов и розетковидных агрегатов барита в поровом пространстве глинистых осадков (Sm) (ст. Lv67-33, гор. 10 см); г – друзы игольчато-клиновидных кристаллов барита в поровом пространстве терригенных алевритово-глинистых отложений (ст. Lv67-33, гор. 165–180 см); д – друзы пластинчатых кристаллов барита в алевритово-глинистых отложениях (ст. Lv67-33, гор. 285–295 см); е – фрагмент баритовой корки с радиально-лучистыми скоплениями кристаллов барита (ст. Lv67-33, гор. 240–255 см).

сталлов пластинчатой формы (см. рис. 5е, рис. 6б, в) или собранных в виде лучистых розеток и тесно сросшихся шаров (см. рис. 6а, г). Как правило, последние покрывают внутренние стенки ходов

зарывающихся донных организмов и их остатков, образуя псевдоморфозы заполнения [Деркачев и др., 2000, 2015а]. Редко встречаются агрегаты тонких игольчатых микрокристаллов барита, об-

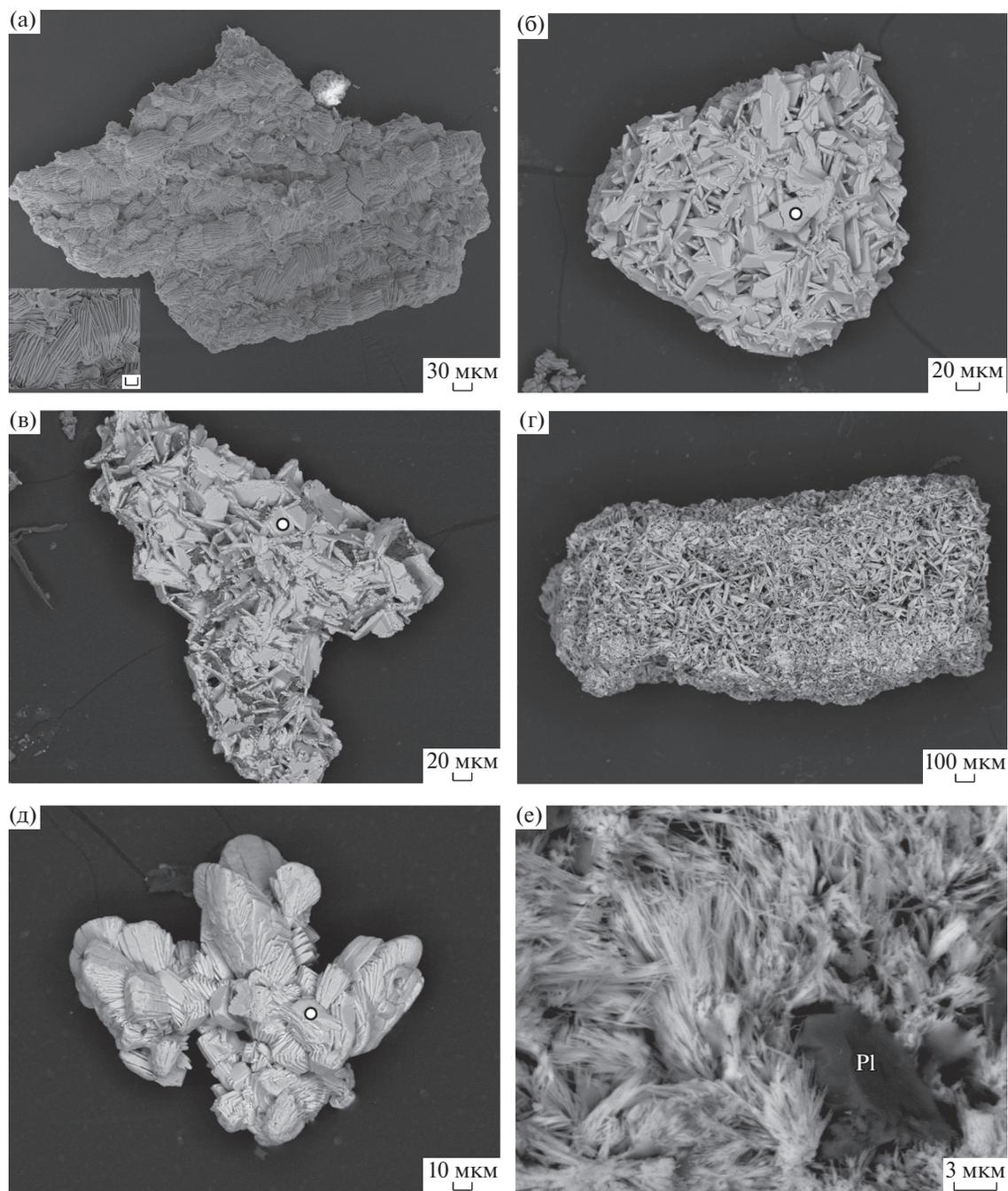


Рис. 6. Корки кристаллов барита и псевдоморфозы заполнения ходов зарывающихся донных организмов в отложениях колонок.

а – фрагменты тонкой баритовой корочки, сложенной плотно упакованными шаровидными агрегатами пластинчатых кристаллов барита (ст. Lv67-33, гор. 165–180 см), на врезке – увеличенный фрагмент; б – крупные обломки баритовых корок, сложенные тесно сросшимися беспорядочно ориентированными кристаллами барита пластинчатой формы (ст. Lv70-44, гор. 70–85 см); в – то же; г – обломок баритовой корки из трубчатых образований, выстилающей полости ходов зарывающихся донных организмов (псевдоморфозы заполнения) и образованной беспорядочно ориентированными микрокристаллами барита клиновидной и пластинчатой формы (ст. Lv62-14, гор. 10–15 см); д – розетки агрегатов крупных чечевицеобразных кристаллов барита (ст. Lv70-44, гор. 70–85 см); е – агрегаты тонких игольчатых микрокристаллов барита, образующих войлоковидные скопления (ст. Lv67-33, гор. 285–295 см).

разующих войлоковидные скопления (см. рис. 6е).

В виде единичных зерен присутствуют друзы чистых кристаллов барита клиновидно-пластинчатой формы (см. рис. 6д) и баритовые микроконкреции желтовато-коричневого цвета (размером менее 0.5 мм) и их сростки. Шаровидные микроконкреции обычны в отложениях колонки Lv70-40, представленных уплотненными отложениями неогенового возраста с признаками брекчирования.

В слаболитифицированных осадочных породах неогенового возраста (диатомитах) станции Lv70-41 в значительном количестве присутствуют агрегаты баритовых кристаллов, цементирующие створки диатомей (поровый баритовый цемент) или полностью их заполняющие (рис. 7). Размер баритовых агрегатов от долей миллиметра до 0.3 см. Внутренние части створок диатомей заполнены многочисленными тесно срощившимися кристаллами барита преимущественно столбчатой и пластинчатой форм (см. рис. 7б, в, д). Баритовый цемент такого же облика распространяется и за пределы отдельных диатомей. Многие баритовые кристаллы имеют сглаженные очертания концевых граней, что может служить признаком их частичного растворения (см. рис. 7а, б, в, д). Отдельные створки диатомей заполнены друзами столбчатых и пластинчатых кристаллов барита идеальной формы, без видимых признаков растворения (см. рис. 7е).

По данным микрохимических анализов (EDAX-спектры), содержание BaO в кристаллах барита из агрегатов различного морфологического облика составляет от 54.4 до 67.0, в среднем 62.1 мас. %. В качестве постоянной примеси в них присутствует SrO — 0.97–5.0 мас. % (ед. — до 7.8 мас. %); в среднем — 2.85 мас. % (табл. 3). Барит отдельных морфологических типов (например, пластинчатые кристаллы розетковидных агрегатов, см. рис. 6а) не содержит примеси SrO. Изотопный состав серы ($\delta^{34}\text{S} = 68.5\%$ STD), определенный в барите из диатомитов станции Lv70-41, свидетельствует о его диагенетическом происхождении и образовании за счет бактериальной сульфат-редукции [McCready, Krouse, 1980; Mizutani, Raftar, 1973].

Следует отметить, что в толще изученных отложений не обнаружен барит с характерной морфологией кристаллов, свойственной баритовой постройкам, которые формируются в результате фокусированного выхода барий-насыщенных флюидов непосредственно на морское дно [Деркачев, Николаева, 2007; Деркачев и др., 2000; Обжиров и др., 2006; Greinert et al., 2002; Torres et al., 1996, 2002, 2003].

Кроме карбонатных минералов и барита, в отложениях в большом количестве присутствует

пирит, представленный бесформенными агрегатами фрамбоидов или палочковидными образованиями (псевдоморфозы по ходам донных зарывающихся организмов).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Дополнительные исследования, выполненные на участке проявления современной мощной газовой аномалии в пределах западного склона Курильской котловины, выявили присутствие разновозрастной карбонатно-баритовой минерализации. Чистые арагонитовые корки были обнаружены на поверхности морского дна в зоне фокусированного выхода газовых потоков, скорее всего современного или голоценового возраста. Редкие обломки арагонитовых корок встречаются в отложениях колонок Lv62-15 и Lv67-33. Предположительно, они снесены с расположенных вблизи выходов на морское дно арагонитовых корок, аналогичных станции Lv62-10 [Деркачев и др., 2015а]. В толще слабо литифицированных диатомитов неогенового возраста (станция Lv70-41) обнаружены крупные твердые карбонатные конкреции, состоящие из высокомагнезимального кальцита. По изотопному составу углерода и кислорода ($\delta^{13}\text{C} = -45.7\text{...}-50.3\%$ PDB, $\delta^{18}\text{O} = 4.8\text{...}5.1\%$ PDB) они весьма близки карбонатным конкрециям станции Lv62-14 [Деркачев и др., 2015а].

Изотопные данные, полученные для карбонатных образований, вполне соответствуют значениям, которые свойственны карбонатам холодных газовой флюидных эманаций других районов Мирового океана, т.е. карбонаты образовались преимущественно в результате анаэробного микробиологического окисления метана, поступающего в составе флюидных потоков [Леин, Иванов, 2009; Aloisi et al., 2000; Boetius, Suess, 2004; Boetius et al., 2000; Greinert et al., 2001; Han et al., 2004; Judd, Hovland, 2007; Mansour, Sassen, 2011; Naehr et al., 2007; Niemann et al., 2006; Orphan et al., 2001; Peckmann et al., 2001; Roberts, 2001].

Содержание Sr в изученных образцах высокомагнезимального кальцита (810 мкг/г) и арагонита (5180 мкг/г) очень высокое, хотя и немного ниже средней концентрации стронция в современных поверхностных морских осадках кальцитового и арагонитового состава (1600 и 8500 мкг/г соответственно) [Кузнецов и др., 2012; Brand et al., 2003; Koepnick et al., 1985]. Кроме того, изученные карбонаты существенно обогащены Mn (340–606 мкг/г) и Fe (6280–17010 мкг/г) по сравнению с современными морскими карбонатными осадками. Такие высокие концентрации Mn и Fe характерны для карбонатных конкреций, кристаллизующихся

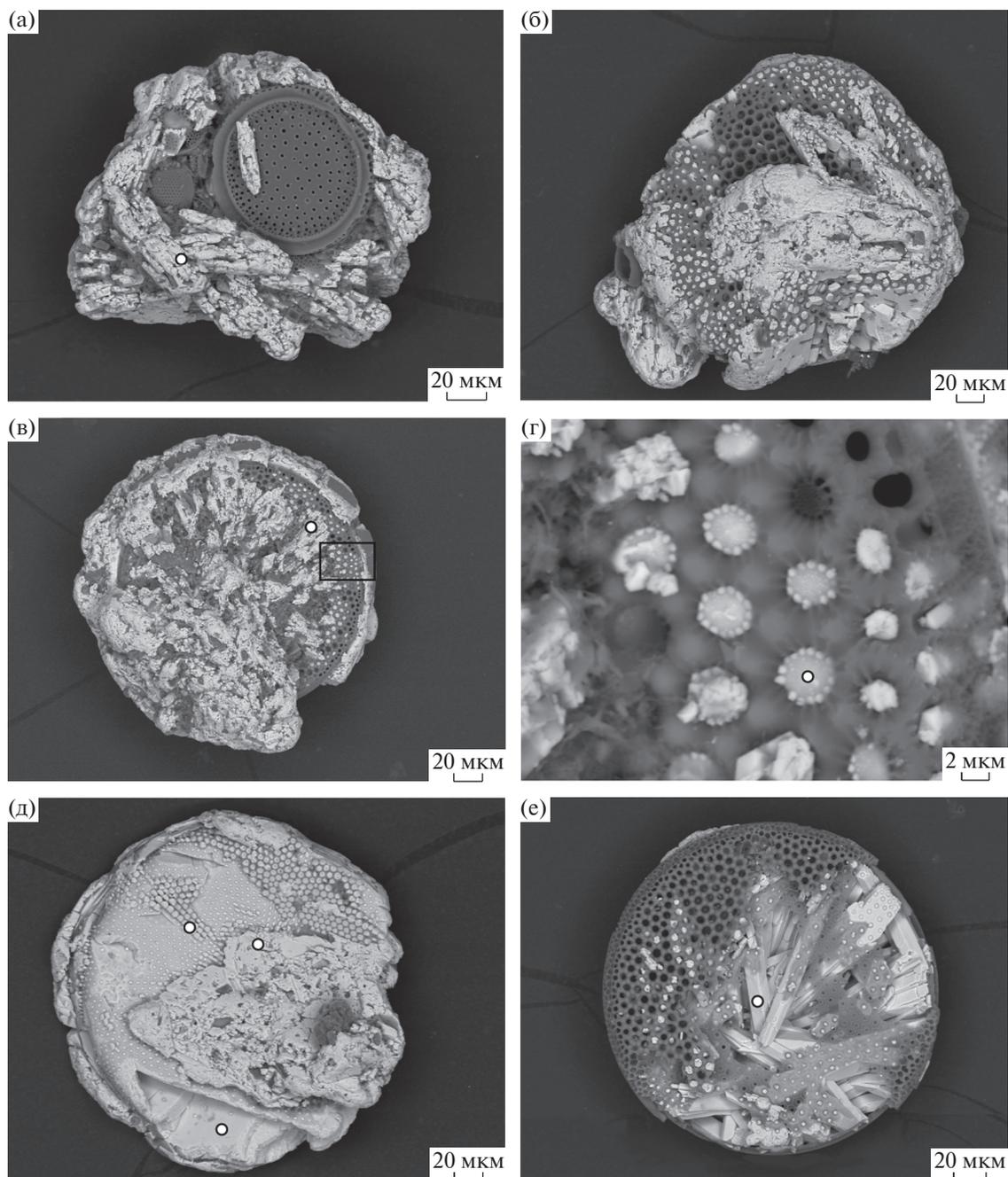


Рис. 7. Баритовая минерализация в литифицированных осадочных породах неогенового возраста (диатомитах) станции Lv70-41.

а – поровый баритовый цемент в диатомитах, образованный беспорядочно ориентированными кристаллами барита столбчатой формы. Заметны признаки растворения баритовых кристаллов (сглаженные края и многочисленные каверны растворения); б, в – заполнение внутреннего пространства створок диатомей кристаллами барита столбчатой и пластинчатой формы; г – увеличенный фрагмент заполнения баритом створки диатомеи (участок выделен прямоугольником, см. рис. бв). Хорошо видны прорастания (внедрение) барита в поры створок диатомей (овальные обособления белого цвета). Серый фон – остатки кремнистого скелета диатомей; д – заполнение створки диатомеи пластинчатыми кристаллами барита, частично выходящими за пределы створки; е – заполнение внутреннего пространства диатомеи столбчатыми и пластинчатыми кристаллами барита без признаков растворения.

а – створки диатомеи *Coscinodiscus marginatus* Ehrenberg – холодноводного океанического вида, обычного в осадках конца позднего миоцена–плиоцена; б, в – створки диатомей *Coscinodiscus radiatus* Ehrenberg – морского, относительно тепловодного планктонного вида, который распространен в плиоценовых осадках Северной Пацифики преимущественно южнее 40° с.ш. [Sancetta, 1987]. Светлые кружки на рисунках – точки химического анализа (результаты исследований приведены в табл. 3).

Таблица 3. Химический состав барита из осадков “грязевого” вулкана

Номер станции, горизонт (см)	Морфологические типы агрегатов барита	SO ₃	BaO	SrO
Lv67-33 (15–30)	Обломок баритовой трубки, заполненный плотноупакованными кристаллами барита (псевдоморфоза по ходам зарывающихся донных организмов)	36.4	61.1	2.5
Lv67-33 (15–30)	То же	35.9	62.3	1.8
Lv67-33 (15–30)	Обломок баритовой трубки, заполненный пластинчатыми кристаллами барита	32.6	64.5	2.9
Lv67-33 (15–30)	Друза пластинчатых кристаллов барита в поровом пространстве терригенного осадка (плотные комочки – “брекчий”)	35.9	64.1	0.0
Lv67-33 (15–30)	То же	36.7	63.3	0.0
Lv67-33 (15–30)	Крупные кристаллы барита в поровом пространстве терригенных осадков (плотные комочки – “брекчий”)	36.2	63.8	0.0
Lv67-33 (15–30)	Пластинчатые кристаллы барита в поровом пространстве (плотные комочки – “брекчий”)	35.9	64.1	0.0
Lv67-33 (15–30)	То же	35.0	65.0	0.0
Lv67-33 (135–150)	Агрегат пластинчатых кристаллов барита	37.0	63.0	0.0
Lv67-33 (165–180)	Розы пластинчатых кристаллов барита из зеленой массы комочков “грязевулканических” брекчий	32.3	65.6	2.1
Lv67-33 (165–180)	Игольчато-пластинчатые кристаллы барита из зеленой массы комочков “грязевулканических” брекчий	35.7	60.8	3.5
Lv67-33 (210–225)	Пластинчатые кристаллы барита	34.5	63.7	1.8
Lv67-33 (240–255)	Крупные пластинчатые кристаллы барита из друзы шаровидной формы	35.2	61.4	3.4
Lv67-33 (285–295)	Баритовая масса, без видимых кристаллов (войлоковидно-игольчатые обособления), в зеленых обломках	35.4	60.7	3.9
Lv67-33 (285–295)	Агрегат пластинчатого барита с признаками выщелачивания	35.6	59.2	5.2
Lv70-44 (70–85)	Друза плоских кристаллов барита из комочков “грязевулканических” брекчий	36.1	58.9	5.0
Lv70-44 (70–85)	То же	33.2	64.7	2.1
Lv70-44 (70–85)	То же	37.8	54.4	7.8
Lv70-44 (70–85)	Торцевая часть пластинчатых кристаллов со следами выщелачивания	37.9	62.1	0.0
Lv70-44 (70–85)	Пластинчатые кристаллы	33.0	67.0	0.0
Lv70-44 (70–85)	Обломок плоской корочки с беспорядочно ориентированными пластинчатыми кристаллами барита	36.2	59.8	4.0
Lv70-44 (115–130)	Агрегат сложноориентированных пластинчатых кристаллов барита	35.8	61.5	2.7
Lv70-44 (115–130)	Микрокристаллические пластинчатые кристаллы барита	35.3	62.8	1.9
Lv70-41	Кристаллы барита (поровый баритовый цемент) в алеврито-глинистых комочках из диатомитов неогенового возраста	36.2	60.8	3.0
Lv70-41	То же	38.1	58.4	3.5
Lv70-41	То же	34.9	63.9	1.2
Lv70-41	Бариты с признаками выщелачивания в створках диатомей из диатомитов неогенового возраста	34.3	62.5	3.2
Lv70-41	То же	37.2	61.8	1.0
Lv70-41	То же	33.0	66.0	1.0
Lv70-41	То же	37.1	61.9	1.0

Таблица 3. Окончание

Номер станции, горизонт (см)	Морфологические типы агрегатов барита	SO ₃	BaO	SrO
Lv70-41	Столбчатый кристалл барита в створке диатомеи из диатомитов неогенового возраста	36.6	60.6	2.8
Lv62-14	Друза пластинчатых кристаллов барита	36.3	59.6	4.1
Lv62-14	Друза сросшихся пластинчатых кристаллов барита	37.9	58.4	3.7
Lv62-14	То же	36.9	63.1	0.0
Lv62-14	Баритовый цемент в алеврито-глинистых комочках	33.5	66.5	0.0
Lv62-14	То же	35.2	64.8	0.0
Lv62-14	Беспорядочно ориентированные кристаллы барита в трубчатых телах (псевдоморфозы по ходам зарывающихся донных организмов)	22.9	74.6	2.5
Lv62-14	То же	38.5	57.9	3.6
Lv62-14	То же	37.8	56.7	5.5
Lv62-14	Корочка с криптокристаллическим баритовым цементом белого цвета, в межкристаллических промежутках – вмещающий осадок	39.0	61.0	0.0
Lv62-14	Крупные щетки баритовых кристаллов из комочков “грязевулканических” брекчий	34.5	59.3	6.2
Lv62-14	Щетки крупных игольчатых и столбчатых кристаллов барита	43.5	51.4	5.1
Lv62-14	То же	39.7	55.7	4.6
Lv62-15 (350–360)	Щетки пластинчатых кристаллов барита в терригенном осадке	38.5	61.5	0.0
Lv62-15 (350–360)	То же	41.7	58.3	0.0
Lv62-15 (350–360)	То же	30.7	69.3	0.0
Lv62-15 (350–360)	То же	41.0	59.0	0.0
Lv62-15 (350–360)	Обломки растительного детрита с выделениями биогенного (?) барита войлоковидной формы	33.1	66.9	0.0
Lv62-15 (350–360)	То же	37.3	62.7	0.0
Lv62-15 (350–360)	То же	40.9	58.0	1.1
Lv62-15 (350–360)	То же	33.1	66.9	0.0
Lv62-15 (350–360)	То же	39.1	60.9	0.0

Примечание. Микрохимические анализы выполнены рентгеноспектральным методом (на электронном микроскопе EVO 50 XVP с энергодисперсионной приставкой INCA ENERGY 350 EDAX в ДВГИ ДВО РАН, аналитик Н.Н. Баринев).

щихся в песчано-глинистых отложениях. Обогащение Mn и Fe карбонатных образований происходит в восстановительной среде осадка, который не имеет связи с придонной водой. Однако диагенетические карбонаты обычно обеднены Sr на фоне повышенных концентраций Mn и Fe. В изученных же образцах концентрация Sr значительно выше, чем в поверхностных осадках, не прошедших стадию диагенеза. Это предполагает, что арагониты и магнезиальные кальциты не могли кристаллизоваться из обычной поровой воды в осадке. Сходные изотопно-геохимические характеристики имеют юрские холодноводные кальциты (глендониты), которые образовались после замещения икаита ниже границы вода–осадок в восстановительной среде при участии метаногенной углекислоты [Рогов и др., 2018]. В случае об-

разцов со склона Курильской котловины участие метановых газово-флюидных потоков в кристаллизации карбонатов доказано присутствием в них аномально легкого углерода ($\delta^{13}\text{C} = -45.7... -50.3\text{‰ PDB}$). Таким образом, высокие концентрации Sr, Mn и Fe в карбонатах вполне объясняются их кристаллизацией в донных осадках при участии углекислоты, генерированной в результате анаэробного окисления метана.

Определенное представление об источнике газово-флюидного потока можно получить из анализа изотопно-равновесных условий кристаллизации аутигенных карбонатов. Известно, что изотопный состав кислорода ($\delta^{18}\text{O}$) аутигенных карбонатов определяется величиной $\delta^{18}\text{O}$ окружающей поровой воды и температурой, при которой осуществляется их кристаллизация [Kim

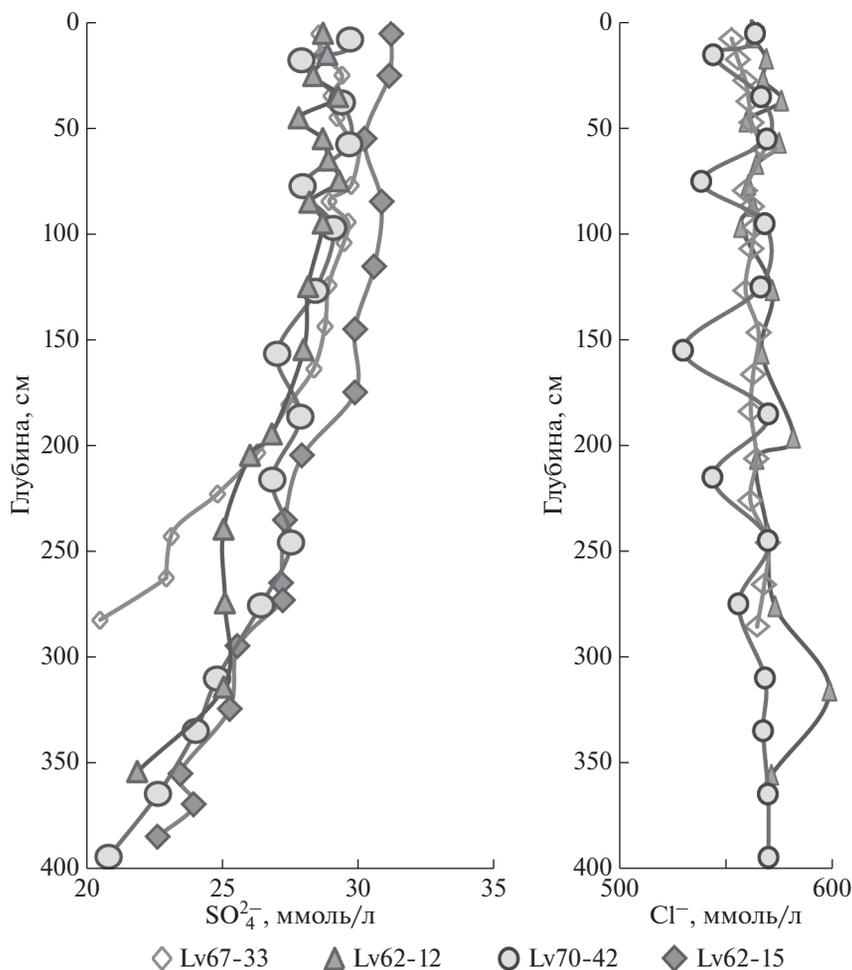


Рис. 8. Распределение содержания сульфат- и хлор-ионов в поровых водах отложений изученных колонок.

et al., 2007; Tarutani et al., 1969]. В данном случае возникает вопрос об источнике флюидов, из которых происходило образование изученных нами карбонатных минералов.

Зная значения $\delta^{18}\text{O}$ карбонатов и поровой воды, можно рассчитать теоретическую температуру кристаллизации карбонатов. С другой стороны, по известным температуре и величине $\delta^{18}\text{O}$ карбонатов можно вычислить значение $\delta^{18}\text{O}$ окружающей поровой воды.

Величины $\delta^{18}\text{O}$ изученных нами арагонитов и Mg-кальцитов варьируют в диапазоне от 4.6 до 5.6‰ PDB. К сожалению, изотопный состав поровой воды в интервалах залегания карбонатов нами не определялся. Согласно опубликованным данным, в колонках из Охотского моря значения $\delta^{18}\text{O}$ поровой воды варьируют от 0.7 до -1.2‰ SMOW в безгидратных слоях гидратоносных осадков, и от 2 до -1.4‰ SMOW в разрезах, не содержащих гидраты [Matveeva et al., 2003; Mazurenko et al., 2007, 2009]. Гидратная вода обогащена

тяжелым изотопом кислорода, и величины $\delta^{18}\text{O}$ в сипах Охотского моря находятся в диапазоне от 0.2 до 2.4‰ SMOW [Mazurenko et al., 2009]. В табл. 4 приведены расчеты граничных температур кристаллизации карбонатов, находящихся в изотопном равновесии с поровой водой. При минимальном значении $\delta^{18}\text{O}$ поровой воды, составляющем -1.4‰ SMOW, равновесные температуры формирования карбонатов будут нереалистично низкими: от -5.1 до -12.4°C. В случае максимальных величин $\delta^{18}\text{O}$, достигающих 2‰ SMOW, температуры кристаллизации варьируют от 1.1 до 7.5°C. Очевидно, что реальные температуры должны находиться в пределах рассчитанного диапазона.

Известно, что средняя температура придонных вод в районах развития метановых сипов Охотского моря составляет около 2°C [Hydro-Carbon Hydrate ..., 2005]. Рассчитанные выше теоретические температуры варьируют от -12.4 до 7.5°C в зависимости от значений $\delta^{18}\text{O}$ поровых

Таблица 4. Расчет равновесных температур кристаллизации карбонатов при граничных значениях $\delta^{18}\text{O}$ поровых вод (-1.4 и 2‰ SMOW), а также равновесных значений $\delta^{18}\text{O}$ поровых вод для температуры 2°C

Номер станции	Горизонт, см	Минеральный агрегат	Mg, мол. %	$\delta^{18}\text{O}$		$\delta^{18}\text{O}$ п.в. = -1.4‰ SMOW			$\delta^{18}\text{O}$ п.в. = 2‰ SMOW			* $\delta^{18}\text{O}$ п.в. SMOW
				SMOW	PDB	α	$10^3 \ln \alpha$	$t, ^\circ\text{C}$	α	$10^3 \ln \alpha$	$t, ^\circ\text{C}$	
Lv62-10	0	Арагонитовая корка		35.7	4.6	1.0372	36.48	-8.7	1.0336	33.08	5.3	1.2
Lv62-15	163–178	Арагонитовая корка		36.7	5.6	1.0382	37.44	-12.4	1.0346	34.04	1.1	2.2
Lv67-33	24	Арагонитовая корка		35.8	4.8	1.0373	36.58	-9.1	1.0337	33.18	4.9	1.3
Lv62-14	20–25	Плотная конкреция (Mg-кальцит)	15.7–20 (17.9)	36.7	5.6	1.0382	37.44	-6.8	1.0346	34.04	5.5	1.1
Lv62-14	30	Плотная конкреция (Mg-кальцит)	15.7–20 (17.9)	36.8	5.7	1.0383	37.54	-7.2	1.0347	34.14	5.1	1.2
Lv70-41-1	Из диатомитов неогенового возраста	Крупная плотная конкреция (Mg-кальцит)	13	32.6	5.1	1.0340	33.48	-6.1	1.0305	30.08	6.3	0.9
Lv70-41-2	То же	То же	13	35.9	4.8	1.0374	36.67	-5.1	1.0338	33.27	7.5	0.6

Примечание. п.в. — поровые воды; * — расчет для температуры 2°C . Балансовые расчеты равновесных температур кристаллизации карбонатов выполнены А.А. Крыловым.

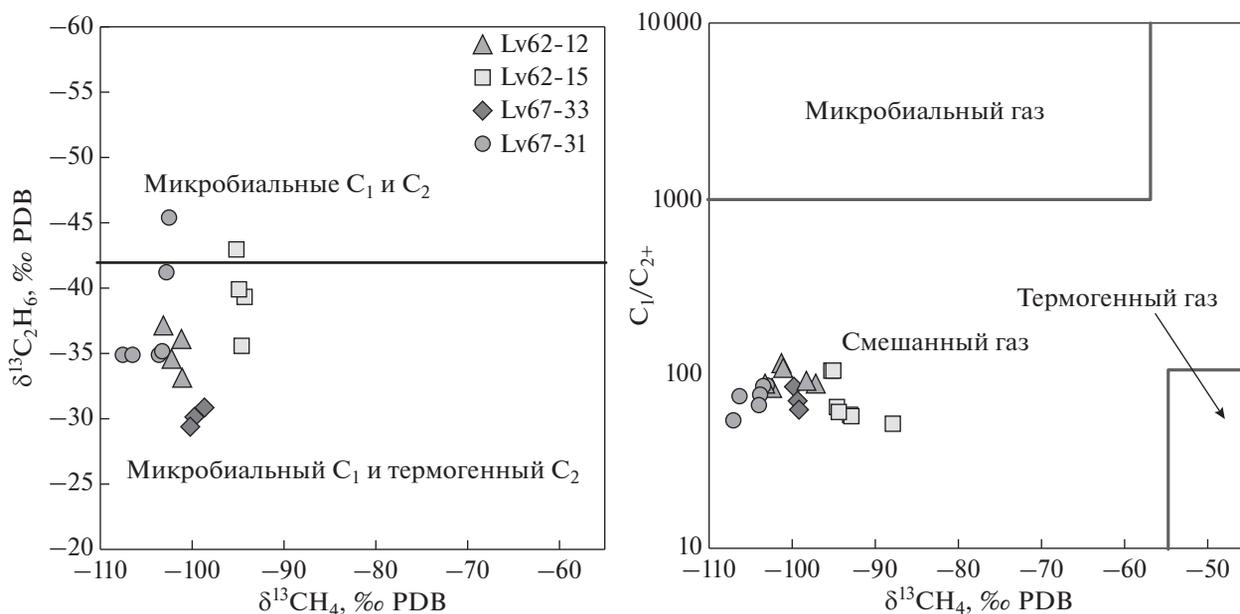


Рис. 9. Взаимосвязь между молекулярным и изотопным составами газов в поровом пространстве отложений изученных колонок.
 а – соотношение величин $\delta^{13}\text{C}$ метана (CH_4) и этана (C_2H_6); б – соотношение величин $\delta^{13}\text{C}$ метана и C_1/C_{2+} . Границы полей газов различного происхождения даны по [Whiticar, 1999; Milkov, 2005].

вод. Величины $\delta^{18}\text{O}$ поровых вод, находящиеся в изотопном равновесии с измеренными значениями $\delta^{18}\text{O}$ карбонатов при 2°C [Kim et al., 2007; Tagutani et al., 1969], должны варьировать от 0.6 до 2.2‰ SMOW (см. табл. 4). Это, в целом, не противоречит литературным данным ($\delta^{18}\text{O}$ поровой воды от -1.4 до 2‰ SMOW). Более высокое значение, полученное для арагонитовой корки со станции Lv62-15 (2.2‰ SMOW в интервале 163–178 см), может быть объяснено участием в ее кристаллизации изотопно-тяжелой гидратной воды [Bohrmann et al., 1998]. Для гидратной воды, как указано выше, величина $\delta^{18}\text{O}$ может достигать 2.4‰ SMOW.

Однако измеренные значения хлорности в осадках практически не изменяются вниз по колонкам, что не дает нам основания предполагать опреснение за счет дестабилизации газгидратов (рис. 8).

В таком случае не исключено, что подобное относительное утяжеление изотопного состава кислорода карбонатов вызвано влиянием флюидов, поступающих из глубоких горизонтов осадочной толщи за счет дегидратации глинистых минералов (иллит-сметитовые превращения) в ходе постседиментационных преобразований [Dahlmann, De Lange, 2003]. Подтверждением этому является компонентный состав газовой составляющей поровых вод и ее изотопный состав

($\delta^{13}\text{C}_1 = -103.2 \dots -87.8$, в среднем -96.4 ‰ PDB, $\delta^{13}\text{C}_2 = -42.9 \dots -33.1$, в среднем -37.3 ‰ PDB) (табл. 5). Отношение содержаний легких углеводородов к их тяжелым гомологам ($\text{C}_1/\text{C}_2 + \text{C}_3$) составляет 9–119, что может свидетельствовать о биогенном источнике углерода метана и термогенной природе более тяжелых его гомологов [Milkov, 2005; Whiticar, 1999] (рис. 9).

Определенным подтверждением глубинного источника флюидов могут служить и особенности распространения баритовой минерализации. Барит в осадочной толще в пределах рассматриваемого поднятия представлен несколькими морфологическими типами. В отложениях изученных станций (Lv67-33, Lv70-42, Lv70-40 и Lv70-44) он встречается по всей длине колонок в виде редких зерен, цементирующих обломочно-глинистые частицы в виде порового баритового цемента (см. рис. 5, 6). Причем, большая часть этих зерен ассоциируется с обломками слаболитифицированных зеленовато-серых пород, которые, по данным рентгеновской дифрактометрии, сложены неупорядоченными смешаннослойными образованиями – диоктаэдрический смектит-слюда с содержанием слюдистых пакетов до 30%. Не исключено, что эти зерна представляют собой обломки “грязевулканической” брекчии (?).

Согласно имеющимся данным по составу поровых вод (см. рис. 8), существование так называ-

Таблица 5. Молекулярный и изотопный состав газов из поровых вод осадков (headspace gas)

Номер станции	Глубина, см	CO ₂ (%)	CH ₄ (%)	C ₂ H ₆ (%)	C ₃ H ₈ (%)	H ₂ S (%)	C ₁ /(C ₂ + C ₃)	δ ¹³ CH ₄	δ ¹³ C ₂ H ₆	δ ¹³ C CO ₂
Lv62-12	20	11.7	0.0	0.0001	0.0002	0.0	12			-11.5
	60	11.6	0.0	0.0001	0.0003	0.0	9			-11.5
	100	12.8	0.0	0.0001	0.0002	0.0	27			-10.9
	140	12.7	0.1	0.0005	0.0003	0.5	85	-97.2		-18.3
	180	10.0	0.1	0.0007	0.0003	0.8	89	-98.4		-23.2
	220	10.9	0.2	0.0012	0.0003	1.7	113	-101.2	-33.1	-27.7
	260	10.9	0.1	0.0010	0.0002	2.1	104	-101.1	-36.1	-30.9
	300	6.0	0.2	0.0021	0.0001	1.5	81	-102.3	-34.5	-34.2
	340	12.2	0.3	0.0035	0.0002	3.8	85	-103.2	-37.2	-36.3
Lv62-14	20	10.3	0.1	0.0011	0.0000	1.1	119	-92.5		-25.1
Lv62-15	20	14.3	0.0	0.0002	0.0002	0.0	30			-11.8
	60	6.9	0.0	0.0004	0.0004	0.0	15			-13.6
	100	10.6	0.0	0.0006	0.0005	0.0	35			-15.2
	140	10.1	0.1	0.0008	0.0003	0.5	51	-87.8		-18.4
	180	11.2	0.1	0.0017	0.0004	1.5	58	-93.1		-22.1
	220	7.1	0.1	0.0018	0.0002	1.6	55	-92.9		-25.9
	260	12.9	0.3	0.0043	0.0002	4.9	64	-94.6	-35.6	-31.6
	300	14.7	0.4	0.0060	0.0002	8.1	59	-94.4	-39.2	-38.8
	340	15.8	0.5	0.0046	0.0000	11.5	103	-95.3	-42.9	-45.0
LV67-31	380	15.9	0.5	0.0051	0.0001	12.7	102	-95.0	-39.8	-48.7
	20	7.3	0.0	0.0001	0.0002	0.0	7			-10.9
	60	6.5	0.0	0.0003	0.0004	0.0	10			-10.8
	100	8.0	0.0	0.0005	0.0002	0.6	59			-16.5
	140	8.8	0.1	0.0012	0.0003	2.4	82			-27.1
	180	10.3	0.1	0.0014	0.0002	3.9	87			-32.0
	220	8.3	0.2	0.0026	0.0002	4.1	84	-103.0	-41.1	-35.1
	260	9.8	0.3	0.0035	0.0002	5.8	83	-103.3	-45.5	-38.3
	300	8.5	0.3	0.0043	0.0002	5.7	73	-103.7	-34.9	-40.7
Lv67-33	340	7.4	0.2	0.0030	0.0001	4.9	65	-103.9	-34.8	-43.6
	380	9.8	0.6	0.0085	0.0002	8.6	73	-106.3	-34.8	-49.7
	420	15.8	0.6	0.0118	0.0003	14.0	52	-107.0	-34.8	-52.0
	30	11.2	0.0	0.0001	0.0002	0.0	14			-10.5
	70	6.6	0.0	0.0004	0.0004	0.0	13			-12.0
	110	9.2	0.0	0.0005	0.0003	0.2	39			-22.7
	150	9.9	0.1	0.0006	0.0003	0.8	68			-16.1
	177	7.3	0.1	0.0010	0.0003	1.4	54			-26.0
	190	8.3	0.2	0.0018	0.0002	2.8	77			-29.9
	230	13.9	0.4	0.0051	0.0003	8.5	82	-99.8	-28.7	-41.0
	270	20.9	0.5	0.0073	0.0002	15.1	69	-99.2	-28.8	-46.1
	285	22.4	0.4	0.0070	0.0002	15.8	61	-99.1	-31.1	-48.0

Примечание. Анализы выполнены в Kitami Institute of Technology, г. Китами, Япония (аналитики А. Хачикубо и Х. Минами).

емого “баритового фронта” во вскрытой толще отложений можно исключить, так как необходимая для этого зона сульфатного истощения, в которой происходит формирование барита [Aquilina et al., 1997; Dia et al., 1993; Riedinger et al., 2006; Torres et al., 1996], не устанавливается (или не достигнута). Минимальное значение концентрации сульфат-иона (SO_4^{2-}) составляет 22.6 ммоль/л (см. рис. 8). В таком случае можно предположить, что редкие зерна барита, ассоциирующие с обломками слаболитифицированных осадочных пород, могли выноситься только в составе “грязевулканической” брекчии из глубоких горизонтов осадочной толщи и разноситься придонными течениями в прилегающие отложения, т.е. происходила эдафогенная поставка этих зерен. Имеющихся сведений о детальной морфологии изученного поднятия пока недостаточно для определения точного местоположения центра “грязевулканической” структуры.

Реже в отложениях (в основном плейстоценового возраста) отмечаются баритовые стяжения, которые представляют собой псевдоморфозы заполнения ходов зарывающихся донных организмов и их остатков [Деркачев и др., 2015а]. На данном участке (преимущественно на ст. Lv62-14) в определенный период (по нашим данным – в раннем плейстоцене) было возможно диффузионное просачивание барий-содержащих флюидов с последующим формированием “баритового фронта”. Отсутствие барита такого морфологического типа в отложениях голоценового возраста свидетельствует о прекращении или существенном ослаблении барий-содержащего потока флюидов.

Согласно полученным данным, наиболее мощная активизация газово-флюидных эманаций на изученном поднятии происходила в позднем миоцене—раннем плиоцене, когда формировалась толща глинисто-диатомовых отложений. По видовому составу диатомей, время их формирования соответствует зоне *Neodenticula kamtschatica* (6.57–3.93/3.4 млн лет). Следствием активизации газово-флюидного потока явилось образование многочисленных крупных карбонатных конкреций и баритовой минерализации. Эти бариты формировались в виде порового баритового цемента в глинисто-диатомовых отложениях (ст. Lv70-41). Изотопный состав серы этих баритов ($\delta^{34}\text{S} = 68.5\text{‰}$ STD) свидетельствует о диагенетическом их происхождении за счет бактериальной сульфат-редукции [McCready, Kruse, 1980; Mizutani, Rafter, 1973]. Примечательно, что глубинный источник поставки газово-флюидных потоков согласуется и с изотопным составом

стронция карбонатных конкреций, которые были обнаружены в толще глинисто-диатомовых осадков ст. Lv70-41.

Отношение $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в образце арагонита со станции Lv62-15, горизонт 163–178 см (0.709160) незначительно ниже величины $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в водах современных морских бассейнов [Кузнецов и др., 2012, 2018; McArthur et al., 2001]. Сравнение Sr-изотопных данных с кривой вариаций отношения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в позднекайнозойском океане [Hodell, Woodruff, 1994; McArthur et al., 2001; Paytan et al., 2002] показывает, что вероятный возраст этого образца составляет 0.45 ± 0.05 млн лет, что соответствует среднему плейстоцену. Этот возраст не противоречит возрасту холодноводных осадков, отобранных на такой же глубине (около 165 см) на склонах глубоководных поднятий Менделеева и Нордвинд в Северном Ледовитом океане [Гусев и др., 2017; Dipre et al., 2018]. Значение $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ магнезиального кальцита из конкреции составляет 0.708581 (см. табл. 1).

Принимая во внимание Sr-хемостратиграфические данные, возраст конкреции со станции Lv70-41 может быть равен 18.0 ± 0.01 млн лет, что соответствует концу раннего неогена. Однако этот возраст древнее диатомовых комплексов, обнаруженных в конкреции. Находки наиболее древних комплексов диатомей принадлежат позднемиоценовой подзоне *Nitzschia rolandii*, возраст которой оценивается около 6.57–5.56 млн лет [Цой, 2011; Цой и др., 2003, 2020]. Такое различие могло бы объясняться изменением изотопного состава стронция в кальците при его контаминации стронцием, захваченным при подводном выветривании миоценовых андезитов или плиоценовых базальтов. Вулканогенные породы, присутствующие в Курильской котловине Охотского моря, характеризуются очень низким значением $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ (0.70331–0.70467) [Емельянова, Леликов, 2013]. Если предположить, что кальцитовая конкреция кристаллизовалась в морской воде позднемиоцен-раннеплейстоценового возраста, то в ней должна присутствовать 30–42% добавка стронция, выщелоченного из андезит-базальтового материала. С учетом растворимости вулканогенных пород, количество низкорadioгенного стронция в смеси должно быть на порядок выше, чем стронция, растворенного в морской воде. Кроме того, нельзя исключить поступление газовых флюидов, проникавших сквозь подстилающие вулканогенные породы и выщелачивавших низкорadioгенный стронций из ранне-неогеновых андезитов-базальтов. Этот стронций мог участвовать в кристаллизации карбонатных конкреций, поднятых на станции Lv70-41 в диа-

томитах позднемиоцен-раннеплиоценового возраста. В таком случае не исключен глубинный очаг поставки флюидов, возраст которых оценивается, при значении $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в кальците (0.708581), в 18.0 ± 0.1 млн лет, что соответствует бурдигальскому ярусу—концу раннего миоцена [Кузнецов и др., 2018; McArthur et al., 2001; Paytan et al., 2002]. Близкий изотопный состав стронция характерен для диагенетических карбонатов из осадков впадины Дерюгина в Охотском море ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ — 0.70860—0.70872, в среднем — 0.70863), а также диагенетических кальцитов (0.70834—0.70863) и баритов (0.70829—0.70856) в районе разлома Сан-Клементе в пределах Калифорнийского бордерленда [Деркачев и др., 2000; Hein et al., 2007].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты наших исследований дают основание предполагать, что в пределах поднятия на западном склоне Курильской котловины Охотского моря существует долгоживущий (длительностью несколько млн лет) центр проявления газово-флюидных эманаций, с которым ассоциирует карбонатно-баритовая минерализация. Этот поток, наиболее вероятно, связан с грязевым вулканизмом. Происхождение карбонатно-баритовой минерализации обусловлено миграцией углеводородных (преимущественно метановых) и барий-содержащих газово-флюидных потоков, источниками которых являются не только близповерхностные резервуары, но и более глубинные источники. Это не противоречит результатам наших исследований состава углеводородных газов и изотопного состава кислорода карбонатных образований: повышенному содержанию тяжелых гомологов метана в составе поровых флюидов осадков и относительному утяжелению изотопного состава кислорода карбонатных образований. Изотопный состав стронция характеризуется более низким значением $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ по сравнению со стронцием воды современных морских бассейнов, что также свидетельствует о глубинной природе флюидов.

Находки карбонатных конкреций и баритов в позднечетвертичных отложениях, а также в толще неогенового возраста свидетельствуют о длительном этапе эпизодического проявления газово-флюидных эманаций. Скорее всего, причиной генерации подобных флюидов в осадочной толще являются постседиментационные катагенетические изменения, происходящие в бассейнах глубокого погружения, а одним из основных механизмов — трансформация глинистых минералов (смектит-иллитовые преобразования). Эти усло-

вия способствуют мобилизации растворенного бария, а также его транспортировке вдоль зон разломов в верхние слои осадочной толщи и на поверхность морского дна.

Современная активность устанавливается, прежде всего, по проявлениям потоков газов, фиксирующихся в виде мощных гидроакустических аномалий в водной толще и способствующих распространению на поверхности морского дна арагонитовых корок.

ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при финансовой поддержке российско-японско-корейского проекта SSGH (Sakhalin Slope Gas Hydrates), целевых государственных программ, выполняемых ТОИ ДВО РАН (№ АААА-А17-117030110033-0 и АААА-А17-117030110035-4), и также по гранту РНФ-19-17-00226. Химический анализ карбонатных образцов проведен частично с использованием оборудования ресурсного центра Методы анализа состава вещества (МАСВ) Санкт-Петербургского государственного университета.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Блохин М.Г., Ивин В.В., Михайлик П.Е. и др.* Генезис баритов впадины Дерюгина (Охотское море) // Вестник КРАУНЦ. Науки о Земле. 2018. Вып. 37. № 1. С. 51—59.
- Выпова И.Ю.* Стратиграфия миоценовых отложений залива Анива Охотского моря по диатомеям // Новые данные по стратиграфии Дальнего Востока и Тихого океана / Отв. ред. А.Г. Аблаев. Владивосток: ДВО РАН, 1990. С. 112—117.
- Гусев Е.А., Кузнецов А.Б., Талденкова Е.Е. и др.* Скорость накопления позднекайнозойских осадков поднятия Менделеева: Sr-изотопная и $\delta^{18}\text{O}$ хемостратиграфия // Докл. АН. 2017. Т. 473. № 3. С. 336—340.
- Деркачев А.Н., Николаева Н.А.* Особенности аутигенного минералогенеза в осадках Охотского моря // Дальневосточные моря России. Кн. 3. Геологические и геофизические исследования / Отв. ред. Р.Г. Кулинич. М.: Наука, 2007. С. 223—239.
- Деркачев А.Н., Борман Г., Грайнерт Й., Можеровский А.В.* Аутигенная карбонатная и баритовая минерализация в осадках впадины Дерюгина (Охотское море) // Литология и полез. ископаемые. 2000. № 6. С. 568—585.
- Деркачев А.Н., Николаева Н.А., Баранов Б.В. и др.* Проявление карбонатно-баритовой минерализации в районе метановых сипов в Охотском море (западный склон Курильской котловины) // Океанология. 2015а. Т. 55. № 3. С. 432—443.
- Деркачев А.Н., Николаева Н.А., Баранов Б.В. и др.* Природа карбонатно-баритовой минерализации в районе метановых сипов на западном склоне Курильской котловины (Охотское море) // Геология морей и океанов // Материалы XXI Международной научной конферен-

- ции (Школы) по морской геологии (ИО РАН, Москва, 16–20 ноября 2015 г.). М.: ГЕОС, 2015б. Т. II. С. 31–34.
- Емельянова Т.А., Леликов Е.П. Вулканизм как индикатор глубинного механизма формирования Японского и Охотского морей // Тихоокеан. геология. 2013. Т. 32. № 2. С. 63–72.
- Калмычков Г.В., Покровский Б.Г., Хачикубо А., Хлыстов О.М. Геохимические характеристики метана из осадков подводной возвышенности Посольская банка (озеро Байкал) // Литология и полез. ископаемые. 2017. № 2. С. 121–129.
- Калмычков Г.В., Hachikubo A., Покровский Б.Г., Minami H., Yamashita S., Хлыстов О.М. Метан с аномально высокими значениями $\delta^{13}\text{C}$ и δD из прибрежных термальных источников озера Байкал // Литология и полез. ископаемые. 2020. № 6. С. 515–521.
- Касаткин С.А., Обжиров А.И. Флюидоконтролирующее значение разломной зоны Носаппу и условия формирования потоков метана и залежей газогидратов (Охотоморский регион) // Тихоокеан. геология. 2018. Т. 37. № 1. С. 61–66.
- Кравчишина М.Д., Леин А.Ю., Саввичев А.С. и др. Аутигенный Mg-кальцит на метановом полигоне в море Лаптевых // Океанология. 2017. Т. 57. № 1. С. 194–213.
- Кузнецов А.Б., Семихатов М.А., Горохов И.М. Изотопный состав Sr в водах Мирового океана, окраинных и внутренних морей: возможности и ограничения Sr-изотопной хемотратиграфии // Стратиграфия. Геол. корреляция. 2012. Т. 20. № 6. С. 3–19.
- Кузнецов А.Б., Семихатов М.А., Горохов И.М. Стронциевая изотопная хемотратиграфия: основы метода и его современное состояние // Стратиграфия. Геол. корреляция. 2018. Т. 26. № 4. С. 3–23.
- Леин А.Ю., Иванов М.В. Биогеохимический цикл метана в океане. М.: Наука, 2009. 575 с.
- Обжиров А.И., Деркачев А.Н., Баранов Б.В. и др. Аномалии метана и сопряженные с ними бариты во впадине Дерюгина Охотского моря // Подводные технологии и мир океана. 2006. № 2. С. 32–44.
- Обжиров А.И., Емельянова Т.А., Телегин Ю.А., Шакиров Р.Б. Эволюция газовой выделений в Охотском море как следствие мел-кайнозойской тектоно-магматической активности в Охотоморском регионе // Тихоокеан. геология. 2020. Т. 39. № 2. С. 66–78.
- Рогов М.А., Кузнецов А.Б., Константинова Г.В., Турченко Т.Л. Изотопный состав стронция в глендонитах средней юры Северной Сибири // Докл. АН. 2018. Т. 482. № 1. С. 75–79.
- Цой И.Б. Силикофлагеллаты кайнозоя Японского и Охотского морей и Курило-Камчатского желоба. Владивосток: Дальнаука, 2011. 226 с.
- Цой И.Б., Шастина В.В. Кайнозойский кремнистый микропланктон из отложений Охотского моря и Курило-Камчатского желоба. Владивосток: Дальнаука, 2005. 181 с.
- Цой И.Б., Терехов Е.П., Горювая М.Т. и др. Кайнозойское осадконакопление на западном склоне Южно-Охотской котловины Охотского моря // Тихоокеан. геология. 2003. Т. 22. № 4. С. 19–34.
- Цой И.Б., Ващенко Н.Г., Василенко Л.Н., Горювая М.Т., Вагина Н.К., Мельниченко Ю.И. Стратиграфия и условия формирования кайнозойского осадочного чехла возвышенности Ямато Японского моря // Стратиграфия. Геол. корреляция. 2020. Т. 28. № 2. С. 103–131.
- Шешукова-Порецкая В.С. Неогеновые морские диатомовые водоросли Сахалина и Камчатки. Л.: Изд-во ЛГУ, 1967. 432 с.
- Aharon P. Is drilling in deep water Gulf of Mexico uncorking bad genes? // 53rd Annual Convention, Baton Rouge, Louisiana. GCAGS/GCSSEPM Transactions. 2003. V. 53. P. 1–10.
- Aharon P., Fu B. Microbial sulfate reduction rates and sulfur and oxygen isotope fractionations at oil and gas seeps in deep water Gulf of Mexico // Geochim. Cosmochim. Acta. 2000. V. 64. № 2. P. 233–246.
- Aharon P., Schwarcz H.P., Roberts H.H. Radiometric dating of submarine hydrocarbon seeps in the Gulf of Mexico // Geol. Soc. Amer. Bull. 1997. V. 109. P. 568–579.
- Akiba F., Hiramatsu Ch., Tsoy I.B. et al. Diatom biostratigraphy and geologic age of the Maruyama and Kurasi Formations, Southern Sakhalin, and their correlation to the Neogene of the Tenpoku Area, Hokkaido // J. Geography. 2000. V. 109. № 2(969). P. 203–217.
- Aloisi G., Pierre C., Rouchy J.-M. and the MEDINAUT Scientific Party. Methane related authigenic carbonates of eastern Mediterranean Sea mud volcanoes and their possible relation to gas hydrate destabilization // Earth Planet. Sci. Lett. 2000. V. 184. P. 321–338.
- Aloisi G., Wallmann K., Bollwerk S.M. et al. The effect of dissolved barium on biogeochemical processes at cold seeps // Geochim. Cosmochim. Acta. 2004. V. 68. № 8. P. 1735–1748.
- Aquilina L., Dia A.N., Boulegue J. et al. Massive barite deposits in the convergent margin off Peru: implications for fluid circulation within subduction zones // Geochim. Cosmochim. Acta. 1997. V. 61. № 6. P. 1233–1245.
- Bayon G., Dupré S., Ponzevera E. et al. Formation of carbonate chimneys in the Mediterranean Sea linked to deep-water oxygen depletion // Nature Geosci. 2013. V. 6. P. 755–760.
- Bayon G., Henderson G.M., Bohn M. U–Th stratigraphy of a cold seep carbonate crust // Chem. Geol. 2009. V. 260. № 1–2. P. 47–56.
- Bayon G., Henderson G.M., Pierre C. et al. Y. Temporal activity of fluid seepage on the Nile Deep-Sea Fan inferred from U–Th dating of authigenic carbonates // CIESM Workshop Monographs. 2005. V. 29. P. 111–114.
- Blinova V., Comas M., Ivanov M. et al. Active mud volcanism in the West Alboran Basin: geochemical evidence of hydrocarbon seepage // Mar. Pet. Geol. 2011. V. 28. P. 1483–1504.
- Blinova V.N., Ivanov M.K., Bohrmann G. Hydrocarbon gases in deposits from mud volcanoes in the Sorokin Trough, North-Eastern Black Sea // Geo-Mar. Lett. 2003. V. 23. № 3–4. P. 250–257.
- Boetius A., Suess E. Hydrate Ridge: a natural laboratory for the study of microbial life fueled by methane from near-surface gas hydrates // Chem. Geol. 2004. V. 205. P. 291–310.

- Boetius A., Ravenschlag K., Schubert C.J. et al.* A marine consortium apparently mediating anaerobic oxidation of methane // *Nature*. 2000. V. 407. P. 623–626.
- Bohrmann G., Greinert J., Suess E., Torres M.* Authigenic carbonates from the Cascadia subduction zone and their relation to gas hydrate stability // *Geology*. 1998. V. 26. № 7. P. 647–650.
- Brand U., Logan A., Hiller N., Richardson J.* Geochemistry of modern brachiopods: applications and implications for oceanography and paleoceanography // *Chem. Geol.* 2003. V. 198. № 3/4. P. 305–334.
- Campbell K.A., Francis D.A.* Miocene methane-seep carbonates of the East Coast Basin, North Island, New Zealand // *Geol. Soc. N. Z. Misc. pub.* 1998. V. 101A. P. 61.
- Campbell K.A., Farmer J.D., Marais D.D.* Ancient hydrocarbon seeps from the Mesozoic convergent margin of California: Carbonate geochemistry, fluids and palaeoenvironments // *Geofluids*. 2002. V. 2. P. 63–94.
- Campbell K.A., Francis D.A., Collins M. et al.* Hydrocarbon seep-carbonates of a Miocene forearc (East Coast Basin), North Island, New Zealand // *Sediment. Geol.* 2008. V. 204. P. 83–105.
- Canet C., Anadón P., Alfonso P. et al.* Gas-seep related carbonate and barite authigenic mineralization in the northern Gulf of California // *Mar. Pet. Geol.* 2013. V. 43. P. 147–165.
- Canet C., Prol-Ledesma R.M., Escobar-Briones E. et al.* Mineralogical and geochemical characterization of hydrocarbon seep sediments from the Gulf of Mexico // *Mar. Pet. Geol.* 2006. V. 23. P. 605–619.
- Castellini D.G., Dickens G.R., Snyder G.T., Ruppel C.D.* Barium cycling in shallow sediment above active mud volcanoes in the Gulf of Mexico // *Chem. Geol.* 2006. V. 226. P. 1–30.
- Chen S.-Ch., Hsu Sh.-K., Tsai Ch.-H. et al.* Gas seepage, pockmarks and mud volcanoes in the near shore of SW Taiwan // *Mar. Geophys. Res.* 2010. V. 31. P. 133–147.
- Cremiere A., Bayon G., Ponzevera E., Pierre C.* Paleo-environmental controls on cold seep carbonate authigenesis in the Sea of Marmara // *Earth Planet. Sci. Lett.* 2013. V. 376. P. 200–211.
- Cremiere A., Lepland A., Sahy D. et al.* Methane-derived carbonates as archives of past seepage activity along the Norwegian margin // EGU General Assembly 2014. Vienna, Austria, id. 13517.
- Dahlmann A., De Lange G.J.* Fluid–sediment interactions at Eastern Mediterranean mud volcanoes: a stable isotope study from ODP Leg 160 // *Earth Planet. Sci. Lett.* 2003. V. 212. № 3–4. P. 377–391.
- Dia A.N., Aquilina L., Boulegue J. et al.* Origin of fluids and related barite deposits at vent sites along the Peru convergent margin // *Geology*. 1993. V. 21. P. 1099–1102.
- Díaz-del-Río V., Fernández-Puga M.C., Maestro A., Mata M.P.* Sea-floor features related to hydrocarbon seeps in deep water carbonate–mud mounds of the Gulf of Cádiz: from mud flows to carbonate precipitates // *Geo-Mar. Lett.* 2007. V. 27. P. 237–247.
- Díaz-del-Río V., Somoza L., Martínez-Frias J. et al.* Vast fields of hydrocarbon-derived carbonate chimneys related to the accretionary wedge/olistostrome of the Gulf of Cadiz // *Mar. Geol.* 2003. V. 195. P. 177–200.
- Dipre G.R., Polyak L., Kuznetsov A.B. et al.* Plio-Pleistocene sedimentary record from the Northwind Ridge: new insights into paleoclimatic evolution of the western Arctic Ocean for the last 5 Ma // *Arctos*. 2018. V. 4. P. 4–24.
- Feng D., Chen D.* Authigenic carbonates from an active cold seep of the northern South China Sea: New insights into fluid sources and past seepage activity // *Deep Sea Res., Part II*. 2015. V. 122. P. 74–83.
- Feng D., Roberts H.H.* Geochemical characteristics of the barite deposits at cold seeps from the northern Gulf of Mexico continental slope // *Earth Planet. Sci. Lett.* 2011. V. 309. P. 89–99.
- Feng J., Yang Sh., Wang H. et al.* Methane Source and Turnover in the Shallow Sediments to the West of Haima Cold Seeps on the Northwestern Slope of the South China Sea // *Hindawi Geofluids*. 2019. Article ID 1010824. P. 1–18.
- Fu B., Aharon P.* Origin and depositional model of barite deposits associated with hydrocarbon seeps on the Gulf of Mexico slope, offshore Louisiana // *Trans. Gulf Coast Assoc. Geol. Soc.* 1997. V. 47. P. 14–20.
- Fu B., Aharon P., Byerly G.R., Roberts H.H.* Barite chimneys on the Gulf of Mexico slope: initial report on their petrography and geochemistry // *Geo-Mar. Lett.* 1994. V. 14. P. 81–87.
- Ge L., Jiang S.Y., Yang T. et al.* Geochemical characteristics of cold seep carbonates as records of gas venting in Shenhu area, northern South China Sea // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2009. V. 73. № 13. P. A422.
- Ginsburg G.D., Milkov A.V., Soloviev V.A. et al.* Gas hydrate accumulation at the Haakon Mosby Mud Volcano // *Geo-Mar. Lett.* 1999. V. 19. P. 57–67.
- Gontharet S., Pierre C., Blanc-Valleron M.-M. et al.* *The Nautinil Scientific Party.* Nature and origin of diagenetic carbonate crusts and concretions from mud volcanoes and pockmarks of the Nile deep-sea fan (eastern Mediterranean Sea) // *Deep Sea Res., Part II*. 2007. V. 54. № 11. P. 1292–1311.
- Greinert J., Bohrmann G., Suess E.* Gas Hydrate Associated Carbonates and Methane Venting at Hydrate Ridge: Classification, Distribution, and Origin of Authigenic Lithologies // *Natural Gas Hydrates: Occurrence, Distribution and Detection.* AGU Geophysical Monograph. 2001. V. 124. P. 99–113.
- Greinert J., Bollwerk S.M., Derkachev A. et al.* Massive barite deposits and carbonate mineralization in the Derugin Basin, Sea of Okhotsk: precipitation processes at cold seep sites // *Earth Planet. Sci. Lett.* 2002. V. 203. P. 165–180.
- Gwiazda R.H., Paull Ch.K., Caress D.W. et al.* The extent of fault-associated modern authigenic barite deposits offshore northern Baja California revealed by high-resolution mapping // *Front. Mar. Sci.* 2019. V. 6. Art. 460. P. 1–13.
- Haas A., Peckmann J., Elvert M. et al.* Patterns of carbonate authigenesis at the Kouilou pockmarks on the Congo deep-sea fan // *Mar. Geol.* 2010. V. 268. P. 129–136.

- Hachikubo A., Krylov A., Sakagami H. et al.* Isotopic composition of gas hydrates in subsurface sediments from offshore Sakhalin Island, Sea of Okhotsk // *Geo-Mar Lett.* 2010. V. 30. P. 313–319.
- Han X., Suess E., Huang Y. et al.* Jiulong methane reef: microbial mediation of seep carbonates in the South China Sea // *Mar. Geol.* 2008. V. 249. P. 243–256.
- Han X., Suess E., Sahling H., Wallmann K.* Fluid venting activity on the Costa Rica Margin: new results from authigenic carbonates // *Int. J. Earth Sci.* 2004. V. 93. P. 596–611.
- Han X., Yang K., Huang Y.* Origin and nature of cold seep in northeastern Dongsha area, South China Sea: evidence from chimney-like seep carbonates // *Chinese Sci Bull.* 2013. V. 58. P. 3689–3697.
- Hein J.R., Normark W.R., McIntyre B.R. et al.* Methanogenic calcite, ^{13}C -depleted bivalve shells, and gas hydrate from a mud volcano offshore southern California // *Geology.* 2006. V. 34. P. 109–112.
- Hein J.R., Zierenberg R.A., Maynard J.B., Hannington M.D.* Barite-forming environments along a rifted continental margin, Southern California Borderland // *Deep Sea Res., Part II.* 2007. V. 54. P. 1327–1349.
- Hodell D.A., Woodruff F.* Variations in the strontium isotopic ratio of seawater during the Miocene: Stratigraphic and geochemical implications // *Paleoceanogr. Paleoclimatol.* 1994. V. 9. № 3. P. 405–426.
- Hydro-Carbon Hydrate Accumulations in the Okhotsk Sea (CHAOS Project Leg I and Leg II). Report of R/V Akademik M.A. Lavrentyev Cruise 31 and 32 / Eds T. Matveeva, V. Soloviev, H. Shoji, A. Obzhirov. St. Petersburg: VNIIOkeangeologia, 2005. 164 p.
- Judd A., Hovland M.* Seabed flow: The Impact of Geology, Biology and the Marine environment. Cambridge: Cambridge University Press, 2007. 475 p.
- Kakizaki Y., Snyder G.T., Tanahashi M. et al.* Concentration and carbon-isotopic change of dissolved gas from Murono mud volcano in Tokamachi City, Niigata Prefecture (central Japan), just before and after the 2014 Kamishiro Fault Earthquake // *J. Geological Society of Japan.* 2018. V. 124. № 2. P. 127–140.
- Kasten S., Nöthen K., Hensen Ch. et al.* Gas hydrate decomposition recorded by authigenic barite at pockmark sites of the northern Congo Fan // *Geo-Mar. Lett.* 2012. V. 32. P. 515–524.
- Kim S-T., O'Neil J.R., Hillaire-Marcel C., Mucci A.* Oxygen isotope fractionation between synthetic aragonite and water: influence of temperature and Mg^{2+} concentration // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2007. V. 71. P. 4704–4715.
- Koepnick R.B., Burke W.H., Denison R.E. et al.* Construction of the seawater $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ curve for the Cenozoic and Cretaceous: Supporting data // *Chem. Geol.* 1985. V. 58. № 1/2. P. 55–81.
- Kutterolf S., Liebetrau V., Morz T. et al.* Lifetime and cyclicality of fluid venting at forearc mound structures determined by tephrostratigraphy and radiometric dating of authigenic carbonates // *Geology.* 2008. V. 36. № 9. P. 707–710.
- León R., Somoza L., Medialdea T. et al.* Classification of sea-floor features associated with methane seeps along the Gulf of Cádiz continental margin // *Deep Sea Res., Part II.* 2006. V. 53. P. 1464–1481.
- Liang Q., Hu Y., Feng D. et al.* Authigenic carbonates from newly discovered active cold seeps on the northwestern slope of the South China Sea: Constraints on fluid sources, formation environments, and seepage dynamics // *Deep Sea Res., Part I.* 2017. V. 124. P. 31–41.
- Liebetrau V., Augustin N., Kutterolf S. et al.* Cold-seep-driven carbonate deposits at the Central American forearc: contrasting evolution and timing in escarpment and mound settings // *Int. J. Earth Sci.* 2014. V. 103. P. 1845–1872.
- Luff R., Wallmann K., Aloisi G.* Numerical modeling of carbonate crust formation at cold vent sites: significance for fluid and methane budgets and chemosynthetic biological communities // *Earth Planet. Sci. Lett.* 2004. V. 221. P. 337–353.
- Mansour A.S., Sassen R.* Mineralogical and stable isotopic characterization of authigenic carbonate from a hydrocarbon seep site, Gulf of Mexico slope: Possible relation to crude oil degradation // *Mar. Geol.* 2011. V. 281. P. 59–69.
- Matveeva T., Soloviev V., Wallmann K. et al.* Geochemistry of gas hydrate accumulation offshore NE Sakhalin Island (the Sea of Okhotsk): results from the KOMEX-2002 cruise // *Geo-Mar. Lett.* 2003. V. 23. P. 278–288.
- Mazurenko L.L., Matveeva T.V., Prasolov E.M. et al.* Gas hydrate forming fluids on the NE Sakhalin slope, Sea of Okhotsk / Sediment-Hosted Gas Hydrates: New Insight on Natural and Synthetic Systems / Eds D. Long, M.A. Lovell, J.G. Rees, C.A. Rochelle // *Geol. Soc. London Spec. Pub.* 2009. V. 319. P. 51–72.
- Mazurenko L.L., Soloviev V.A., Matveeva T.V. et al.* Gas Hydrate Studies in the CHAOS Projects. In: Gas Hydrates for the Future Energy and Environment // *Proceeding of the 2nd International Workshop on Gas Hydrate Studies and Other Related Topics for the Future Energy and Environmental Considerations.* Kitami: Institute of Technology, 2007. P. 3–9.
- Mazzini A., Ivanov M.K., Parnell J. et al.* Methane-related authigenic carbonates from the Black Sea: geochemical characterization and relation to seeping fluids // *Mar. Geol.* 2004. V. 212. P. 153–181.
- McArthur J.M., Howarth R.J., Bailey T.R.* Strontium Isotope Stratigraphy: LOWESS Version 3: Best Fit to the Marine Sr-isotope Curve for 0–509 Ma and Accompanying Lookup Table for Deriving Numerical Age // *J. Geol.* 2001. V. 109. № 2. P. 143–153.
- McCready R.D.L., Krouse H.R.* Sulfur Isotope Fractionation by *Desulfovibrio vulgaris* during Metabolism of BaSO_4 // *Geomicrobiol. J.* 1980. V. 2. P. 55–61.
- McQuay E.L., Torres M.E., Collier R.W. et al.* Contribution of cold seep barite to the barium geochemical budget of a marginal basin // *Deep Sea Res., Part I.* 2008. V. 55. P. 801–811.
- Milkov A.V.* Molecular and stable isotope compositions of natural gas hydrates: a revised global dataset and basic interpretations in the context of geological setting // *Org. Geochem.* 2005. V. 36. P. 681–702.

- Mizutani Y., Rafter T.A.* Isotopic behaviour of sulfate oxygen in the bacterial reduction of sulfate // *Geochem. J.* 1973. V. 6. P. 183–191.
- Morita R., Titova L.V., Akiba F.* Oligocene-Early Miocene Molluscs and diatoms from the Kitami-Tsubetsu area, Eastern Hokkaido, Japan // *Sci. Rep. Tohoku University, Sendai, Sec. Ser. (Geology)*. 1996. V. 63. № 2. P. 53–213.
- Naehr T.H., Eichhubl P., Orphan V.J. et al.* Authigenic carbonate formation at hydrocarbon seeps in continental margin sediments: A comparative study // *Deep Sea Res., Part II*. 2007. V. 54. P. 1268–1291.
- Naehr T.H., Stakes D.S., Moore W.S.* Mass wasting, ephemeral fluid flow, and barite deposition on the California continental margin // *Geology*. 2000. V. 28. P. 315–318.
- Niemann H., Duarte J., Hensen C. et al.* Microbial methane turnover at mud volcanoes of the Gulf of Cadiz // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2006. V. 70. P. 5336–5355.
- Novikova S.A., Shnyukov Y.F., Sokol E.V. et al.* A methane-derived carbonate build-up at a cold seep on the Crimean slope, north-western Black Sea // *Mar. Geol.* 2015. V. 363. P. 160–173.
- Operation Report of Sakhalin Slope Gas Hydrate Project II, 2013, R/V Akademik M.A. Lavrentyev, Cruise 62. Kitami, Japan: Kitami Institute of Technology, 2014. 111 p.
- Operation Report of Sakhalin Slope Gas Hydrate Project II, 2014, R/V Akademik M.A. Lavrentyev, Cruise 67. Korea Polar Research Institute, 2015. 117 p.
- Orphan V.J., House C.H., Hinrichs K.-U. et al.* Methane-consuming Archaea revealed by directly coupled isotopic and phylogenetic analysis // *Science*. 2001. V. 293. P. 484–487.
- Paytan A., Mearon S., Cobb K., Kastner M.* Origin of marine barite deposits: Sr and S isotope characterization // *Geology*. 2002. V. 30. P. 747–750.
- Peckmann J., Reimer A., Luth U. et al.* Methane-derived carbonates and authigenic pyrite from the northwestern Black Sea // *Mar. Geol.* 2001. V. 177. P. 129–150.
- Pierre C., Fouquet Y.* Authigenic carbonates from methane seeps of the Congo deep-sea fan // *Geo-Mar Lett.* 2007. V. 27. P. 249–257.
- Reeder R.J., Sheppard C.E.* Variation of lattice parameters in some sedimentary dolomites // *Amer. Miner.* 1984. V. 69. P. 520–527.
- Riedinger N., Kasten S., Gröger J. et al.* Active and buried authigenic barite fronts in sediments from the Eastern Cape Basin // *Earth Planet. Sci. Lett.* 2006. V. 241. P. 876–887.
- Roberts H.H.* Fluid and gas expulsion on the Northern Gulf of Mexico continental slope: mud-prone to mineral-prone response / *Natural Gas Hydrates: Occurrence, Distribution, and Detection*. AGU Geophysical Monograph. 2001. V. 124. P. 145–161.
- Roberts H.H., Feng D., Joye S.B.* Cold-seep carbonates of the middle and lower continental slope, northern Gulf of Mexico // *Deep Sea Res., Part II*. 2010. V. 57. P. 2040–2054.
- Robertson A.H.F. and Scientific Party.* Mud volcanism on the Mediterranean Ridge: Initial results of Ocean Drilling Program Leg 160 // *Geology*. 1996. V. 24. P. 239–242.
- Rovere M., Gamberi F., Mercorella A. et al.* Venting and seepage systems associated with mud volcanoes and mud diapirs in the southern Tyrrhenian Sea // *Mar. Geol.* 2014. V. 347. P. 153–171.
- Sauer S.* Past and present natural methane seepage on the northern Norwegian continental shelf / *Doctoral Thesis*. The Arctic University of Norway, Munin Open Research Archive. 2016.
- Suess E.* Marine cold seeps and their manifestations: Geological control, biogeochemical criteria and environmental conditions // *Int. J. Earth Sci.* 2014. V. 103. P. 1889–1916.
- Suess E., Bohrmann G., Von Huene R. et al.* Fluid venting in the eastern Aleutian subduction zone. // *J. Geophys. Res.* 1998. V. 103. № 2. P. 2597–2614.
- Tada R., Murray R.W., Alvarez Zarikian C.A. et al.* Biostratigraphy // *Proc. Integrated Ocean Drilling Program. College Station, TX (Integrated Ocean Drilling Program)*. 2015. V. 346. P. 10–14.
- Tarutani T., Clayton R.N., Mayeda T.K.* The effect of polymorphism and magnesium substitution on oxygen isotope fractionation between calcium carbonate and water // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1969. V. 33. P. 987–996.
- Teichert B.M.A., Eisenhauer A., Bohrmann G. et al.* U/Th systematics and ages of authigenic carbonates from Hydrate Ridge, Cascadia Margin: Records of fluid flow variations // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2003. V. 67. № 20. P. 3845–3857.
- Torres M.E., Bohrmann G., Dubé T.E., Poole F.G.* Formation of modern and Paleozoic stratiform barite at cold methane seeps on continental margins // *Geology*. 2003. V. 31. P. 897–900.
- Torres M.E., Brumsack H.J., Bohrmann G., Emeis K.C.* Barite fronts in continental margin sediments: a new look at barium remobilization in the zone of sulfate reduction and formation of heavy barites in diagenetic fronts // *Chem. Geology*. 1996. V. 127. P. 125–139.
- Torres M.E., McManus J. and Huh C.-A.* Fluid seepage along the San Clemente fault scarp: basin-wide impact on barium cycling // *Earth Planet. Sci. Lett.* 2002. V. 203. P. 181–194.
- Vanneste H., James R.H., Kelly-Gerreyn B.A., Mills R.A.* Authigenic barite records of methane seepage at the Carlos Ribeiro mud volcano (Gulf of Cadiz) // *Chem. Geology*. 2013. V. 354. P. 42–54.
- Von Breymann M.T., Brumsack H.J., Emeis K.C.* Deposition and diagenetic behavior of barium in the Japan Sea // *Proceedings of the Ocean Drilling Program Scientific Results*. College Station, TX. 1992. P. 651–665.
- Watanabe Y., Nakai S., Hiruta A. et al.* K–U–Th dating of carbonate nodules from methane seeps off Joetsu Margin of Japan Sea // *Earth Planet. Sci. Lett.* 2008. V. 272. P. 89–96.
- Whiticar M.J.* Carbon and hydrogen isotope systematics of bacterial formation and oxidation of methane // *Chem. Geology*. 1999. V. 161. P. 291–314.
- Yanagisawa Y., Akiba F.* Refined Neogene diatom biostratigraphy for the northwest Pacific around Japan, with an introduction of code numbers for selected diatom biohorizons // *J. Geol. Soc. Japan*. 1998. V. 104. № 6. P. 395–414.

Zhang X., Shikui S., Yu Z. Strontium Isotope Compositions of Hydrothermal Barite from the Yonaguni IV: Insight into Fluid/Sediment Interaction and Barite Crystallization Condition // *Oceanic and Coastal Sea Research*. 2020. V. 19. № 2. P. 377–385.

Zhong Z., Wang M., Chen H., Li C. Gametogenesis and reproductive traits of the cold-seep mussel *Gigantidas plati-*

frons in the South China Sea // *J. Oceanol. Limnol.* 2020. V. 38. № 4. P. 1304–1318.

Zhuang G-C., Xu L., Liang Q., Wang F. Biogeochemistry, microbial activity, and diversity in surface and subsurface deep-sea sediments of South China Sea // *Limnol. Oceanogr.* 2019. V. 64. № 5. P. 2252–2270.

A Long-Lived Center of Gas-Fluid Emanations on the Kuril Basin Western Slope (Sea of Okhotsk)

A. N. Derkachev^{1,*}, N. A. Nikolaeva¹, I. B. Tsoy¹, B. V. Baranov², N. N. Barinov³,
A. V. Mozherovskiy¹, A. A. Krylov^{4,5}, A. B. Kuznetsov^{5,6}, H. Minami⁷, A. Hachikubo⁷

¹*Il'ichev Pacific Oceanological Institute, FEB RAS, Baltiyskaya str., 43, Vladivostok, 690041 Russia*

²*Shirshov Institute of Oceanology RAS, Nahimovskiy prosp., 36, Moscow, 117997 Russia*

³*Far East Geological Institute, FEB RAS, prosp. 100-letiya Vladivostoka, 159, Vladivostok, 690022 Russia*

⁴*VNIIOkeangeologia, Angliyskiy prosp., 1, Saint-Petersburg, 190121 Russia*

⁵*St. Petersburg State University, Institute of Earth Sciences, Universitetskaya nab., 7–9, Saint-Petersburg, 199034 Russia*

⁶*Institute of Precambrian Geology and Geochronology RAS, Makarova nab., 2, Saint-Petersburg, 199034 Russia*

⁷*Kitami Institute of Technology, 165 Koen-cho, Kitami, Hokkaido 090-8507, Japan*

*e-mail: derkachev@poi.dvo.ru

The paper presents the results of multidisciplinary studies conducted on the area of revealed carbonate-barite mineralization on the western slope of the Kuril deep-water Basin in the Sea of Okhotsk. Findings of carbonate concretions and barites in deposits of different ages (Miocene–Holocene) indicate a long-lived center of manifestations of gas-fluid emanations in this bottom area with a duration of several million years. On the basis of diatom analysis, the age of the host deposits was determined: the oldest ones correspond to the Late Miocene age (7.67–6.57 Ma). The origin of carbonate-barite mineralization is due to the migration of hydrocarbon (mainly methane) and barium-containing gas-fluid flows, the sources of which are not only near-surface reservoirs, but also deeper sources. These flows are most likely associated with mud volcanism. In the composition of hydrocarbon gases, there is an increased content of heavy methane homologues in the pore fluids of deposits, while carbonate concretions are characterized by a heavier isotopic composition of oxygen. The strontium isotopic composition is significantly lower ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ is 0.708581) compared to the water of modern sea basins, which may also indicate the deep nature of the fluids. Modern activity is expressed in the episodic manifestation of gas flows in the form of powerful hydroacoustic anomalies in the water column.

Keywords: Kuril Basin, gas-fluid emanations, age of carbonate-barite mineralization.

УДК 553.98:550.84

ГЕОЛОГИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ ФОРМИРОВАНИЯ И РАЗРУШЕНИЯ ГАЗОГИДРАТОВ В ОХОТСКОМ МОРЕ: АСПЕКТЫ ТЕКТониКИ И ГЕНЕЗИСА

© 2021 г. А. И. Обжиров^{а, *}, Н. Л. Соколова^{а, **}, Ю. А. Телегин^{а, ***}

^аТихоокеанский океанологический институт им. В.И. Ильичева ДВО РАН,
ул. Балтийская, 43, Владивосток, 690041 Россия

*e-mail: obzhirov@poi.dvo.ru

**e-mail: natap81@mail.ru

***e-mail: telegin@poi.dvo.ru

Поступила в редакцию 02.09.2020 г.

После доработки 27.10.2020 г.

Принята к публикации 17.02.2021 г.

Объектом исследования является Охотское море, в котором обнаружены поля газогидратов и районы активной подводной газовой разгрузки. Изучение условий формирования и разрушения газогидратов и их связи с потоками метана является актуальным как для Охотского моря, так и для понимания этих процессов в Мировом океане. В работе представлены результаты исследований распределения природных газов и взаимосвязанных с ними газогидратов в Охотском море. Изучены геологические условия формирования полей аномальных концентраций метана и других газовых компонентов (C_2-C_4 , CO_2), определены их источники, оценено влияние сейсмо-тектонической активизации в регионе на миграцию газа из глубоких горизонтов к поверхности в осадочном бассейне Охотского моря.

Ключевые слова: Охотское море, метан, газогидраты, источники метана.

DOI: 10.31857/S0024497X21040066

Охотское море является одним из активных районов подводной газовой разгрузки в северном полушарии и наиболее интересным объектом в Дальневосточном регионе для изучения газогидратов метана. Море расположено в области активной зоны перехода от океана к континенту. В пределах акватории к настоящему времени выявлено три района распространения газогидратов в донных отложениях (западный борт впадины Дерюгина вблизи северного Сахалина, юго-восточный борт Голыгинского прогиба в прибрежье о. Парамушир и в районе залива Терпения, западный борт Курильской котловины). Изучение геологических условий формирования и разрушения газогидратов является важным фундаментальным и прикладным исследованием процессов формирования потоков газа и газогидратов в Охотском море и Мировом океане.

ЦЕЛЬ ИССЛЕДОВАНИЙ

Различные компоненты природного газа, мигрируя по зонам разломов из глубины недр, являются индикаторами состояния геологической среды и ее сейсмической активности. Проникая в

толщу осадка, газ способствует формированию особых физико-химических условий в толще пород и осадочных комплексов, которые влияют на образование целого ряда аутигенных минералов. Эти представления помогают при прогнозе и поиске газогидратов и нефтегазовых залежей. Аномальные концентрации метана и тяжелых углеводородов (C_2-C_4) характеризуют восстановительные условия и указывают на присутствие в недрах залежей углеводородов, а в зоне стабильности газогидратов (высокое давление, аномальная концентрация метана, присутствие воды) – на образование газогидратов в донных осадках. Высокие концентрации углекислого газа (CO_2) свидетельствуют об окислительных условиях и позволяют предполагать, что источник газа может быть связан с вулканической активностью в недрах. Изучение условий формирования аномальных полей различных компонентов природного газа способствует пониманию геологических процессов, происходящих в донных отложениях Охотского моря, и помогает решить следующие задачи: прогноз присутствия газогидратов и нефтегазовых залежей, картирование зон разломов и определение их сейсмической активности, расчет потоков

парниковых газов (CO_2 , CH_4), поступающих из донных отложений в воду и из воды в атмосферу, что важно при изучении изменений (потепления) климата и решении прочих геологических задач, в том числе поисков минеральных ресурсов.

ФАКТИЧЕСКИЙ МАТЕРИАЛ

Представленные в статье данные являются результатом анализа и обобщения обширного фактического материала, полученного авторами во время экспедиционных работ (НИС “Академик М.А. Лаврентьев”, ГС “Маршал Геловани”, НИС “SONNE”) в рамках международных проектов “KOMEX” (Россия–Германия, 1998–2004), “CHAOS” (Россия–Япония–Корея, 2003–2006), “SSGH” (Россия–Япония–Корея, 2007–2015) и в процессе обработки данных предшественников.

Для изучения аномальных и фоновых полей метана в водной толще и донных осадках Охотского моря, авторами был применен газогеохимический метод, который усовершенствован и отработан для проведения исследований в морских условиях лабораторией Газогеохимии Тихоокеанского океанологического института им. В.И. Ильичева ДВО РАН. Достоверность результатов газоаналитических работ обеспечивается применением современного хроматографического оборудования, новых усовершенствованных методов подготовки, отбора и дегазации проб, использованием современных методик обработки и интерпретации полученных данных.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Комплексный анализ геологических, геофизических, гидроакустических и газогеохимических параметров среды, полученных в результате отбора проб воды, донных осадков, газогидратов и проведения аналитических работ в экспедициях, а также обработка и обобщение полученных результатов, их сравнение с данными, приведенными в литературе и экспедиционных отчетах, позволили наиболее полно оценить геологическую обстановку в районе гидратсодержащих площадей исследуемой акватории.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как показывают многочисленные публикации, активные выходы метана, связанные с областями скопления газовых гидратов, сосредоточены, в основном, в зонах, подверженных процессам тектонического сжатия. Подводная газовая разгрузка обычно встречается в областях интенсивного прогибания, в окраинных бассейнах и перед дугами в зонах субдукции [Nelson et al., 1979 и др.]. В подобных районах активных континентальных окраин, как правило, присутствуют раз-

рывные нарушения, складчатые дислокации, наблюдается геодинамическая активность, а также повышенная сейсмичность [Дегазация Земли ..., 1985]. Все вышеперечисленные условия и развитие в районе достаточно мощных осадочных толщ, содержащих жидкие и газообразные углеводороды, способствуют процессам миграции углеводородов из недр к поверхности. При этом в верхних слоях донных осадков, при определенных термодинамических условиях, происходит процесс формирования–разрушения газогидратов, сопряженный с существованием очагов подводной газовой разгрузки. В качестве наиболее благоприятных путей для вертикальных перетоков углеводородов рассматриваются узлы пересечения разнонаправленных напряжений, кольцевые структуры и диапиры [Мясникова, Шпильман, 2003]. С этой точки зрения Охотское море является природным объектом, в котором сочетается весь необходимый набор факторов и условий, благоприятных для существования газогидратов и подводной газовой разгрузки (рис. 1).

Геологическая обстановка в районах скопления газогидратов в Охотском море

Все участки северо-западного сектора Охотского моря со скоплениями газогидратов и признаками их присутствия в отложениях расположены в пределах западной части впадины Дерюгина. Газогидратное поле побережья о. Парамушир приурочено к Голыгинскому прогибу. В этих прогибах развит мощный осадочный чехол, характеризующийся достаточно высоким потенциалом генерации углеводородов [Веселов и др., 2006]. Газовые гидраты обнаружены в донных осадках западного склона Курильской котловины, со стороны залива Терпения.

Северо-западный борт впадины Дерюгина, где обнаружены скопления газовых гидратов, является наиболее изученным. Считается, что структура впадины Дерюгина сформировалась в результате рифтогенной деструкции [Харахинов, 1998] и находится в настоящее время под влиянием современной сейсмической активности. Восточная часть о. Сахалин принадлежит к трансформной границе Охотоморской плиты, протягивающейся с севера на юг. Это глобальная тектоническая структура, отделяющая Охотоморскую плиту от соседних Амурской и Евразийской плит (рис. 2).

Согласно В.В. Харахинову [1998], исследуемый район располагается в пределах северной части Западно-Дерюгинской котловины, которая простирается вдоль всего Северо-Сахалинского осадочного бассейна. Основными тектоническими структурами, контролирующими строение района, являются Восточно-Сахалинская и Западно-Дерюгинская разломные зоны. Восточный

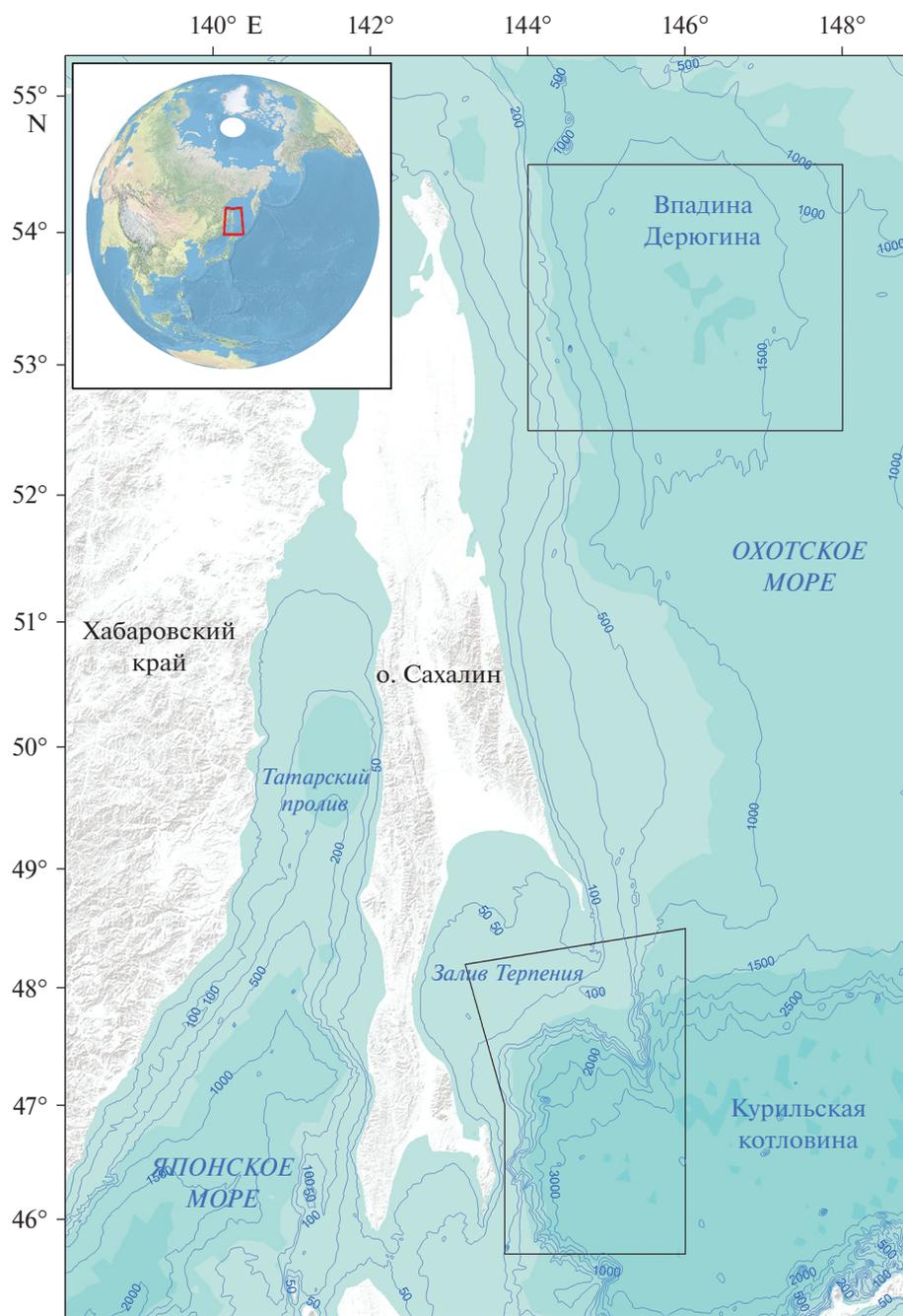


Рис. 1. Схема расположения районов экспедиционных исследований в Охотском море.

склон о. Сахалин представляет собой морфологическое выражение большой трансформной зоны северо-северо-западного направления, которая отделяет о. Сахалин от впадины Дерюгина [Cruise Reports ..., 1999]. В работе [Обжиров, Мустафин, 1989] отмечен участок с активными выходами газа, расположенный в пределах Дерюгинской плиоцен-голоценовой зоны нефтегазонакопления. Авторы полагают, что Дерюгинская область распространения мелководных морских песчано-

глинистых отложений может рассматриваться как одна из наиболее перспективных в отношении нефтегазоносности. Особенности геологического строения Дерюгинской структуры и присутствие в ней залежей углеводородов позволяют предполагать здесь источник метана, поступающего в верхние слои донных осадков по зонам разломов, и образование газогидратов.

В пределах северо-западного сектора Охотского моря многими исследователями признается

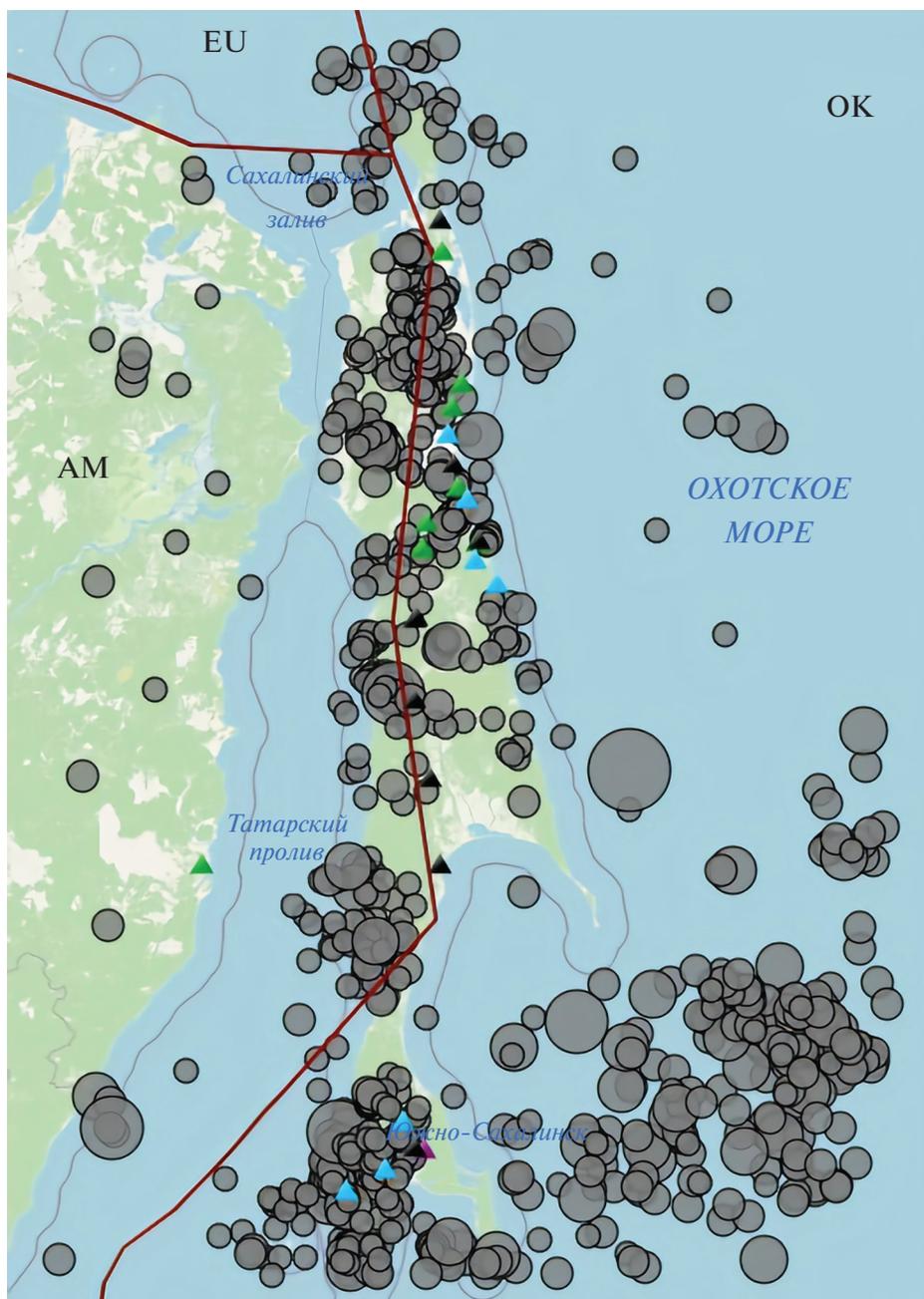


Рис. 2. Карта эпицентров землетрясений магнитудой $M > 3$ за период 2003–2020 гг. (по данным сайта <http://www.eq-alert.ru>). Границы литосферных плит указаны, по [Bird, 2003]: ОК – Охотоморская, АМ – Амурская, EU – Евразийская. Треугольниками показано расположение сейсмических станций.

существование мощной сейсмически активной субмеридиональной разломной зоны [Бессонова, 2003; Шакиров, 2003 и др.]. А.И. Обжиров, на основании газогеохимических аномалий, предложил, что сейсмотектоническая активизация на Сахалинском северо-восточном склоне Охотского моря началась в 1988 г. [Обжиров и др., 1989]. В настоящее время тектоническая система Сахалина, возможно, развивается в условиях правостороннего субмеридионального сдвига. Вся без

исключения область о. Сахалин и прилегающая к нему со стороны моря территория подвержены сейсмическим проявлениям. Очаги землетрясений в виде широкой полосы располагаются вдоль литосферных разломов субмеридионального направления, а также в местах их пересечения с разрывами преимущественно северо-восточного направления [Бессонова и др., 2001; Бессонова, 2003]. Это хорошо видно на карте эпицентров

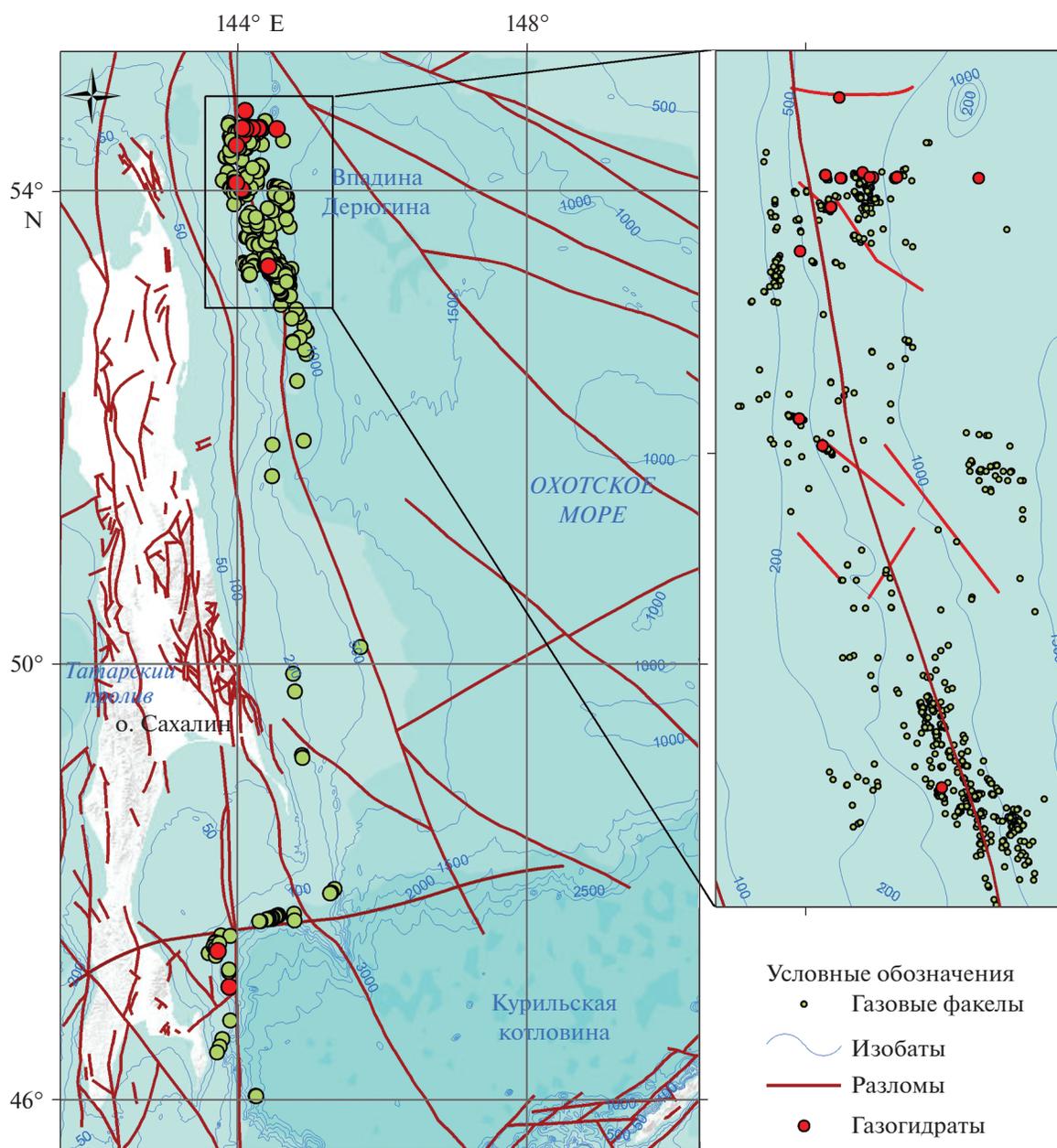


Рис. 3. Карта разломов и выходов природного газа из донных отложений исследуемого региона. На врезке справа показана зона разломов Лаврентьева [Геологическая карта ..., 1995; SO178-KOMEX Cruise ..., 2004; Mazurenko et al., 2006].

землетрясений о. Сахалин и сопредельных территорий (см. рис. 2).

В районе северо-западного сектора Охотского моря существуют две системы разломов: взбросы северо-северо-западного простирания и, предположительно, правые сдвиги северо-восточного простирания. В пределах южной части исследуемой территории отмечаются многочисленные нарушения слоистости осадочной толщи. Эти нарушения были интерпретированы Б.В. Барановым с соавторами как взбросы и сбросы [Cruise Reports ..., 1999]. Некоторые из них наклонены в сторону Сахалина, а часть — в сторону впадины Дерюгина.

Большинство газовых выходов зафиксировано вблизи пересечений неглубоких взбросов северо-северо-западного или северо-западного простирания и предполагаемых сдвигов северо-северо-восточного простирания, составляющих структурный план Восточно-Сахалинской и Западно-Дерюгинской разломных зон (рис. 3).

Геолого-газогеохимические особенности районов газогидратопроявления в Охотском море

В настоящее время в Охотском море известны три района, где в донных отложениях присутству-

ют газогидраты: восточный сахалинский склон – западный борт впадины Дерюгина (впервые обнаружены в 1991 г., предполагались в 1988 г. в результате обнаружения подводных газовых факелов), Припарамуширский район Курильских островов – район Голыгинского прогиба (1986 г.) и Курильская котловина – газовые гидраты вскрыты в донных осадках на западном склоне котловины (2012 г.).

Скопления газогидратов расположены в донных осадках в районе очагов газовой разгрузки и контролируются такими флюидопроводниками, как зоны разломов, диапиры и, возможно, грязевые вулканы [Зоненшайн и др., 1987; Обжиров и др., 1989; Гинсбург, Соловьев, 1994; Cruise Reports ..., 1999; Kurile Okhotsk Sea ..., 2002; Матвеева, Соловьев, 2003; Комплексные геологические ..., 2005; Обжиров и др., 2006]. В этих структурах развит мощный осадочный чехол, представленный в основном переслаивающимися песчаниками, алевролитами, вулканогенными слоями и глинами [Обжиров и др., 1999] и характеризующийся достаточно высоким потенциалом генерации углеводородов [Веселов и др., 2006].

Впервые газовые гидраты в Охотском море обнаружены в 1986 г. в прибрежье о. Парамушир. Первоначально работы в этом районе проводились с целью поиска гидротермы, признаком существования которой являлся звукорассеивающий “факел” в водной толще, который был обнаружен на эхолотных записях в 1982 г. [Гинсбург, Соловьев, 1994; Обжиров и др., 1999]. В результате исследований было установлено, что звукорассеивающее тело образовано преимущественно потоком пузырьков газов, поступающих вверх из донных отложений в морскую воду. Миграция газа здесь является, скорее всего, следствием сейсмотектонической активизации района и разложения газовых гидратов, находящихся на определенной глубине в донных отложениях, и обуславливает, в свою очередь, формирование “молодых” скоплений газовых гидратов в приповерхностных отложениях морского дна. Характерной особенностью этого района являются магматические диапиры, внедрившиеся в толщу осадочных пород либо достигшие дна. По мнению Л.П. Зоненшайна с соавторами [1987], магматические тела могли внедриться в толщу пород, содержащих газогидраты, и вызвать их разложение под воздействием тепла, тем самым обусловив выход газа с поверхности морского дна. Г.Д. Гинсбург, В.А. Соловьев и др. [1994, 2003] полагают, что в данном случае гидраты не разрушаются, а образуются. Мы же считаем, что эти процессы существуют одновременно. Согласно имеющимся сейсморазведочным данным [Бондаренко, Надежный, 1987], в районе газогидратопроявления на глубине около 200 м ниже поверхности дна, вероятно, располагается газовая залежь. На той же

глубине предполагается присутствие подошвы гидратсодержащей толщи – по маркирующему горизонту BSR, прослеженному и в 1994 г., а в верхнем (4 м) слое осадков в районе газовых выходов газовые гидраты определены непосредственно в результате отбора осадков гравитационной трубкой [Обжиров и др., 1999].

В районе северо-восточного сахалинского склона за весь период исследований выявлено около 400 выходов природного газа (преимущественно метанового состава) из донных отложений в воду и 11 структур, в которых отобраны газовые гидраты [Гинсбург, Соловьев, 1994; Cruise Reports ..., 1999; Kurile Okhotsk Sea ..., 2002; Матвеева, Соловьев, 2003; SO178-KOMEX Cruise ..., 2004; Мазуренко, 2004; Cruise Report CHAOS-1 ..., 2005; Обжиров и др., 2005б; Обжиров и др., 2006, Шакиров и др., 2016]. Газогидраты зафиксированы в керне донных осадков в результате отбора проб. Они встречены в виде линз, слоев, прослоев и их фрагментов, в том числе секущих осадочные слои по направлению движения потока газа (рис. 4).

Все образцы керна, отобранного с газифицирующих гидратоносных площадей, демонстрируют типичные осадочные разрезы [Kurile Okhotsk Sea ..., 2002; SO178-KOMEX Cruise ..., 2004; Комплексные ..., 2005]. Осадки включают слои илистых отложений, прослой гидротроилита, карбонатные конкреции и их образования; имеют сильный запах H_2S . Другой отличительной особенностью осадков является присутствие в них водо- и газонасыщенных горизонтов. Аналогично припарамуширскому газогидратному полю, в пределах северо-восточного сахалинского склона неоднократно фиксировалась граница BSR (рис. 5), которая характеризует подошву газовых гидратов, расположенную на глубине 200–300 м ниже поверхности дна в толще осадка [Cruise Reports ..., 1999; Kurile Okhotsk Sea ..., 2002; Обжиров, 2005б]. При этом отмечается подъем уровня верхней границы гидратсодержащих интервалов к поверхности раздела вода–осадок по мере приближения к центральным частям очагов газовых эманаций и, напротив, наблюдается увеличение ее поддонной глубины по мере удаления от газовых выходов. Так же как в прибрежье о. Парамушир, мы связываем это явление с образованием современных газогидратов в областях нарушения т. н. первичных (погребенных) гидратов, пространственно приуроченных к зонам разломов, которые являются проводниками и генераторами потоков метана. В периоды сейсмотектонической активизации происходит раскрытие разломов, усиление теплового потока и соответствующее нарушение термобарических условий стабильности газогидратов. Экспедиционные исследования 1998–2008 гг. показали, что узлы пересечений разрывных нарушений в пределах субмеридиональной разломной зоны являются основными структурами, которые

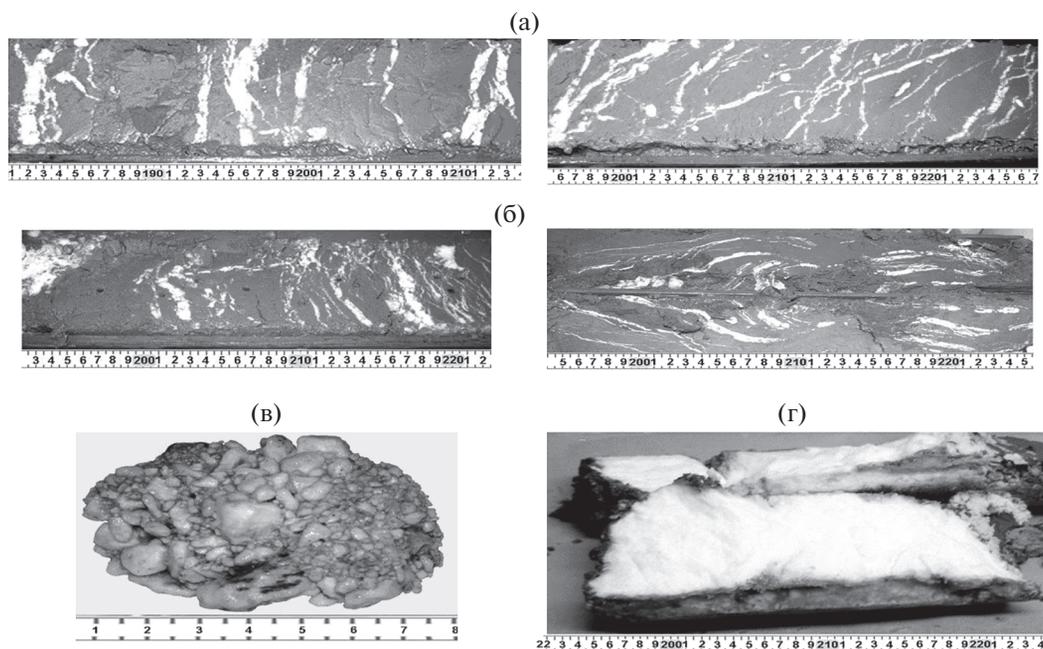


Рис. 4. Фрагменты морфологии и особенности залегания слоев газогидратов (белые слои), обнаруженных в верхних слоях донных осадков (глубины от поверхности дна 1–5 м). а, б — слои газогидратов в трещинах и песчаных накоплениях, в — конгломерат из фрагментов газогидратов, г — слой газогидрата толщиной 35 см, самый мощный из открытых в Охотском море.

определяют положение мощных выходов газа на северо-восточном шельфе, склоне о. Сахалин и во впадине Дерюгина.

Как известно, присутствие газа в гидратном состоянии в непосредственной близости от морского дна возможно только при условии его постоянного поступления снизу [Мониторинг метана ..., 2002, Матвеева, Соловьев, 2003]. Чем интенсивнее приток газа, тем на меньшей глубине от поверхности дна возможно образование газогидратов. Глубина моря в районах полей газогидратов вблизи о. Сахалин и о. Парамушир составляет от 385 до 1040 м (давление от 4 до 10 МПа), а температура у дна — 2.2–2.3 и 1.7–2.2°C соответственно [Зоненшайн и др., 1987; Ginsburg et al., 1993; Гинсбург, Соловьев, 1994; Обжиров и др., 2005б, 2006]. Обнаруженные во время экспедиций 2003–2005 гг. небольшие глубины залегания верхнего интервала гидратсодержащих осадков (0–0.4 м) в пределах северо-западного борта впадины Дерюгина, вероятно, свидетельствуют об усилении восходящего потока газа в эти годы, что согласуется с активизацией сейсмотектонических процессов в Охотоморском регионе [Обжиров и др., 2003, 2004, 2006].

В 2009 г. был изучен новый район подводной газовой разгрузки в Охотском море, расположенный южнее ранее открытых площадей газогидратопроявления и выходов природного газа из донных отложений в воду, в пределах северо-за-

падного сектора акватории [Operation Report ..., 2010]. Обнаружены аномалии (1000–2000 нл/л) метана в придонном слое воды. Исследованы осадочные донные отложения. В пределах “нового” южного района выявлены участки, перспективные на газогидратоносность (с повышенными концентрациями метана в осадке, творожистой структурой, установленной при визуальном об-

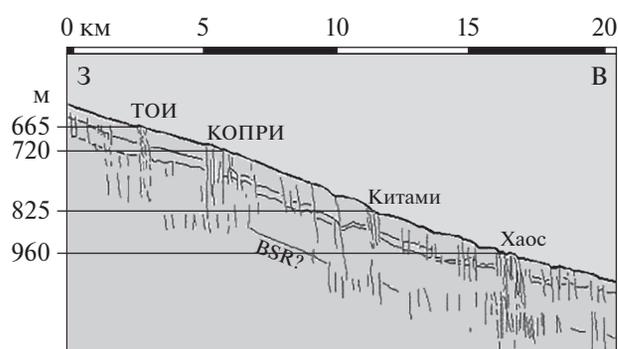


Рис. 5. Схематическая интерпретация фрагмента сейсмоакустического профиля LV36-54 через структуры ТОИ (Тихоокеанский океанологический институт), КОПРИ (Корейский институт полярных исследований), Китами и Хаос. Вертикальные линии — основные разрывные нарушения, нижняя наклонная — возможный BSR (Bottom Simulating Reflector (буквально “отражающая граница, повторяющая рельеф дна”). Данные В. Гладыша и Б. Смирнова [Обжиров и др., 2005б].

следовании поднятого материала и пр.). Однако в отличие от уже известной площади, признаки присутствия газогидратов здесь тяготеют к более глубоким горизонтам отложений, а проявления метана по концентрации меньше, чем в северной части. Возможно, это связано с глубинным нахождением газогидратов в этом районе.

В 2010 г. в пределах “нового” обширного района распространения газовых выходов [Operation Report ..., 2011], открытого в 2009 г. и расположенного к югу от ранее известной северной площади, обнаружены газогидратсодержащие отложения (на трех станциях). Также зафиксировано около 200 выходов пузырей метана из донных отложений в воду. В донных осадках, отобранных в районе газовых выходов, обнаружена аномальная концентрация метана (200 мл/л), которая в 1000–10000 раз превышает фон. В придонном слое воды в районе газовых потоков отмечена концентрация метана 2000–4000 нл/л, что превышает фон в 100 раз и более. Выявленные в донных осадках слои газогидратов обнаружены на глубине около 2 м ниже дна. Мощность газогидратсодержащей толщи составляет почти 1 м. Кроме того, геофизической съемкой выделены структуры с потоками газа и изменением поверхности дна с образованием неровностей, которые сформированы, вероятно, газо-флюидными потоками, поднимающимися из глубоких слоев осадочного чехла.

В 2012 г. впервые на юге Охотского моря в Курильской котловине обнаружены газовые гидраты [Operation Report ..., 2013]. В донных осадках, которые были отобраны в районе газовых выходов из морского дна, обнаружены аномальные концентрации метана (до 100 мл/л), которые превышают фон в 1000 и более раз. Кроме метана, в составе газа в небольших количествах присутствовали этан, пропан и углекислый газ.

В районе газовых выходов в придонном слое воды концентрация метана достигала 1000–2000 нл/л. При приближении к поверхности моря концентрация метана в воде снижалась почти до фоновой (30–40 нл/л) и на поверхности увеличивалась до 120–150 нл/л. Концентрации метана в воде, при отсутствии потока метана из донных отложений в воду, находятся в пределах фона.

В 2014 г. были детально изучены площади газогидратов, выявленные в двух предыдущих экспедициях 2012 и 2013 гг., а также осуществлялся поиск новых источников метана [Operation Report ..., 2015]. Опробование осадочной толщи выполнялось по профилям, в которых предыдущие экспедициями были выделены сейсмические аномалии, и на тех участках, где были выявлены новые зоны просачивания газа через морское дно. Две трубки были отобраны в районе газового выхода “Курильский” (рис. 6). Содержание мета-

на в осадке здесь соответствовало фоновому уровню. Этан являлся наиболее представительным, по сравнению с другими гомологами метана. Этот газ отсутствовал в приповерхностных горизонтах с низким содержанием метана, но с увеличением глубины концентрация этана и метана увеличивалась. Глубина опробования водной толщи в Курильской котловине составляла 2500 м. Распределение метана в водной колонке, так же как и в предыдущие годы, было неоднородным. Фактически все станции показали максимальные концентрации метана в придонных слоях воды.

Что касается источника метана газовых гидратов Охотского моря, то следует обратить внимание на то, что Дерюгинская депрессия (как наиболее представительная площадь для изучения газовых гидратов) расположена вблизи открытых и прогнозируемых нефтегазоносных площадей о. Сахалин и прилегающего к нему шельфа [Красный, 2001]. Подобная картина типична для многих гидратсодержащих площадей Мирового океана, например для Мексиканского залива. Подток метана из нефтегазовых залежей и угленосных отложений в исследованном регионе рассматривается нами как источник газа, поступающего в зону стабильности газогидратов, часть его преобразуется в гидратную фазу, а другая часть разгружается в воду в зонах нарушения морского дна. Результаты изотопного анализа углерода метана газовых гидратов северо-западного сектора Охотского моря указывают на их полигенетический характер ($\delta^{13}\text{C}$ составляет $-55\text{...}-65\text{‰}$). Для сравнения отметим, что основным источником метана газовых гидратов скопления Купарук Ривер–Прадхо Бей (Аляска) считаются катагенетические или еще более глубинные углеводороды [Дмитриевский, Валяев, 2004]. Значения $\delta^{13}\text{C}$ в метане составляют от -37 до -80‰ . По мнению авторов, они не укладываются в диапазон величин, который в традиционных представлениях соответствует микробному метану. Для такого метана характерен экстремально легкий изотопный состав ($\delta^{13}\text{C}$ до -110‰).

Обнаруженный в водной толще и осадках исследованной площади метан поступает из четырех источников [Шакиров и др., 2019]: 1) из реликтовых газовых гидратов в процессе их разрушения, в том числе из-под подошвы газогидратсодержащих отложений (полигенетическая смесь), 2) из нефтегазовых залежей (термогенный газ); 3) из зоны бактериального метанообразования (микробный газ); 4) из угленосных отложений (углеметаморфогенный метан). Судя по сейсмостратиграфическим и геологическим исследованиям (“Дальморгеология”), газогидратоносный участок на северо-восточном склоне о. Сахалин в верхней части разреза сложен осадками, сформированными под влиянием стока р. Амур. Эти отложения

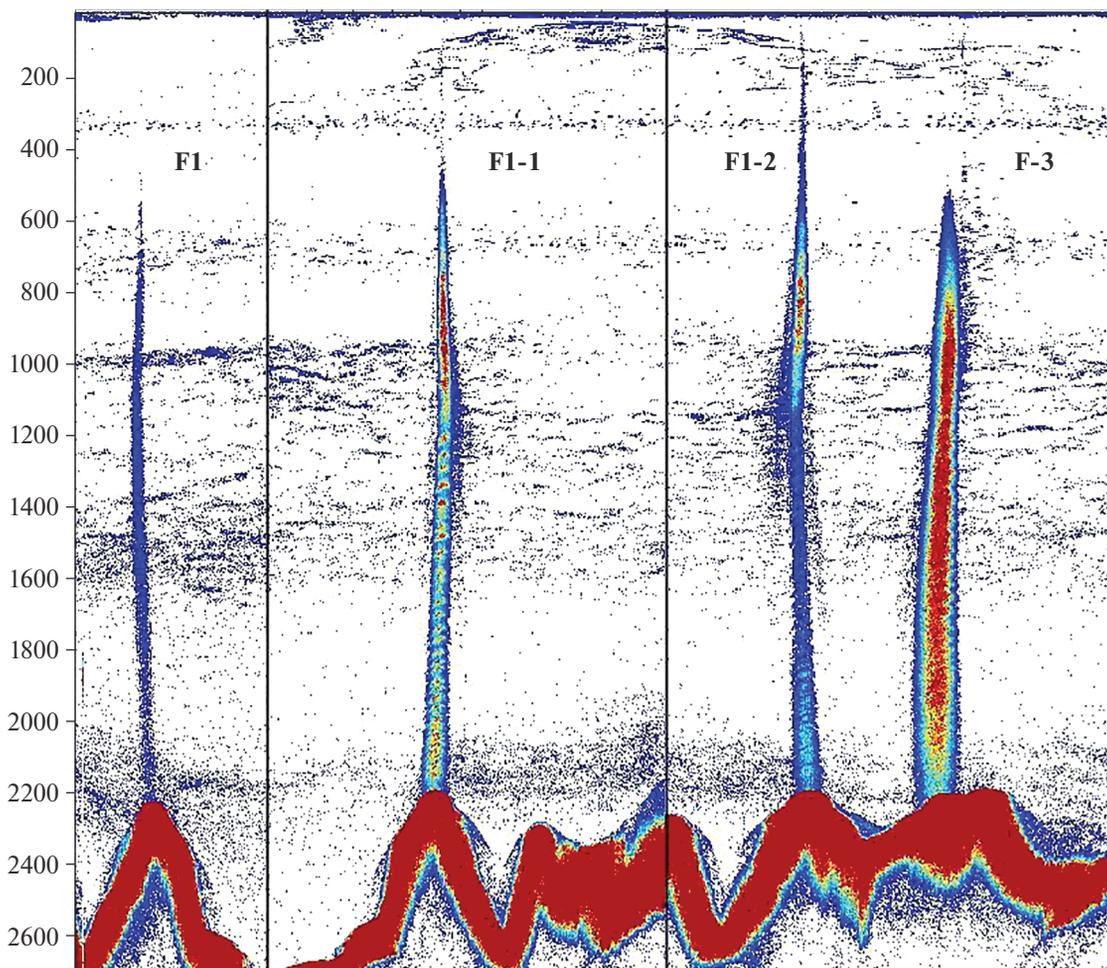


Рис. 6. Гидроакустическая аномалия, зафиксированная в районе газового выхода “Курильский” [Operation Report ..., 2013].

обогащены органическим веществом, что способствует активной деятельности микроорганизмов, в том числе метаногенных. В районе создается так называемый разбавляющий эффект для миграционных газов. Наибольшие концентрации органического углерода характерны для гидрат-содержащих структур (1.8%) (соотношение общего и неорганического углерода может быть разным). На значительном удалении от них содержание органического углерода резко понижается до 0.5–1.2% [Mazurenko et al., 2005]. Эти данные хорошо сопоставляются с результатами хромато-масс-спектрометрических исследований распределения высших углеводородов — их количество возрастает в очагах сосредоточенной разгрузки газов [Обжиров, Шакиров, 2012]. Молекулярный состав газогидратного газа (соотношения в углеводородной фракции) указывает на преимущественно термогенно-микробную смесь газов.

Убедительным доводом в пользу смешанного состава метана газовых гидратов (микробного и

термогенного) северо-восточного сахалинского склона служит и тот факт, что благоприятные условия ($P-T$ условия и источник вещества — микробная деятельность) для гидратообразования существуют практически вдоль всего восточного побережья о. Сахалин. Однако обнаруженные скопления газовых гидратов тяготеют именно к участкам тектонических нарушений Охотского моря, по которым мигрируют газы из глубоких горизонтов донных отложений.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Охотское море является природным объектом, сочетающим в себе весь необходимый набор факторов и условий для реализации процессов формирования—разрушения газовых гидратов: развитие достаточно мощных осадочных толщ, содержащих жидкие и газообразные углеводороды, в районах скопления газовых гидратов; присутствие разрывных нарушений; геодинамическая

активность, а также повышенная сейсмичность соответствующих территорий Охотоморского региона. Их сочетание является благоприятным для возникновения очагов подводной газовой разгрузки и связанных с ней аномальных полей метана в донных осадках и водной толще акватории.

Изотопный состав газовых гидратов и карбонатных образований верхних интервалов донных отложений и их приуроченность к активным разломным зонам позволяют рассматривать газовые гидраты Охотского моря как смешанные образования (термогенный газ в сочетании с микробным), в формировании которых не исключена роль метана из нефтегазоносных и угленосных отложений региона.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Исследования выполнены в рамках госзаданий ТОИ ДВО РАН (номер гос. регистрации 121021500055-0 и АААА-А19-119122090009-2), а также частично по гранту РФФИ № 20-55-50005 ЯФ-а.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Бессонова Е.А.* Области кратковременной активизации сейсмичности в земной коре острова Сахалин // Вопросы геоморфологии и тектоники западной Пацифики. Владивосток: Дальнаука, 2003. С. 16–20.
- Бессонова Е.А., Изергин В.Л., Никифоров В.М.* Пространственно-временная миграция сейсмичности в земной коре Северного Сахалина // Проблемы геодинамики и прогноза землетрясений // Тезисы докл. I Российско-Японского семинара, 26–29 сентября 2000 г. Хабаровск, 2001. С. 67–71.
- Бондаренко В.И., Надежный А.М.* Акустические неоднородности верхней части осадочного чехла в районе подводного газогидротермального выхода у о-ва Парамушир и возможная их природа // Вулканология и сейсмология. 1987. № 2. С. 100–104.
- Веселов О.В., Грецкая Е.В., Ильев В.Э. и др.* Тектоническое районирование и углеводородный потенциал Охотского моря: к 60-летию основания Института морской геологии и геофизики ДВО РАН. М.: Наука, 2006. 130 с.
- Газогеохимическое районирование и минеральные ассоциации дна Охотского моря / Ред. А.И. Обжиров и др. Владивосток: Дальнаука, 1999. 184 с.
- Геологическая карта России и прилегающих акваторий. Масштаб: 1 : 10000000. Серия: обзорные карты Российской Федерации масштаба 1 : 10000000 / Ред. И.М. Гашева, Б.Г. Лопатин, Р.И. Соколов. М.: ФГУП “ВСЕГЕИ”, 1995.
- Гинсбург Г.Д., Соловьев В.А.* Субмаринные газовые гидраты. СПб.: ВНИИОкеангеология, 1994. 199 с.
- Дегазация Земли и геотектоника // Тезисы докладов II Всесоюзного совещания / Отв. ред. П.Н. Кропоткин. М.: Наука, 1985. 199 с.
- Дмитриевский А.Н., Валяев Б.М.* Распространение и ресурсы метана газовых гидратов // Наука и техника в газовой промышленности. 2004. № 1–2. С. 5–13.
- Зоненшайн Л.П., Мурдмаа И.О., Баранов Б.В. и др.* Подводный газовый источник в Охотском море к западу от о-ва Парамушир // Океанология. 1987. Т. 27. Вып. 5. С. 795–800.
- Комплексные геологические, гидрологические, газогеохимические и геофизические исследования в районе распространения газовых гидратов в Охотском море // Отчет по результатам экспедиционных исследований по проекту “СНАОС-2” в 36 рейсе НИС “Академик М.А. Лаврентьев”, 21 мая–10 июня 2005 г. Владивосток: ТОИ ДВО РАН, 2005. 123 с.
- Комплексные геологические, гидрологические, газогеохимические и геофизические исследования в районе распространения газовых гидратов в Охотском море // Отчет по результатам экспедиционных исследований по проекту “СНАОС-3” в 39 рейсе НИС “Академик М.А. Лаврентьев”, 24 мая–19 июня 2006 г. Владивосток: ТОИ ДВО РАН, 2006. 62 с.
- Красный М.* Охрана природы, мониторинг и обустройство сахалинского шельфа. Южно-Сахалинск: Русское географическое общество, Сахалинское отделение, 2001. 180 с.
- Мазуренко Л.Л.* Газогидратообразование в очагах разгрузки флюидов / Автореф. дисс. ... канд. геол.-мин. наук. СПб.: ВНИИОкеангеология, 2004. 27 с.
- Матвеева Т.В., Соловьев В.А.* Газовые гидраты Охотского моря: закономерности формирования и распространения // Журнал Росс. хим. общества им. Д.И. Менделеева. 2003. Т. 47. № 3. С. 101–111.
- Мониторинг метана в Охотском море / Отв. ред. А.И. Обжиров и др. Владивосток: Дальнаука, 2002. 247 с.
- Мясникова Г.П., Шпильман А.В.* Дегазация Земли и формирование месторождений нефти и газа // Вестник недропользователя Ханты-Мансийского автономного округа. 2003. № 10. С. 10–11.
- Обжиров А.И., Казанский Б.А., Мельниченко Ю.И.* Эффект звукорассеивания придонной воды в краевых частях Охотского моря // Тихоокеан. геология. 1989. № 2. С. 119–121.
- Обжиров А.И., Кулинич Р.Г., Бессонова Е.А., Мельниченко Ю.И.* Газогидротермальные явления вулканотектонических структур восточно-азиатских морей // Вулканизм и геодинамика // Материалы III Всероссийского симпозиума по вулканологии и палеовулканологии. Улан-Удэ: Изд-во Бурятского научного центра СО РАН, 2006. Т. 3. С. 741–745.
- Обжиров А.И., Мустафин И.А.* Литофациальные и геохимические условия нефтегазоаккумуляции в неогеновых отложениях Северо-Сахалинской нефтегазоносной области // Новые данные по геологии западной части Тихого океана / Отв. ред. Ю.И. Коновалов. Владивосток: ДВО АН СССР, 1989. С. 167–172.
- Обжиров А.И., Салюк А.Н., Шакиров Р.Б. и др.* Потоки метана и газовые гидраты Охотского моря // Наука и техника в газовой промышленности. 2004. № 1–2. С. 20–25.
- Обжиров А.И., Шакиров Р.Б.* Комплексные геолого-геофизические исследования газогидратов в Охотском море // Геология и геоэкология континентальных окраин Евразии. Вып. 4. Геология и полезные ископаемые окраинных морей Евразии. М.: ГЕОС, 2012. С. 122–136.
- Обжиров А.И., Шакиров Р.Б., Агеев А.А. и др.* Соприженность грязевого вулканизма в прибрежной полосе восточного побережья Сахалина и потоков метана в Охотском море // Подводные технологии и мир океана // Научно-технический журнал о проблемах освоения Мирового океана. М.: ФГУП МКБ “Электрон”, 2005а. № 3. С. 24–34.

- Обжиров А.И., Шакиров Р.Б., Саломатин А.С. и др. Метод поисков газогидратов и аномальных газогеохимических полей в морях и на суше // Технические проблемы освоения Мирового океана // Материалы Международной научно-технической конференции, 14–17 сентября 2005 г. Владивосток: Дальнаука, 2005б. С. 149–155.
- Харахинов В.В. Тектоника Охотоморской нефтегазонасыщенной провинции / Автореф. дисс. ... докт. геол.-мин. наук. Оха-на-Сахалине: Сахалинский научно-исследовательский и проектно-изыскательский институт, 1998. 77 с.
- Шакиров Р.Б. Аномальные поля метана в Охотском море и их связь с геологическими структурами / Автореф. дисс. ... канд. геол.-мин. наук. Владивосток: ТОИ ДВО РАН, 2003. 23 с.
- Шакиров Р.Б., Обжиров А.И., Шакирова М.В., Мальцева Е.В. О газогидратах окраинных морей Восточной Азии: закономерности генезиса и распространения (обзор) // Геосистемы переходных зон. 2019. Т. 3. № 1. С. 65–106.
- Шакиров Р.Б., Сырбу Н.С., Обжиров А.И. Распределение гелия и водорода в отложениях и воде на склоне о.Сахалин // Литология и полез. ископаемые. 2016. № 1. С. 68–81.
- Bird P. An updated digital model of plate boundaries // *Geochem. Geophys. Geosyst.* 2003. V. 4. P. 1027. <https://doi.org/10.1029/2001GC000252>
- Cruise Report CHAOS-1: RV Academic M.A. Lavrentyev, cruises 31 and 32 / Eds T. Matveeva, V. Soloviev, H. Shoji, A. Obzhairov. St. Petersburg: VNIIOkeangeologia, 2005. 164 p.
- Cruise Reports: KOMEX I and II. RV “Professor Gagarinsky”. Cruise 22. RV “Akademik M.A. Lavrentyev”. Cruise 28. GEOMAR Report 82 INESSA / Eds. N. Biebow, E. Huettner. Kiel, Germany, 1999. 188 p.
- Ginsburg G.D., Soloviev V.A., Cranston R.E. et al. Gas hydrates from the continental slope, offshore Sakhalin Island, Okhotsk Sea // *Geo-Marine Lett.* 1993. V. 13. P. 41–48.
- Kurile Okhotsk Sea Marine Experiment (KOMEX II). Cruise Report: RV “Akademik Lavrentyev”, cruise 29. Leg 1–2 / Eds N. Biebow, R. Kulinich, B. Baranov. Kiel, Germany, 2002. 190 p.
- Mazurenko L., Kaulio V., Grineva V., Sigacheva A. Gas hydrates: 6.1. Results obtained during Leg 1 // Hydro-carbon hydrate accumulations in the Okhotsk Sea / Cruise Report CHAOS-1: RV Academic M.A. Lavrentyev, cruises 31 and 32 / Eds T. Matveeva, V. Soloviev, H. Shoji, A. Obzhairov. St. Petersburg: VNIIOkeangeologia, 2005. P. 47–60.
- Mazurenko L.L., Obzhairov A., Shoji H. et al. Hydro-Carbon Hydrate Accumulations in the Okhotsk Sea (CHAOS-II Project). Report of R/V Akademik M.A. Lavrentyev Cruise 36. Vladivostok–St. Petersburg, 2006. 127 p.
- Nelson C.H., Thor D.R., Sandstrom M.V., Kvenvolden K.A. Modern biogenic gas-generated craters (sea-floor “pockmarks”) on the Bering Shelf, Alyaska // *Geol. Soc. Amer. Bull.* 1979. V. 90(1). P. 1144–1152.
- Operation Report of Sakhalin Slope Gas Hydrate Project II, 2014, R/V Akademik M.A. Lavrentyev, cruise 67, June 17–July 3, 2014 / Eds Y.K. Jin, H. Minami, B. Baranov, A. Obzhairov. Korea: Korea Polar Research Institute, 2015. 121 p.
- Operation Report of Sakhalin Slope Gas Hydrate Project 2009, R/V Akademik M.A. Lavrentyev, cruise 47 / Eds H. Shoji, Y.K. Jin, A. Obzhairov, B. Baranov. Kitami, Japan: New Energy Resources Research Center Kitami Institute of Technology, 2010. 136 p.
- Operation Report of Sakhalin Slope Gas Hydrate Project 2010, R/V Akademik M.A. Lavrentyev, cruise 50 / Eds Y.K. Jin, H. Shoji, A. Obzhairov, B. Baranov. Korea: Published by Korea Polar Research Institute, 2011. 129 p.
- Operation Report of Sakhalin Slope Gas Hydrate Project 2012, R/V Akademik M.A. Lavrentyev, cruise 59 / Eds Y.K. Jin, H. Shoji, A. Obzhairov, B. Baranov. Korea: Korea Polar Research Institute, 2013. 163 p.
- SO178-KOMEX Cruise Report: RV SONNE. Mass exchange processes and balances in the Okhotsk Sea / Eds W.-Chr. Dullo, N. Biebow, K. Georgeleit. Kiel, Germany, 2004. 125 p.

Geological Conditions of the Formation and Destruction of Gas Hydrates in the Sea of Okhotsk: Aspects of Tectonics and Genesis

A. I. Obzhairov¹*, N. L. Sokolova¹** , Yu. A. Telegin¹***

¹*Ilichev Pacific Oceanological Institute, Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences, Baltiyskaya str., 43, Vladivostok, 690041 Russia*

*e-mail: obzhairov@poi.dvo.ru

**e-mail: natap81@mail.ru

***e-mail: telegin@poi.dvo.ru

The research object in this paper is the Sea of Okhotsk, where gas hydrate fields and active underwater gas discharge areas were found. The study of the geological conditions of the formation and dissociation of gas hydrates and their relations with methane fluxes is relevant both for the Sea of Okhotsk and for understanding these processes in the World Ocean. The study results of the distribution of natural gases and associated with them gas hydrates in the Sea of Okhotsk are presented here. The geological conditions for the formation of anomalous fields of methane and other gas components (C₂–C₄, CO₂) were studied, their sources and the influence of seismic-tectonic activations in the region on the gas migration from deep horizons to the surface in the sedimentary basin of the Sea of Okhotsk were determined.

Keywords: the Sea of Okhotsk, methane, gas hydrates, methane sources.

УДК [551.351+553.982](021)

ЛИТОЛОГИЧЕСКИЕ, БИОЛОГИЧЕСКИЕ И ТЕКТОНИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ, ОПРЕДЕЛЯЮЩИЕ СТРОЕНИЕ РИФОВЫХ РЕЗЕРВУАРОВ НЕФТИ И ГАЗА

© 2021 г. В. Г. Кузнецов^{a, b, *}, Л. М. Журавлева^{a, **}

^aРГУ нефти и газа (НИУ) им. И.М. Губкина,
Ленинский просп., 65, Москва, 119991 Россия

^bИнститут проблем нефти и газа РАН,
ул. Губкина, 3, Москва, 119333 Россия

*e-mail: vgzkuz@yandex.ru

**e-mail: zhurawlewa.lilia@yandex.ru

Поступила в редакцию 29.07.2020 г.

После доработки 11.12.2020 г.

Принята к публикации 17.02.2021 г.

Нефтегазоносные рифы широко развиты в палеозое древних платформ – Северо-Американской, Восточно-Европейской и Сибирской. Выделены два основных типа рифов по их морфологии и палеогеографическому положению. Одиночные изолированные рифы формировались в обстановке в той или иной мере глубоководных водоемов и представляют собой относительно симметричные в поперечном сечении сооружения куполовидной плосковершинной или атолловидной формы, замещающиеся со всех сторон маломощными глинисто-кремнисто-карбонатными глубоководными отложениями. Асимметричные рифы локализованы на перегибах от мелкого к глубокому морю и характеризуются отчетливой морфологической и литолого-фациальной разнородностью. Их возвышение над зарифовыми мелководными отложениями невелико, и склоны достаточно пологие, над предрифовыми глубоководными – превышение значительно, склоны нередко крутые. Тектонические движения, происходившие после рифообразования, практически не влияют на объем резервуара одиночных рифов, но существенно воздействуют на полезный объем рифов асимметричных систем, как увеличивая его, так и сокращая, вплоть до полной ликвидации. Внутреннее строение самих резервуаров определяется сугубо литологическими факторами – фациальной зональностью в пределах рифов.

Ключевые слова: нефтегазоносность, рифы одиночные симметричные, рифы асимметричные, строение рифовых резервуаров.

DOI: 10.31857/S0024497X21040042

ЗАДАЧИ И ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Рифовые массивы представляют собой специфические объекты, содержащие залежи углеводородов. Их нефтегазоносность установлена в широком стратиграфическом диапазоне – практически по всему фанерозойскому разрезу.

Объектом настоящего исследования являлись рифовые месторождения палеозоя, развитые в пределах платформ северной полушария: Восточно-Европейской, Сибирской, Северо-Американской. Анализировалось строение ловушек и резервуаров рифов различного типа и разного возраста, начиная с кембрийских образований и заканчивая рифами перми.

При этом рифы рассматривались как геологические образования, созданные в результате жизнедеятельности организмов и представляющие

собой карбонатные массивы, которые во время своего образования возвышались над дном окружающего моря, и мощность которых превышала мощность синхронных вмещающих отложений (см. подробнее [Современные ..., 1990, с. 117–118]). Биостромы и биогермы, равно как биостромные и биогермные массивы, иловые холмы, в данной работе не обсуждаются.

Палеозойское рифообразование имеет отчетливо циклический характер, связанный в том числе с эпохами массовых вымираний. Установлены раннекембрийский, средне-позднеордовикский, силурийско-франский, поздневизейско-серпуховский и пермский этапы рифообразования, причем в рифах четырех из них (исключая ордовикский) установлена промышленная нефтегазоносность [Кузнецов, Журавлева, 2019]. При этом силурийско-девонский этап подразделяется на

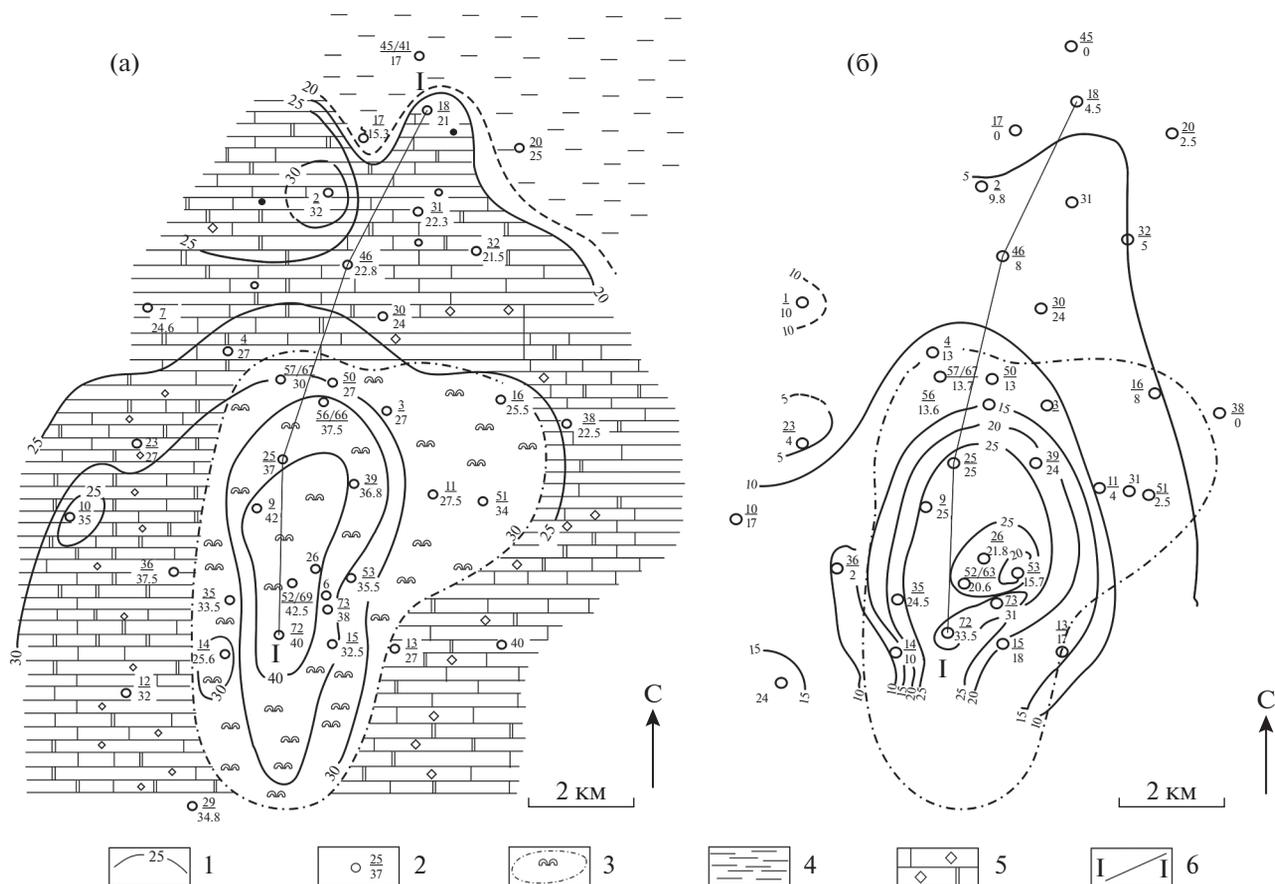


Рис. 1. Строение природного резервуара Среднеботуобинской площади. Нижний кембрий. Восточная Сибирь. Схематические карты мощностей и фаций (а) и суммарной мощности коллекторов (б) (по [Древние ..., 2000]). 1 — изопахиты, м; 2 — скважина, ее номер и значение мощности отложений, м; 3 — рифовый массив; 4 — относительно глубоководные предрифовые отложения; 5 — мелководно-морские известняки и доломиты; 6 — направление профильного разреза.

два подэтапа, которые различаются, в том числе, по характеру нефтегазоносности.

КРАТКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА НЕФТЕГАЗОНОСНОСТИ РИФОВ ПАЛЕОЗОЯ

Нефтегазоносные рифы кембрия

Древнейшие нефтегазоносные рифы установлены в нижнекембрийских образованиях Сибирской платформы. В большинстве они представляют собой значительные по площади, но сравнительно маломощные постройки, обрамляющие Непско-Ботуобинскую и Байкитскую антеклизы южной и юго-западной частей платформы. В пределах первой выявлены Среднеботуобинский, Большетирский, Верхне-Чонский и др. рифы; на склонах второй антеклизы вскрыты близкие по строению Оморинский, Вэдрэшевский, другие рифы и связанные с ними залежи.

Наиболее изученным является рифовый массив и, соответственно, ловушка и резервуар Среднеботуобинского месторождения (рис. 1, 2). Для резервуара характерно асимметричное строение. Относительно однородный “массивный” разрез в центральной зоне, где практически отсутствуют микрозернистые и глинистые разности, а мощности промышленных коллекторов составляют 65–80% разреза. В “зарифовых” областях, собственно, Ботуобинской антеклизы мощность синхронных отложений примерно в 1.5 раза меньше, а главное — разрез становится более дифференцированным, появляются пачки глинистых и плотных пелитоморфных карбонатных пород. Это обуславливает, во-первых, замещение массивного в целом резервуара пластовым, и, во-вторых, сокращение эффективной мощности в 3–4 раза. Еще более резко уменьшаются мощности в относительно глубоководных разрезах, в депрессионных впадинах это уменьшение достигает 2–2.5 раз, причем, что существенно, еще более резко сокра-

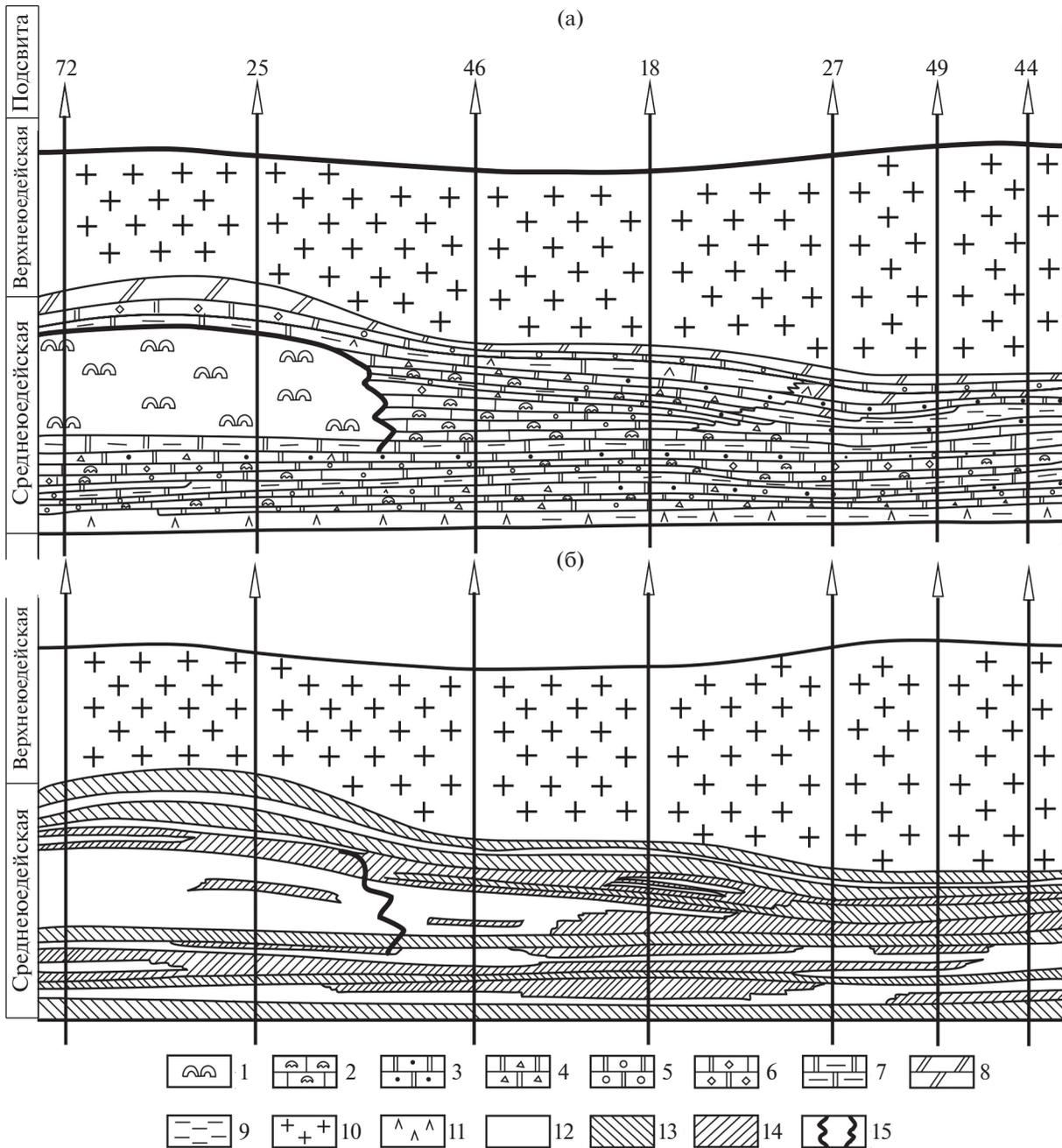


Рис. 2. Литологический профильный разрез Среднеботуобинского месторождения (а) и строение его резервуара (б) (по [Древние ..., 2000]).
 1, 2 – известняки: 1 – биогермные, 2 – полифитовые; 3–7 – доломиты: 3 – микрозернистые, 4 – мелкозернистые, 5 – онколитовые, 6 – разнотернистые, 7 – глинистые, 8 – мергели, 9 – аргиллиты, 10 – каменная соль, 11 – глинистые ангидриты, 12 – промышленные коллектора, 13, 14 – полупокрышки: 13 – глинистые породы, 14 – плотные карбонаты; 15 – границы рифового массива.

щаются число и мощности проницаемых прослоев (см. рис. 1, 2) [Древние ..., 2000].

Нефтегазоносные рифы силура

Нефтегазоносность рифов силура установлена на востоке Северо-Американской платформы, в пределах Иллинойского, Мичиганского бассей-

нов и частично Преаппалачского краевого бассейна. Здесь в средне-верхнесилурийской формации Ниагара и в некоторой части покрывающей ее формации Сэлайна обнаружено значительное количество продуктивных рифов.

В пределах бассейнов рифы развиты на их склонах в виде одиночных построек, иногда обра-

зующих линейные зоны. Рифы располагались преимущественно на моноклинальных склонах бассейнов, возможно, местами осложненных некими “уступами”, или относительно горизонтальными “ступенями”, причем само положение отдельных рифов, по-видимому, было обусловлено существованием слабо выраженных локальных тектонических поднятий. Рифы представляют собой изолированные относительно симметричные куполовидные постройки – пиннаклы, по английской терминологии, – мощностью до 150–180 м. В плане это округлые или овальные, иногда серповидные сооружения с поперечным размером до 1.5–2 км [Bristol, 1974]. В ряде случаев, особенно во второй половине времени рифообразования, рост рифов прекращался за счет резкого осолонения бассейна и перекрытия их сульфатами кальция, или, в случае осушения их кровли, последние отлагались на их склонах. При возвращении прежних условий, то есть при повышении уровня водоема и некотором распреснении, формирование рифов возобновлялось.

Эффективная нефтенасыщенная мощность изменяется от 12 до 86 м при среднем значении для всех месторождений около 50 м. Средняя пористость продуктивных интервалов около 8.5%, при колебаниях от 3.8 до 19.6%. Примерно в половине продуктивных рифов она составляет 6–10% [Aminian et al., 1987].

Нефтегазоносные рифы девона

Существенно более разнообразны рифы девона и, соответственно, типы их ловушек и резервуаров.

Многочисленные месторождения нефти и газа обнаружены в пределах рассматриваемых в статье древних платформ – Северо-Американской и Восточно-Европейской, некоторые характеристики этих месторождений приводились в предыдущих публикациях [Журавлева, 2017; Кузнецов, Журавлева, 2018а, б и др.].

На Северо-Американской платформе многочисленные и хорошо изученные месторождения находятся в пределах Западно-Канадского бассейна, где они локализованы на трех стратиграфических уровнях: в среднем живете – формация Рейнбоу, верхнем живете – формация Суон Хиллс, и среднем фране – формация Ледюк. В абсолютном большинстве случаев это одиночные, изолированные, относительно симметричные постройки: изометричные округлые или овальные в плане, куполовидные с относительно остроугольной кровлей (Рейнбоу А, рифы цепи Римби–Ледюк–Клайд: Уэстрозе, Бонни Гленн, Визард Гленн, Ледюк Вудбенд, Ачесон), плосковершинные (Голден Спайк, Джуди Крик) или атоллоидные (Рейнбоу В, Редуотер, Норман

Уэллс). Морфология ловушек и характер их резервуаров во многом определяются соответствующим морфологическим и генетическим типом рифа. Например, при сравнительно небольших размерах куполовидных и плосковершинных рифов резервуар с кондиционными значениями коллекторских параметров включает практически весь объем рифа. Таковы, например, резервуары рифов Голден Спайк, Рейнбоу А. В случае плосковершинных рифов более крупных размеров и, тем более, атоллоидных, собственно резервуарная часть локализована на периферии сооружений, а в центральных – лагунных – областях породы практически непроницаемы (рифы Джуди Крик, Редуотер).

В пределах Западно-Канадского бассейна на севере провинции Альберта в формации Слейв Пойнт развита асимметричная рифовая система, в пределах которой обнаружены месторождения Котчо Лейк, Кларк Лейк (рис. 3) и др. [Gray, Kasube, 1963; Jardine, Wilshart, 1987]. Эта система субширотного простирания датируется живетским веком. К северу рифовые известняки замещаются черными битуминозными сланцами и известняками пачки Эви, а к югу – на шельфе – известняками той же формации Слейв Пойнт. Субаквальный достаточно расчлененный палеорельеф времени Слейв Пойнт сnivelирован сланцами Оттер Парк, которые, в свою очередь, перекрываются пачкой Маскуа, развитой как в пределах шельфового бассейна, так и над рифами, и над депрессионным “сланцевым” бассейном. Зарифовая часть формации Слейв Пойнт сложена темноцветными битуминозными микритовыми известняками. В рифовой гряде преобладают известняки с крупными обломками строматопоридей, при этом вершина рифов лишь слегка возвышается над зарифовыми мелководными отложениями, но существенно – над предрифовыми.

Спецификой литологического состава самого рифа и, соответственно, слагающих его пород-коллекторов является интенсивная доломитизация, которая практически и определяет емкостные параметры самого рифа.

Широко представлены рифы в девоне Восточно-Европейской платформы. Их продуктивность установлена на юго-западе платформы в пределах Прикаспийской впадины и ее обрамления [Кузнецов, Журавлева, 2018а, б], а также на северо-востоке, в Тимано-Печорской провинции [Журавлева, 2017].

Первые рифы в обрамлении Прикаспийской впадины появились во время накопления терригенно-карбонатной автохтонной формации в позднем эйфеле. Более широко рифы этой формации распространены в живете, а завершилось рифообразование в кыновское время раннего франа. Рифы этого этапа развивались на локаль-

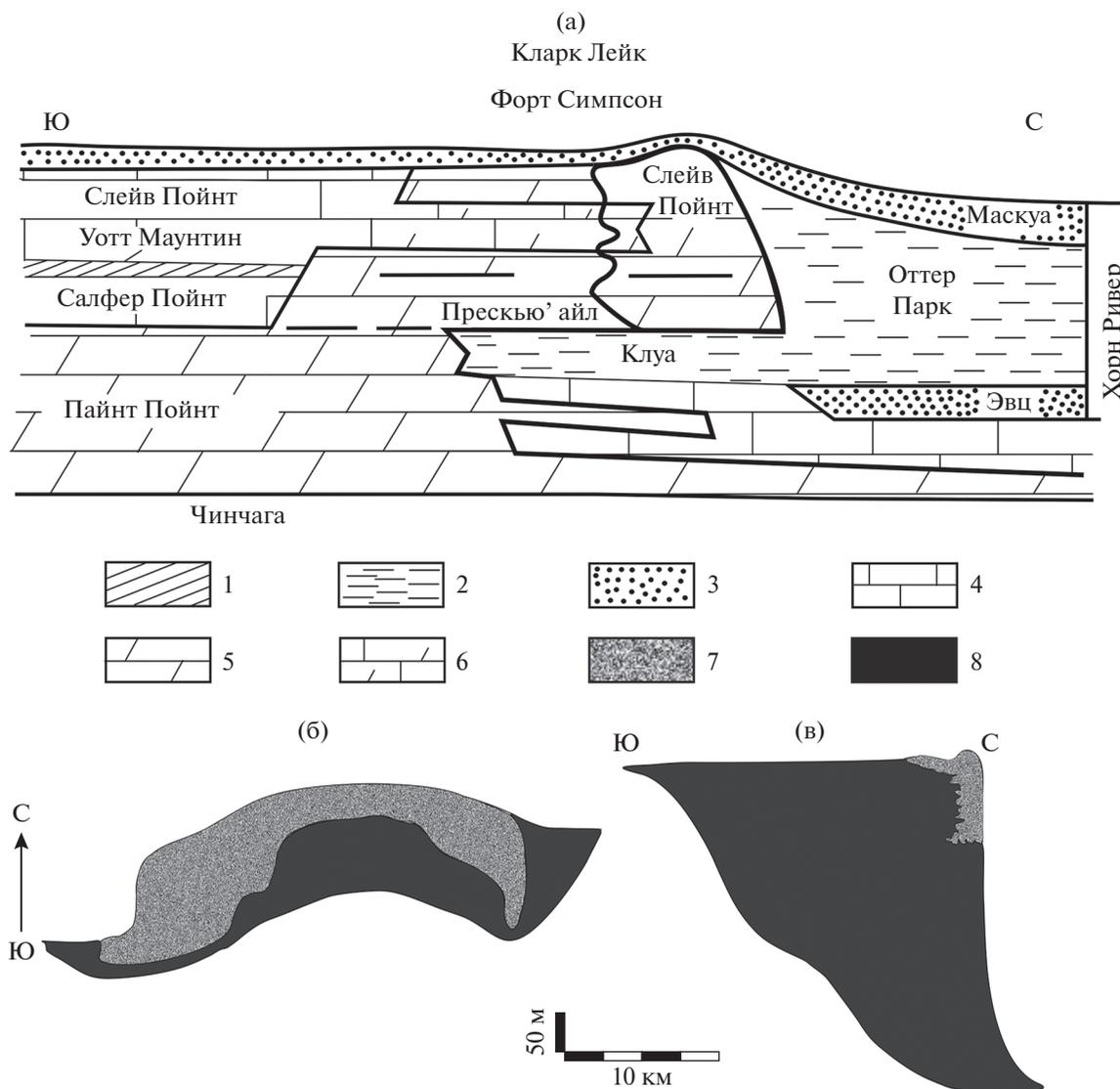


Рис. 3. Месторождение Кларк Лейк, Канада. Девон, живетский ярус.

а – литолого-фациальный профиль ([Gray, Kassube, 1963] с изменениями); б, в – строение залежи в плане (б) и разрезе (в) ([Jardine, Wilshart, 1987] с изменениями).

1 – зеленые глины Уотт Маунтин; 2 – темно-серые сланцеватые глины; 3 – битуминозные слоистые глины; 4 – известняки; 5 – доломиты; 6 – известняки доломитизированные; 7 – газонасыщенный коллектор; 8 – водонасыщенный, или неэффективный, коллектор.

ных участках во время общего подъема уровня моря, когда регионально происходило накопление карбонатных и глинисто-карбонатных пачек, а на локальных, приподнятых над дном моря участках формировались одиночные куполовидные, округлые и овальные, иногда серповидные в плане постройки. Перекрываются рифы глинистыми пачками, которые служат региональными флюидоупорами, изолируя рифы как в их кровле, так и с флангов. Резервуары самих рифов массивные относительно простого строения.

Более широко распространены и более важны с точки зрения нефтегазоносности рифы карбонатного комплекса среднего–верхнего франа. Образования этого возраста представлены двумя типами. На границе мелководного шельфа, где происходила карбонатная седиментация, с относительно более глубоководной частью бассейна, которая располагалась в пределах Прикаспийской впадины и представляла собой в это время краевое котловинное море северного обрамления Палеотетиса, формировались рифы асимметрич-

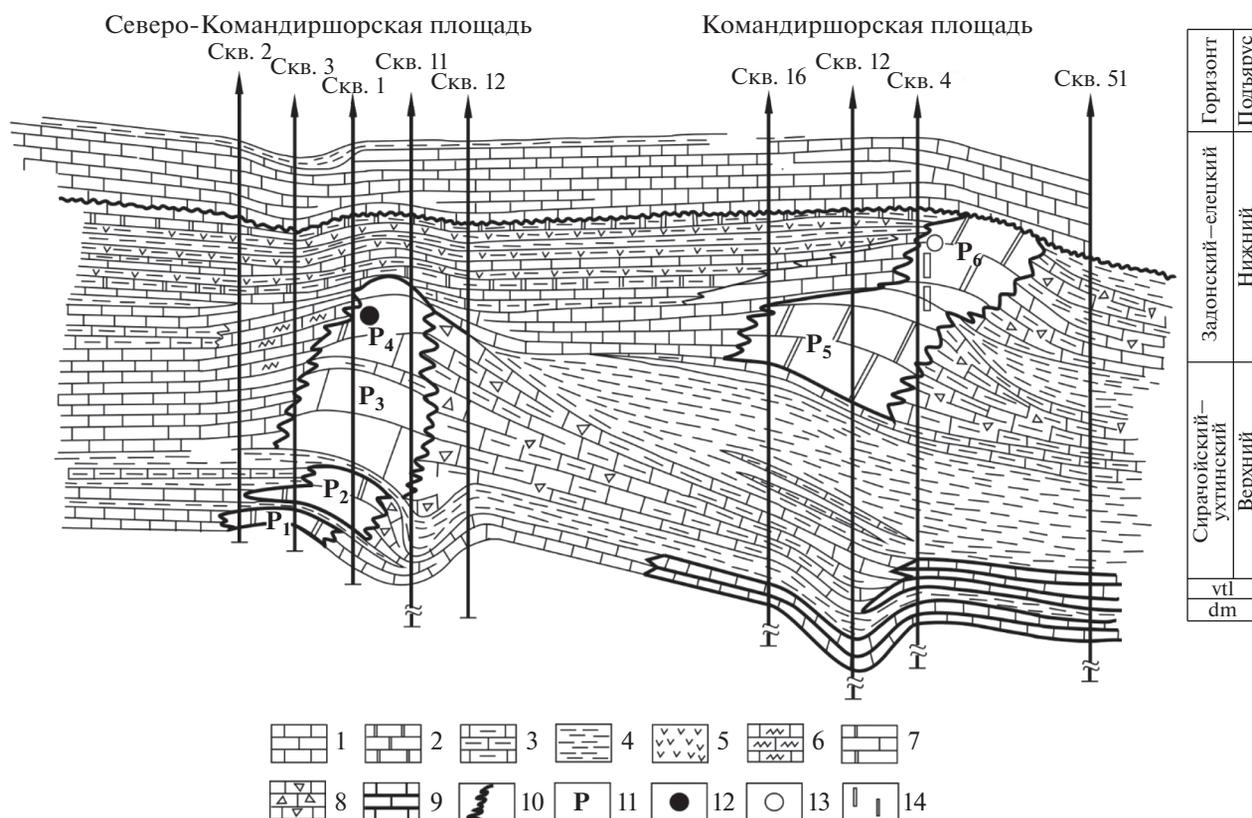


Рис. 4. Литолого-фациальный профиль Северо-Командиршорской и Командиршорской площадей. Девон. Печорская синеклиза ([Чочия, Булахова, 1991] с упрощением).

1–6 – породы: 1 – известняки, 2 – доломиты, 3 – глинистые известняки, 4 – глины и аргиллиты, 5 – гипсы и ангидриты, 6 – известняки и доломиты водорослевые узорчатые; 7–9 – фации: 7 – рифогенные, 8 – склоновые, 9 – доманикоидные; 10 – границы резких фациальных замещений; 11 – рифогенные тела; 12, 13 – залежи нефти (12), газа (13); 14 – пласты-коллекторы.

ного строения, представленные на Жирновской, Западно-Линевской, Новокоробковской и других площадях и имеющие преимущественно алатырско-воронежский возраст. Резервуары этих рифов в целом массивные, а их объем, а точнее высота залежи, в основном определяется превышением рифа над зарифовыми отложениями и последующей тектоникой, поскольку синхронные рифу зарифовые карбонатные отложения представлены в целом пористыми и проницаемыми породами.

Второй тип франских рифов – это сооружения в пределах Прикаспийского моря и его заливов, они представляют собой куполообразные линейно вытянутые в плане рифы, установленные на Котовской, Памятно-Сасовской площадях на западе впадины, и на Рыбkinской площади – в северной ее части [Вилесов и др., 2019; Кузнецов, Журавлева, 20186]. Эти рифы в кровле и с флангов изолируются глинистыми толщами волгоградского горизонта. Резервуары в рифах в основ-

ном массивного типа и, соответственно, того же типа и сами залежи. При этом объем резервуара практически равен объему рифов.

Целый ряд промышленных месторождений нефти выявлен в девонских рифах Печорской синеклизы. Большинство их связано с рифами асимметричных систем. При этом положение ловушек и тип резервуара во многом, кроме тектоники, определяется типом рифов и их фациальными взаимоотношениями с вмещающими толщами. Наиболее распространены залежи в рифах асимметричных систем, в которых рифы и изолирующие их отложения имеют разный возраст: доманиковые рифы, перекрытые ветласянской глинистой пачкой; сирачойские рифы, перекрытые глинистой пачкой основания ухтинского горизонта, ухтинские рифы верхов франского яруса. Например, на Северо-Командиршорской площади продуктивным является риф сирачойского горизонта. Ловушка этого месторождения отчасти имеет тектоническое происхождение, а также

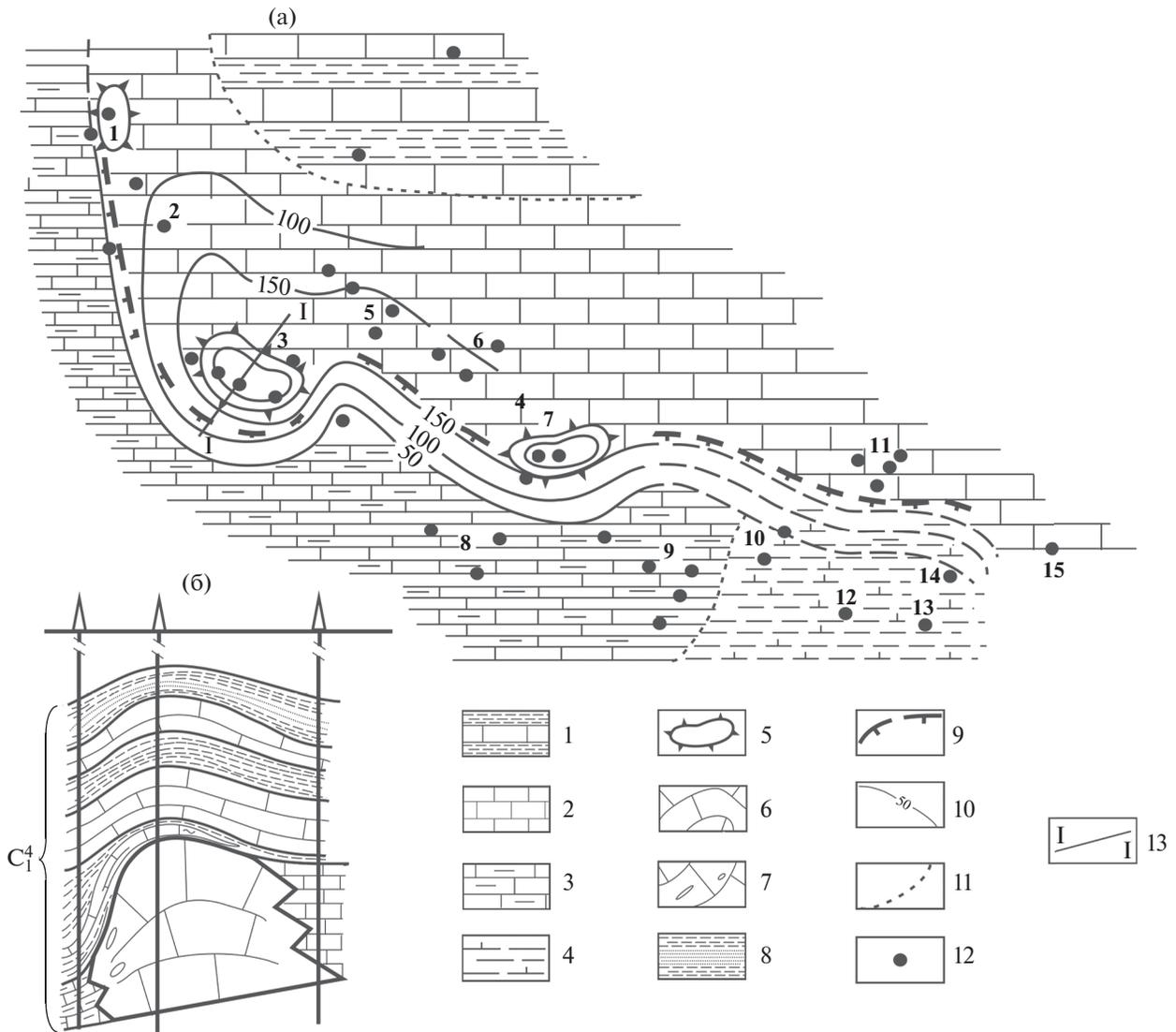


Рис. 5. Рифы серпуховского яруса карбона Донбасса ([Кузнецов и др., 1978; Рифогенные ..., 1997] с упрощением). Схематическая карта мощностей и фаций нижней части свиты C_1^4 (а) и геологический профиль рифа Муратовской площади (б).

1–4 – отложения: 1 – мелководные терригенно-карбонатные, 2 – мелководные преимущественно карбонатные, 3 – относительно глубоководные глинисто-карбонатные, 4 – относительно глубоководные преимущественно глинистые, 5 – рифовые известняки и доломиты, 6 – установленные рифы, 7 – предрифовые известняковые брекчии, 8 – перекрывающие рифы песчано-глинистые отложения, 9 – положение рифовой системы, 10 – изопахиты, 11 – границы фаций, 12 – скважины, 13 – направление профильного разреза.

обусловлена палеогеоморфологическим фактором – наличием рифа и его литологическим экранированием, поскольку зарифовые отложения, по крайней мере в их кровле, представлены плотными глинистыми известняками. Подобная ситуация наблюдается и на Командиршорской площади, где риф имеет ухтинский возраст, а зарифовые фации представлены глинисто-карбонатно-сульфатными отложениями [Чочия, Булахова, 1991] (рис. 4).

Нефтегазоносные рифы визе–серпухова

Нефтегазоносные рифы следующего цикла – поздневизейско-серпуховского – известны в пределах Донбасса и в Прикаспийской впадине [Кузнецов, Антошкина, 2005; Кузнецов и др., 1978; Рифогенные ..., 1997].

В пределах северного обрамления Донбасса на Сиротинской, Муратовской, Лобачевской площадях вскрыты газоносные рифы серпуховского яруса. Они расположены на границе мелковод-

ных карбонатных отложений, представленных в основном чистыми микрозернистыми известняками, переслаивающимися с пластами глин, с относительно глубоководными маломощными существенно глинистыми известняками и перекрыты глинистыми отложениями (рис. 5).

Рифы имеют отчетливо асимметричное строение. Так, наклон кровли рифа к зарифовым отложениям составляет 20–24 м/км, в то время как по отношению к депрессионным возрастает до 70–75 м/км. С точки зрения строения резервуара и его объема важно отметить, что притоки газа получены с глубин в 50–80 м ниже структурного замка Муратовского поднятия в кровле рифосодержащего стратиграфического комплекса. Другими словами, зарифовые отложения, по крайней мере их верхняя часть, представляют собой литологический экран, и ловушка является комбинированной – литолого-палеогеоморфологической (см. рис. 5).

Крупные рифовые массивы поздневизейско-серпуховского возраста вскрыты скважинами в пределах Прикаспийской впадины. Один из них – риф Тенгиз, с которым связано гигантское нефтяное месторождение. Риф имеет в плане овальную форму, размером примерно 17 на 23 км и площадью около 400 км². Риф представлял собой своеобразный атолл с центральной лагуной субмеридионального простирания. Подобная фациальная зональность определяет и распределение коллекторских свойств массива – в пределах рифового кольца пористость составляет 6–18%, в лагунных отложениях – снижается до 5–10%. Целенаправленные исследования этого месторождения, выполненные уже в настоящем столетии, существенно детализировали его строение как геологического тела рифового типа, так и характер его нефтегазоносности [Collins et al., 2006; Kenter et al., 2006, 2010 и др.]. Так, визейская его часть реконструируется как изолированная карбонатная платформа, а в серпуховское время активно формировалось рифовое обрамление этой платформы, с мощным обломочным шлейфом и “лагунными” нефтегазоносными отложениями в центральной части [Collins et al., 2006; Kenter et al., 2006].

Аналогична картина и для рифа Карачаганак, расположенного севернее, практически в прибортовой зоне Прикаспийской впадины. Риф имеет сложную историю развития. В визейско-серпуховское время это было крупное атоллоподобное сооружение, сложенное в существенном количестве водорослево-мшанковыми известняками, мощностью до 750–850 м. Эффективная мощность коллекторов в рифовом кольце 60–62%, а во внутририфовой лагуне – не более 40%. При этом доля высокопористых кавернозных пород составляет в среднем 40–45%, на внешних

склонах рифа примерно 20–25%, в лагунных фациях около 6–7%.

Нефтегазоносные рифы перми

Нижнепермские рифы продуктивны в пределах восточной части Восточно-Европейской платформы, и основные их типы с точки зрения задач настоящей работы описаны в специальной статье [Журавлева, 2020].

Рифы асимметричной системы локализованы в узкой полосе на границе платформы и Предуральского краевого прогиба, а также по северному и западному бортам Прикаспийской синеклизы – то есть в зоне перехода мелководных обстановок платформы к обрамляющим ее глубоководным бассейнам Предуральского прогиба и Прикаспийского котловинного моря. В пределах Предуральского прогиба с рифами этой системы связано, в частности, Кунакбаевское газовое месторождение, где высота залежи определяется превышением кровли рифа над зарифовыми карбонатными отложениями. В обрамлении Прикаспийского бассейна известны рифы на Западно-Тепловской, Гремяченской, Карпенской, Сарпинско-Тингутинской и других площадях. Современная морфология кровли рифосодержащих отложений, как правило, в существенной мере обусловлена последующей тектоникой. Положение конкретных рифов в этой системе определялось, по-видимому, существованием отдельных локальных тектонических поднятий, причем тектонические движения, происходившие после рифообразования, дополнительно увеличили амплитуду рифового рельефа. В глубоководных зонах краевого прогиба и Прикаспийского котловинного моря формировались изолированные рифовые сооружения, такие как Ишимбайский, Столярковский, Введенковский, Совхозный, пермская часть Карачаганакского и др., с которыми связаны промышленные скопления нефти и газа.

Высокопродуктивные среднепермские рифы известны в Пермском бассейне США, где они обрамляют Центральную платформу с мелководноморским карбонатонакоплением. Бассейновые склоны рифов, обращенные в сторону глубоководных зон среднепермского моря – бассейнов Дэлавер и Мидленд – достаточно крутые. Продуктивными являются сводовые части рифов и, частично, их бассейновые склоны, в то время как тыльнорифовые отложения представлены плотными непроницаемыми породами, являющимися латеральными флюидоупорами [Леворсен, 1970].

ТЕКТОНИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ, ОПРЕДЕЛЯЮЩИЕ СТРОЕНИЕ И ОБЪЕМ ЛОВУШЕК И РЕЗЕРВУАРОВ УГЛЕВОДОРОДОВ

Оценивая влияние тектоники на формирование, строение и объем ловушки рифового резервуара следует рассмотреть три аспекта проблемы: во-первых, роль и значение тектоники в образовании рифов различных морфолого-генетических типов и локализации мест рифообразования; во-вторых, влияние последующих тектонических движений регионального масштаба на сохранение или, в более общем плане, изменение объема ловушки; и, наконец, в-третьих, аналогичное влияние на локальном уровне — тектонические движения непосредственно в пределах самого рифа.

Одиночные относительно симметричные в поперечном сечении рифы (рис. 6а–в) формируются на плоских горизонтальных или, скорее, слабо наклоненных моноклинальных участках морского дна, иногда на некоторых ступенеобразных осложнениях моноклинали, например, в случае силура Мичиганского и Иллинойского бассейнов. Аналогично, цепочки рифов локализованы в пределах линейных дислокаций, как это имеет место в рифовой цепи Римби–Ледюк–Клайд в верхнем девоне Западной Канады. Непосредственное же положение рифа определяется, как правило, малоамплитудными, но выраженными в рельефе дна тектоническими поднятиями (см. рис. 6а). На этих локальных относительно более мелководных участках, в более освещенных условиях, поселяются организмы; последующее общее тектоническое прогибание компенсируется интенсивным, биогенным в своей основе, карбонатонакоплением, что обеспечивает формирование рифа, в то время как в окружающих зонах скорость осадконакопления прогрессивно снижается. В итоге превышение уровня рифа над синхронными окружающими его отложениями существенно возрастает.

Асимметричные рифовые системы (см. рис. 6г–е) возникают в пределах линейных зон тектонически обусловленного расчленения дна бассейна, которое ведет к разделению последнего на мелководную и более глубоководную его части. Подобное более или менее резкое или относительно слабо выраженное геоморфологическое разделение дна водоема в виде уступа обусловлено тектоническими причинами регионального масштаба (см. рис. 6г). Конкретное же положение отдельных рифовых массивов определяется уже локальными причинами — существованием локальных тектонических структур, осложняющих региональные дислокации линейной в целом формы.

Второй аспект проблемы — региональные тектонические движения, их направленность и масштабы, влияющие на общий тектонический план.

Пострифовые тектонические движения, вызывающие изменения регионального наклона отложений, как правило, практически не влияют на изменение объема ловушки одиночных куполовидных относительно симметричных в сечении рифов. Дело в том, что высота рифа, то есть превышение его кровли относительно поверхности окружающих его синхронных отложений, достаточно велика, по крайней мере больше амплитуды последующих пострифовых региональных наклонов, поэтому последние практически не влияют или влияют очень слабо на изменение величины замкнутого объема, когда тело рифа как в кровле, так и с флангов ограничено непроницаемыми отложениями толщ заполнения рифового рельефа, играющими роль флюидоупоров — покрывок (см. рис. 6б).

Может быть, отдельным исключением является влияние пострифовой региональной тектоники на очень крупные по площади атолловидные сооружения. Так, региональный наклон рифа Редуотер в Западной Канаде обусловил “раскрытие” пористо-проницаемого участка рифового кольца на западе и локализацию залежи только в восточной, наиболее приподнятой его части. Аналогична ситуация с рифом Норман Уэльс (рис. 7).

Иная ситуация в рифах асимметричных систем. Превышение их кровли над предрифовыми отложениями, как правило, существенно, если не сказать велико, в то время как аналогичное превышение над зарифовыми отложениями часто весьма незначительно (см. рис. 6г). Тектонические движения, последующие за периодом рифообразования, чаще всего определяют более интенсивное прогибание именно депрессионных — предрифовых — областей и, соответственно, общий региональный наклон именно в сторону депрессии. Это ведет к тому, что риф “наклоняется” в сторону депрессии, его превышение над зарифовыми отложениями, изначально не очень значительное, еще более сокращается, и, соответственно, сокращается объем ловушки (см. рис. 6д).

Третий аспект проблемы — влияние локальной тектоники в пределах самого рифа. Пострифовые тектонические движения в случае куполовидных симметричных рифов увеличивают общую амплитуду поднятия — ловушку, что отмечается в подрифовых и надрифовых отложениях, но что практически незаметно непосредственно по кровле рифа, поскольку само превышение его кровли над синхронными внерифовыми отложениями существенно больше амплитуды тектонических движений (см. рис. 6в).

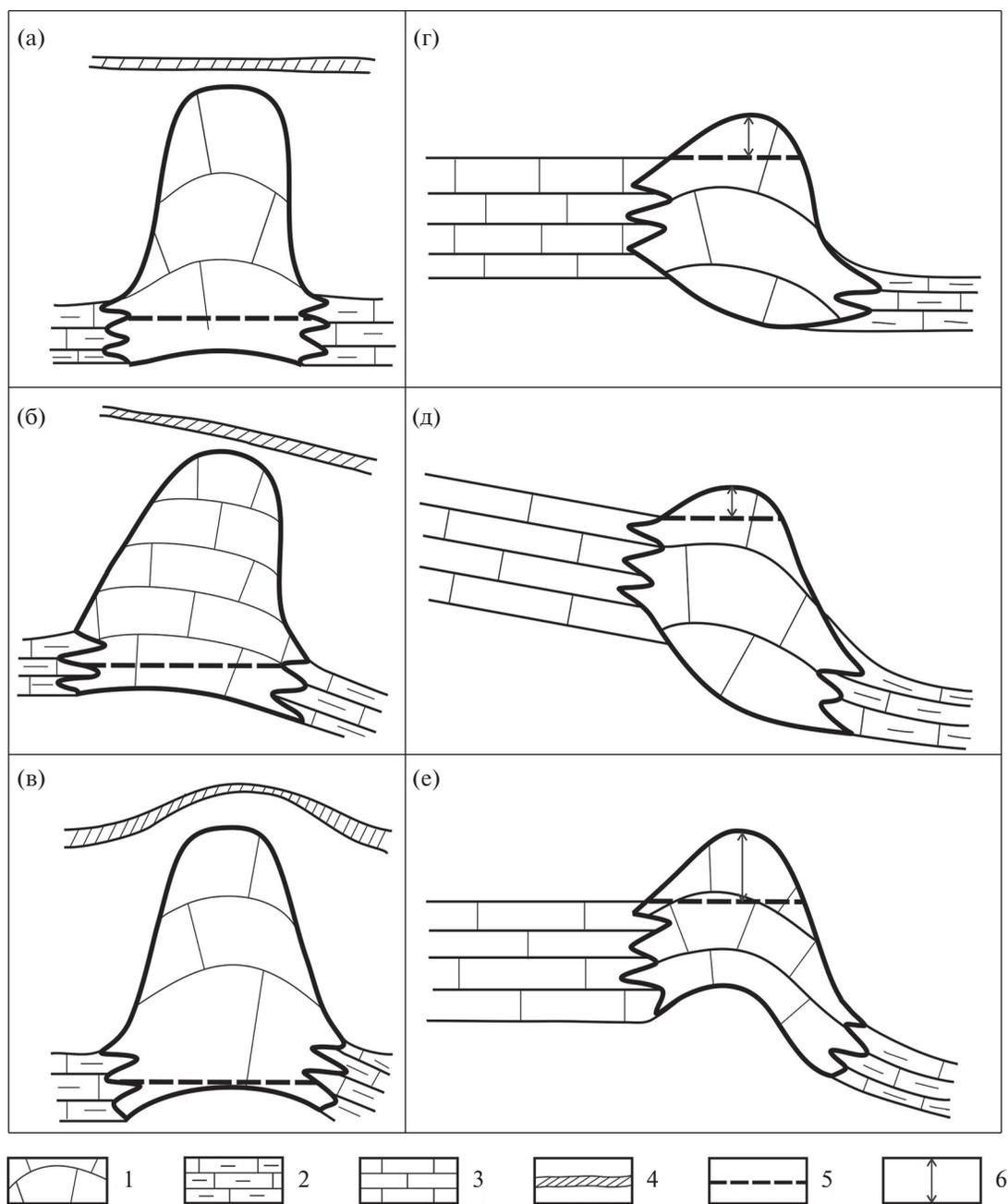


Рис. 6. Влияние тектоники на морфологию и объем резервуара различных морфолого-генетических типов рифов. а–в – морфология кровли подстилающих отложений одиночных относительно симметричных рифов: а – горизонтальная с локальным перегибом, б – наклонная с локальным перегибом, в – с антиклинальным поднятием (перегибом за счет пострифовой тектоники); г–е – рифы асимметричных систем: г – первичное (седиментационное) положение кровли рифа, д – положение кровли рифа при последующих региональных движениях, е – положение кровли рифа в результате локальных пострифовых движений.

1 – рифы; 2 – депрессионные межрифовые и предрифовые глинисто-карбонатные отложения; 3 – зарифовые известняки; 4 – реперный горизонт в надрифовых отложениях; 5 – возможный контур нефтегазоносности; 6 – высота залежи.

В случае асимметричных рифовых систем, рост локальных структур, на которых возникли конкретные рифы всей системы, увеличивает превышение их кровли по отношению как к предрифовым, так и зарифовым отложениям. И если относительно первых – предрифовых –

это превышение обычно крайне мало и не существенно, то для вторых – зарифовых – оно весьма значимо. Именно это направление является критическим с точки зрения замкнутой ловушки, ее амплитуды и, соответственно, объема, поэтому рост локальной структуры, на которой росли кон-

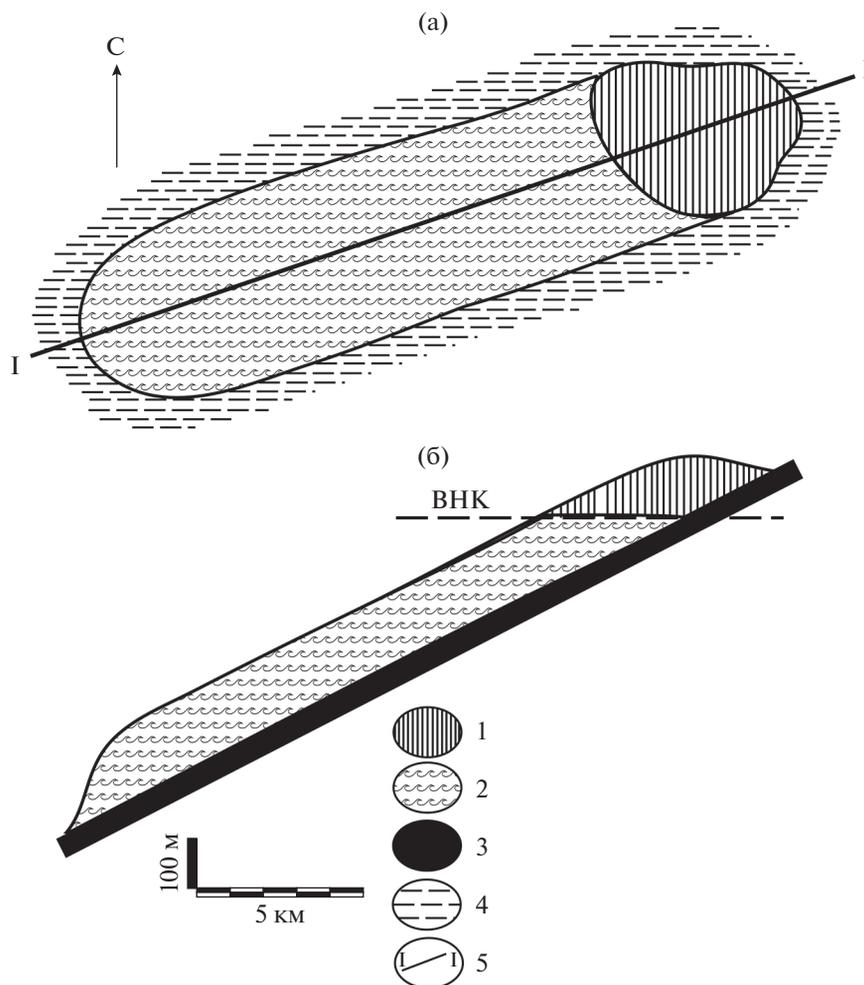


Рис. 7. Смещение залежи в рифе Норман Уэллс в результате тектонического наклона ([Jardine, Wilshart, 1987] с упрощением).

а — положение в плане, б — то же в профильном сечении. 1 — залежь, 2 — водонасыщение, 3 — подстилающие отложения, 4 — бассейновые глинистые отложения, 5 — направление профильного сечения.

кратные рифы, увеличивает превышение кровли рифа над зарифовыми отложениями и, как следствие, увеличивает объем самой рифовой ловушки (см. рис. 6е).

В итоге можно констатировать, что пострифовая тектоника регионального масштаба, как правило, негативно влияет на размер рифовой ловушки асимметричных систем и не имеет существенного значения для одиночных относительно симметричных рифов.

ЛИТОЛОГИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ, ОПРЕДЕЛЯЮЩИЕ СТРОЕНИЕ И ОБЪЕМ ЛОВУШЕК И РЕЗЕРВУАРОВ РИФОВ

Литологические и биологические факторы влияют на образование пород и рифов как геологических тел, как непосредственно, так и опосредовано, по многим направлениям.

Прежде всего, это само образование рифа как трехмерного геологического тела, локализация которого, как отмечено выше, определяется, в основном, тектоническими причинами — региональными и локальными.

Второе обстоятельство — влияние литологического фактора на внешнее экранирование рифа и, соответственно, возможный объем залежи в нем. Речь в данном случае идет о синхронных рифу отложениях, а не о покрывающих рифы толщах-покрышках — глинистых или солевых, которые экранируют возможные залежи не только в кровле, но в значительной, а нередко основной по мощности склоновой части рифа.

В случае одиночного относительно симметричного рифа, вмещающие его и синхронные ему отложения, как правило, плотные, непроницаемые и являются флюидоупорами. Другое дело, что они изолируют только нижнюю, часто незна-

чительную, его часть, а основной экран — это отложения, покрывающие его кровлю, а часто и основную по мощности часть с флангов. Другими словами, теоретически весь объем рифа является единым резервуаром, однако реально этаж нефтегазоносности, как правило, меньше высоты самого рифа, и подошва залежи располагается выше уровня замещения рифа депрессионными отложениями (рис. 8а–в). Иное положение в случае рифов асимметричной системы. Бассейновый склон надежно изолируется как плотными непроницаемыми одновозрастными депрессионными отложениями, так и, главным образом, что отмечено выше, флюидоупорами толщи заполнения рифового рельефа. Существенно сложнее ситуация на тыльнорифовой стороне, где рифовые образования фациально замещаются зарифовыми мелководно-морскими или, как частный случай, лагунными образованиями. В случае рифовой системы краевой типа, когда зарифовые отложения представлены мелководно-морскими, чаще всего карбонатными отложениями, последние не являются флюидоупорами и объем резервуара — возможная высота рифовой залежи — в лучшем случае равен величине превышения кровли рифа над дном зарифового водоема, что, как правило, очень невелико (см. рис. 8г).

Если же рифовая система — барьерного типа, то есть существует зарифовая лагуна, в последней нередко, особенно в обстановке аридного климата, формируются микрозернистые плотные доломиты, часто сульфатизированные, и даже пласты, пачки сульфатных пород. Последние образуют дополнительное литологическое экранирование, и объем резервуара увеличивается; последнее очень важно в случае пострифового регионально-го наклона в сторону бассейна (см. рис. 8д, е).

Следующий аспект — влияние литологического фактора на внутреннее строение рифового резервуара определяется развитием в пределах рифа — как в латеральном, так и в вертикальном направлениях — пород с различным типом пустотного пространства и, соответственно, разными значениями коллекторских параметров. Обобщая, существенно генерализируя и упрощая ситуацию, следует отметить, что в целом наилучшими коллекторскими свойствами обладают породы биоморфные, прежде всего созданные каркасными организмами, и биокластовые, сложенные их детритом. Эти же породы, как правило, чаще и в наибольшей степени подвергаются вторичному выщелачиванию с образованием кавернового типа пустотного пространства. Исходя из этого, распределение пустотного пространства и количественные значения коллекторских параметров — пористости и проницаемости — в значительной степени определяются фациальной зональностью рифового комплекса. В случае очень интенсивных вторичных изменений рифовых пород,

например, катагенетической доломитизации, последние тоже в значительной мере предопределяются первичной фациальной зональностью рифа.

Для относительно небольших по площади куполовидных рифов основное развитие рифостроящих организмов и, соответственно, определяемого этим типом пустотного пространства и количественными показателями фильтрационно-емкостных свойств локализовано в осевой их части. На флангах построек развиты, как правило, более плотные и менее проницаемые разности. Наглядным примером этому служит риф Рейнбоу А Западно-Канадского бассейна [Кузнецов, Журавлева, 2018а].

Картина меняется в случае более крупных по площади плосковершинных и, тем более, атолло-видных сооружений (см. рис. 8б, в). Первоначально на относительно приподнятом основании рифостроящая биота колонизирует всю поверхность, однако со временем фауна, обитающая по периферии, оказывается в более благоприятном положении, поскольку она первая утилизирует поступающие из окружающего бассейна питательные компоненты. Это ведет к появлению, во-первых, более плотных популяций, и, во-вторых, к образованию определенного морфологически выраженного кольца — своеобразного прообраза атоллоподобной структуры. Подобная ситуация в общих чертах напоминает классическую схему Ч. Дарвина, когда на побережье вулканического острова появляется береговой риф, который при последующем погружении переходит в барьерный, а затем атолл. В платформенных условиях роль “вулканического острова” отводится внутрибассейновому поднятию. В итоге в центральной части рифа каркасообразующих организмов становится все меньше, одновременно гидродинамическая обстановка становится все более спокойной, и здесь в существенных количествах отлагаются микрозернистые осадки, которые определяют низкие коллекторские свойства комплекса отложений этой фациальной области. Возникает кольцеобразная зона распространения биоморфных и биокластовых разностей известняков с повышенными коллекторскими свойствами, окружающая зону относительно низкопористых и низкопроницаемых пород, которые либо не являются промышленными коллекторами вообще, либо обладают некондиционными значениями. Таково, например, распределение коллекторских свойств в крупном атолло-видном рифе Тенгиз.

Принципиально аналогично развивается жизнь и в рифах асимметричных систем. Питательные компоненты поступают к рифу со стороны открытого моря, и здесь биота развивается наиболее активно, в том числе и, может быть, прежде всего, в виде каркасообразующих организмов.

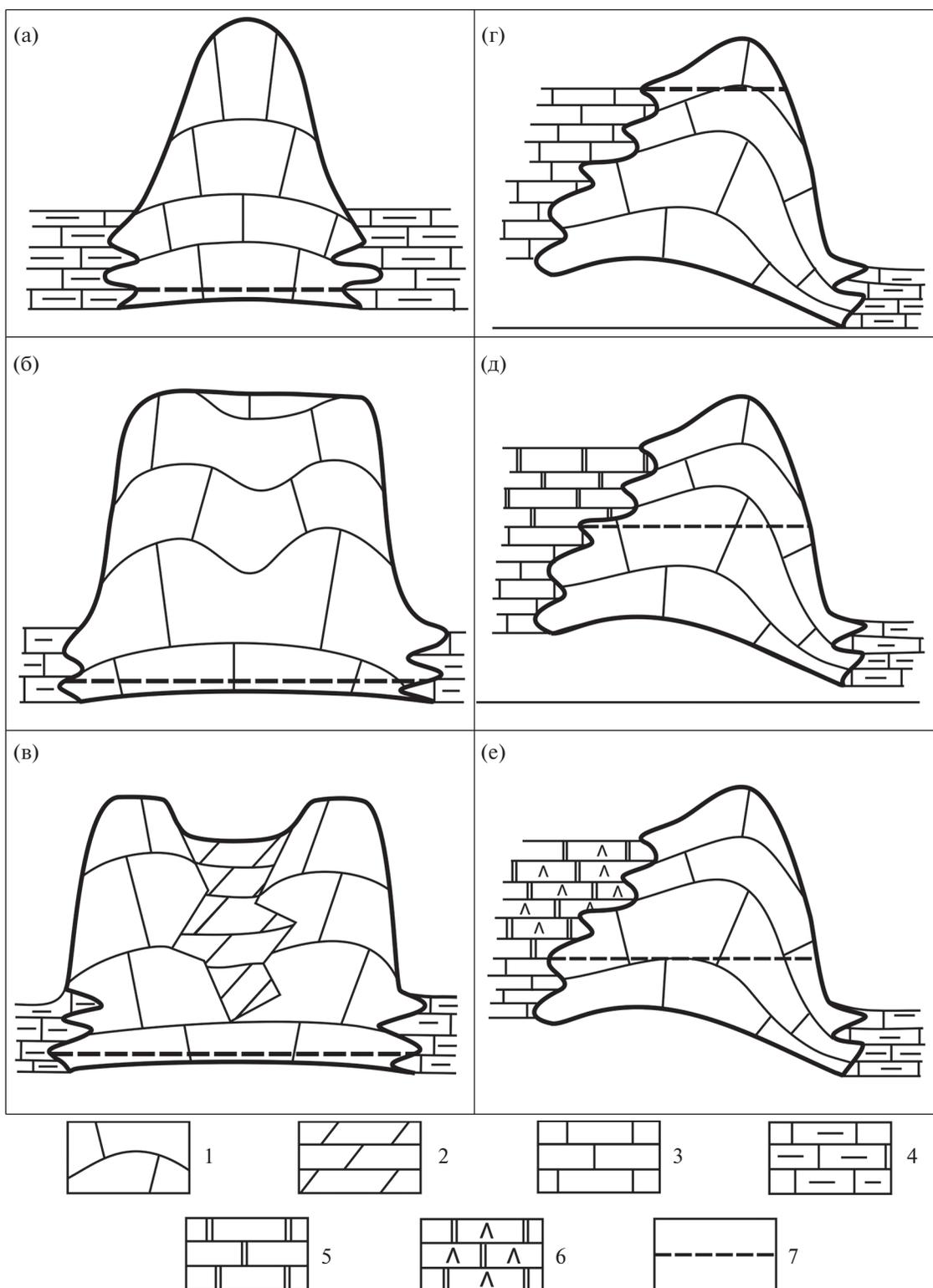


Рис. 8. Влияние литологических параметров на объем и внутреннее строение резервуаров различных морфолого-генетических типов рифов.

Типы рифов: а-в – одиночные: а – куполовидные, б – плосковершинные, в – атолловидные; г-е – асимметричных рифовых систем: г – краевых, д, е – барьерных.

1 – биоморфные и биокластовые известняки рифов и часть рифа с кондиционными значениями коллекторских параметров; 2 – пелитоморфные и микрозернистые известняки с некондиционными значениями коллекторских параметров; 3 – биокластовые мелководные известняки зарифового водоема; 4 – глубоководные межрифовые и предрифовые непроницаемые известняки – флюидоупоры; 5 – непроницаемые пелитоморфные доломиты зарифового бассейна – флюидоупоры; 6 – непроницаемые пелитоморфные доломиты и сульфаты зарифового бассейна – флюидоупоры; 7 – возможный контур нефтегазоносности.

В результате активного биогенного карбонатонакопления поверхность сооружения быстро выводится практически на уровень моря, и развитие организмов в вертикальном направлении становится невозможным. Но организмы не вымирают, и карбонатонакопление не прекращается, а сдвигается в сторону открытого моря, происходит “регрессивное” смещение биогенных фаций — проградация. Соответственно, сюда смещается и зона развития отложений с наилучшими коллекторскими свойствами.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Завершая рассмотрение вопроса о влиянии различных факторов на строение и свойства природных резервуаров рифов различного типа, следует повторить, что тектоника определяет локализацию рифовых сооружений и частично их морфологию, т.е., с точки зрения нефтегазовой геологии, положение и, в основных чертах, тип, размер и морфологию ловушки. Литология, включая биогенно обусловленное карбонатонакопление, влияет на формирование резервуара, его морфологию и, главным образом, определяет внутреннее строение последнего, то есть распределение в его объеме зон разных типов пустотного пространства, с разными параметрами фильтрационно-емкостных свойств.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Вилесов А.П., Никитин Ю.И., Ахтямова И.Р., Широковских О.А.* Франские рифы рыбкинской группы: фациальное строение, этапы формирования, нефтеносность // Геология, геофизика и разработка нефтяных и газовых месторождений. 2019. № 7. С. 4–22.
- Древние карбонатные толщи Восточной Сибири и их нефтегазоносность. М.: Научный мир, 2000. 104 с.
- Журавлева Л.М.* Палеогеографические типы нижнепермских рифов юго-востока Восточно-Европейской платформы и их нефтегазоносность // Геология, геофизика и разработка нефтяных и газовых месторождений. 2020. № 2(338). С. 13–18.
- Журавлева Л.М.* Влияние биотического кризиса на границе франа–фамена на рифообразование в пределах Печорской синеклизы // Изв. вузов. Геология и разведка. 2017. № 1. С. 30–36.
- Кузнецов В.Г., Антошкина А.И.* Поздневизейско-серпуховский этап палеозойского рифообразования // Стратиграфия. Геол. корреляция. 2005. Т. 13. № 4. С. 61–77.
- Кузнецов В.Г., Журавлева Л.М.* Цикличность палеозойского рифообразования разных порядков // Изв. вузов. Геология и разведка. 2019. № 4. С. 26–36.
- Кузнецов В.Г., Журавлева Л.М.* Рифовые образования Западно-Канадского бассейна и их нефтегазоносность // Литология и полез. ископаемые. 2018а. № 3. С. 257–273.
- Кузнецов В.Г., Журавлева Л.М.* Девонское рифообразование в обрамлении Прикаспийской впадины // Литология и полез. ископаемые. 2018б. № 5. С. 432–443.
- Кузнецов В.Г., Абрамевич Э.В., Слюсаренко В.И.* Нижнекаменноугольные рифовые образования Северного Донбасса и перспективы их нефтегазоносности // Геология нефти и газа. 1978. № 7. С. 42–45.
- Леворсен А.* Геология нефти и газа. М.: Мир, 1970. 639 с.
- Рифогенные постройки в палеозое России. М.: Наука, 1997. 160 с.
- Современные и ископаемые рифы. Термины и определения: Справочник / И.Т. Журавлева, В.Н. Космынин, В.Г. Кузнецов (всего 17 авторов). М.: Недра, 1990. 184 с.
- Чочия И.С., Булахова И.Г.* Франские рифогенные образования Командиршорского района Тимано-Печорской провинции и их нефтегазоносность // Рифогенные зоны и их нефтегазоносность. М.: ИГиРГИ, 1991. С. 98–107.
- Aminian K., Ameri S., Bomar R.M.* Evaluation of Silurian–Niagaran reef belt in northeastern Michigan // Society of Petroleum Engineers. 1987. V. 2. Iss. 04. P. 428–434.
- Bristol H.M.* Silurian Pinnacle reefs and Related oil production in Southern Illinois // Illinois Petroleum 102. USA, Urbana: Illinois State Geological Survey, 1974. 98 p.
- Collins J.F., Kenter J.A.M., Harris P.M. et al.* Facies and reservoir quality variations in the Late Visean to Bashkirian Center Platform, rim and flank of the Tengiz buildup, Pricaspian Basin, Kazakhstan // Giant hydrocarbon reservoir of the world: from rocks to reservoir characterization and moderling / Eds P.M. Harris, L.J. Weber // AAPG Memoir 88. 2006. P. 55–95.
- Gray F.F., Kassube J.R.* Geology and Stratigraphy of Clark Lake gas field, British Columbia // AAPG Bull. 1963. № 3. P. 467–483.
- Jardine D., Wilshart J.W.* Carbonate reservoir description // Reservoir Sedimentology / Eds R.W. Tillman, K.J. Weber // SEPM Spec. Publ. 40. 1987. P. 129–152.
- Kenter J.A.M., Harris P.M., Collins J.F. et al.* Late Visean to Bashkirian platform cyclicity in the central Tengiz buildup, Pricaspian basin, Kazakhstan: depositional evolution and reservoir development // Giant hydrocarbon reservoir of the world: from rocks to reservoir characterization and moderling / Eds P.M. Harris, L.J. Weber // AAPG Memoir 88. 2006. P. 7–54.
- Kenter J.A.M., Skalinski M., Tankersley T.* Tengiz Field (Republic of Kazakhstan) Unit 1 Platform Static model: using a Hybrid depositional – Diagenetic Approach // Society of Petroleum Engineers SPE Reservoir Characterization and Simulation Conference held in Atyrau, Republic of Kazakhstan, 8–10 November 2010. SPE 139935.

Lithological, Biological and Tectonic Factors Determining the Structure of Oil and Gas Reservoirs

V. G. Kuznetsov^{1, 2, *}, L. M. Zhuravleva^{1, **}

¹Gubkin Russian State University of Oil and Gas (National Research University), Leninsky prosp., 65, Moscow, 119991 Russia

²Institute of Oil and Gas Problems of the Russian Academy of Sciences (IPNG RAN), Gubkin str., 3, Moscow, 119333 Russia

*e-mail: vgkuz@yandex.ru

**e-mail: zhuravleva.lilia@yandex.ru

Oil and gas bearing reefs are widely developed in the Paleozoic of ancient platforms – the North American, East European and Siberian. Two main types of reefs have been identified according to their morphology and paleogeographic position. Single isolated reefs were formed in the setting of more or less deep-water reservoirs and are relatively symmetrical in cross-section structures of dome-shaped flat-topped or atoll-like shape, which are replaced on all sides by thin clay-siliceous-carbonate deep-water sediments. Asymmetric reefs are localized at the bends from shallow to deep sea and are characterized by distinct morphological and lithological-facies heterogeneity. Their elevation above the shallow-water sub-reef sediments is small, and the slopes are rather gentle, the excess over the deep-water pre-reef sediments is significant, the slopes are often steep. Tectonic movements occurred after reef formation, practically do not affect the volume of the reservoir of single reefs, but significantly affect the useful volume of reefs of asymmetric systems, both increasing it and reducing it, up to complete elimination. The internal structure of the reservoirs is determined by purely lithological factors – facies zoning within the reefs.

Keywords: oil and gas content, single symmetric reefs, asymmetric reefs, structure of reef reservoirs.

УДК 553.493.6.068.36

ПОВЕРХНОСТНЫЕ ОБРАЗОВАНИЯ НА КОРАХ ВЫВЕТРИВАНИЯ КАРБОНАТИТОВ (К ПРОБЛЕМЕ ГЕНЕЗИСА УНИКАЛЬНЫХ РЕДКОМЕТАЛЛЬНЫХ РУД МЕСТОРОЖДЕНИЯ ТОМТОР, РОССИЯ)

© 2021 г. А. В. Лапин^а, *, И. М. Куликова^а, **, О. А. Набелкин^а

^аИнститут минералогии, геохимии и кристаллохимии редких элементов,
ул. Вересаева, 15, Москва, 121357 Россия

*e-mail: lapin@imgre.ru

**e-mail: imkulikova@gmail.com

Поступила в редакцию 11.03.2020 г.

После доработки 28.10.2020 г.

Принята к публикации 23.12.2020 г.

Приводится сравнительный анализ состава и строения поверхностных фаций кор выветривания карбонатитов месторождений Чуктукон (Россия) и Сеис Лагос (Бразилия) и ультрабогатых редкометалльных руд месторождения Томтор (Россия). Показано, что главные геохимические тенденции формирования ультрабогатых редкометалльных руд томторского типа и поверхностных фаций кор выветривания имеют противоположную направленность. Полученные результаты не подтверждают генетической связи уникальных томторских руд с поверхностными фациями кор выветривания карбонатитов, но свидетельствуют в пользу их более позднего образования в связи с процессом восстановления эпигенеза продуктов выветривания карбонатитов под воздействием растворов, дренирующих перекрывающие коры угленосные отложения. Для поверхностных фаций кор выветривания карбонатитов впервые установлено широкое распространение явлений жидкостного расщепления коллоидного раствора на марганцовистую и железистую фракции, а также выявлена активная латеральная коллоидная миграция титана из вмещающих пород.

Ключевые слова: карбонатиты, коры выветривания, поверхностные фации, эпигенез.

DOI: 10.31857/S0024497X21030046

В последние десятилетия сформировалось представление о корях выветривания (КВ) карбонатитов, как об одной из наиболее продуктивных редкометалльных рудных формаций. Этому способствовали открытие, разведка и освоение целого ряда уникальных по своим параметрам месторождений ниобиевых (Араша, Каталан в Бразилии и др.) и ниобиево-редкоземельных руд (Маунт-Вельд в Австралии и др.). Некоторые месторождения, такие как Томтор в России, отличаются настолько большим разнообразием рудных компонентов (включая ниобий, титан, лантаноиды, иттрий, скандий, ванадий и целый ряд других) и их высокими концентрациями, что руды этих месторождений могут рассматриваться как природные концентраты.

Проведенные ранее исследования позволили выявить сложную внутреннюю структуру рудной формации и разработать геолого-генетическую классификацию месторождений в зависимости от условий гипергенного минералообразования. Согласно этой классификации, выделяются три главных типа месторождений, которые различа-

ются особенностями строения профиля выветривания, составом гипергенных продуктов и их рудоносностью [Лапин, 1988; Лапин, Толстов, 1995]. Среди них: 1) месторождения гидрослюдистых КВ карбонатитов (Белозиминское, Татарское, Россия; Анжико, Бразилия и др.); 2) месторождения латеритных КВ карбонатитов (Чуктуконское, Татарское II, Россия; Араша, Бразилия; Маунт Вельд, Австралия и другие); 3) особую группу составляют месторождения эпигенетически измененных латеритных КВ карбонатитов, которые пока представлены единственным объектом – Томторским месторождением ультрабогатых комплексных редкометалльных руд.

Как показывает практика, наиболее широко распространены месторождения латеритных КВ карбонатитов, которые достигают максимальной мощности 300–400 и более метров, отличаются наиболее глубоким химическим преобразованием субстрата, развитием зрелого зонального профиля выветривания и нередко присутствием хорошо выраженных поверхностных фаций продуктов выветривания.

Характерной особенностью латеритных КВ карбонатитов является зональное строение профиля выветривания с инверсионным типом зональности, при котором некоторые ограниченно подвижные компоненты, такие как P_2O_5 и SiO_2 , выносятся из верхних горизонтов профиля и пересаждаются в глубоких его горизонтах. В итоге типичный профиль латеритного выветривания карбонатитов включает верхнюю зону выщелачивания и гидролиза, представленную остаточными латеритными охрами существенно лимонитового состава и нижнюю зону цементации или вторичного переотложения компонентов, которая состоит из верхнего лимонит-франколитового горизонта и нижнего лимонит-франколит-кварцевого горизонта.

В оврах сосредоточены основные ресурсы ниобия и редкоземельных элементов — инертных компонентов, испытывающих остаточное накопление вместе с легкогидролизуемым железом, в то время как лимонит-франколитовые породы концентрируют значительные ресурсы богатых фосфатных руд со средним содержанием P_2O_5 15–20%.

Приведенный зональный профиль выветривания реализуется в структурных корах, которые развиваются путем гипергенного преобразования карбонатитов “*in situ*” и могут наследовать некоторые структурные элементы исходных пород. Главным явлением, нарушающим относительно стационарные условия этого процесса, служит усадка продуктов выветривания вследствие сокращения объема за счет выноса легкорастворимых карбонатных компонентов.

Вместе с тем профиль выветривания, как правило, завершается специфическими поверхностными образованиями, которые формируются при непосредственном влиянии и прямом контакте с такими факторами, как наличие земной атмосферы, поверхностных водоемов и водотоков, присутствие органического вещества и т.д. Эти поверхностные образования отличаются от подстилающих структурных кор целым рядом особенностей состава и строения, и могут рассматриваться в качестве поверхностных фаций кор выветривания карбонатитов. Поверхностные фации представляют собой результат совместного действия процессов выветривания и осадкообразования, которые сопровождаются более активной латеральной миграцией вещества как в виде коллоидных и истинных растворов, так и в форме механической взвеси. Благодаря этому в формировании поверхностных фаций КВ карбонатитов начинает вовлекаться вещество пород, слагающих прилегающие территории, в особенности доминирующих в районе пород. Это служит одной из причин того, что поверхностные фации кор вследствие их разубоживания в отношении редких металлов чаще всего остаются за пределами

рудных блоков и до сих пор не привлекали особого внимания.

Однако эта ситуация в настоящее время изменилась. Во-первых, были выявлены месторождения КВ карбонатитов с хорошо развитыми поверхностными фациями, такие как Сеис Лагос в Бразилии, где эти фации образуют зону мощностью в несколько десятков метров и по своему составу и рудоносности могут представлять практический интерес. Кроме того, важным стимулирующим фактором стало открытие в России уникального комплексного редкометалльного Томторского месторождения. Аномальные Nb–TR–Sc руды этого месторождения слагают плащеобразную залежь на латеритных корах выветривания карбонатитов.

При всей определенности такой геологической позиции этих руд в настоящее время нет единого мнения об их генезисе. Конкурируют две главные, принципиально различные концепции их формирования. Согласно одной из них, ультрабогатые руды рассматриваются как “деллювиально-озерные россыпи” или “переотложенные” КВ карбонатитов [Коноплев и др., 1992]. Согласно другой, уникальные руды томторского типа представляют собой эпигенетически измененные латеритные КВ карбонатитов, а аномально высокие параметры этих руд обусловлены суммированием рудоконцентрирующих эффектов двух этапов гипергенеза — окислительного этапа поверхностного выветривания и восстановительного эпигенетического этапа, который устанавливается после перекрытия кор более молодыми осадками, содержащими мощные пласти буроуголя [Лапин, 1995; Лапин, Толстов, 1995].

Главные различия между этими концепциями, которые определяют прогнозно-поисковые критерии для руд томторского типа, заключаются в том, что осадочно-россыпная концепция предполагает формирование ультрабогатых руд на открытой поверхности земли под влиянием поверхностных факторов, в то время как согласно эпигенетической концепции горизонт богатых руд формируется после перекрытия КВ более молодыми осадками на этапе эпигенеза кор, который связан с воздействием на гипергенные продукты восстановленных грунтовых вод, дренирующих угленосные отложения. Очевидные противоречия между двумя концепциями неизбежно вызывают повышенный интерес к поверхностным фациям и к процессам эпигенеза КВ карбонатитов. Одновременно с этим последние результаты геологоразведочных работ обеспечили дополнительные возможности анализа процессов, протекающих как на открытой поверхности КВ карбонатитов, так и при эпигенетических преобразованиях перекрытых кор на более представительном материале.

Учитывая это, главной задачей настоящей статьи является обоснование выбора одной из альтернативных концепций, что позволило бы более надежно ориентировать прогнозирование и поиски ультрабогатых руд, аналогичных рудам Томтора – пока единственного представителя нового перспективного типа комплексных редкометалльных месторождений. С этой целью проведен сравнительный анализ поверхностных фаций КВ карбонатитов, сформировавшихся на открытой поверхности, и эпигенетических образований на корах, возникающих после их перекрытия осадочными породами, которые могут вызывать радикальные изменения физико-химической обстановки гипергенеза.

Главными объектами исследования служили латеритные КВ карбонатитов, включая их поверхностные фации в Чуктуконском месторождении на Чадобецком поднятии (Россия). При анализе поверхностных фаций КВ карбонатитов использовался также литературный материал по зарубежным месторождениям. Особое внимание при этом уделено новым данным по бразильскому месторождению Сеис Лагос, в котором поверхностные фации КВ слагают мощную зону (около 40 м) и представлены весьма разнообразными по составу и структуре типами пород [Giovannini, 2013; Giovannini et al., 2017].

Анализ эпигенетических преобразований КВ карбонатитов после их перекрытия более молодыми отложениями и изменения физико-химической обстановки гипергенеза выполнен на материалах Томторского и Чуктуконского месторождений.

Аналитическая часть исследований включала рентгеноспектральный микроанализ (РСМА) образцов, который проводился с помощью модернизированного микроанализатора “Samebaх-microbeam”. Условия анализа: ускоряющее напряжение 20 кВ, ток зонда 30–50 нА, диаметр электронного пучка 2–4 мкм. Для анализа использовались аналитические $K\alpha$ -линии характеристического излучения для F, Na, Mg, Al, Si, P, K, Ca, Sc, Ti, V, Mn, Fe; $L\alpha$ -линии для Y, Zr, Nb, Ba, La, Ce, Nd, Dy, Er, Yb, Tb, Tm, Lu; $L\beta$ -линии для Pr, Sm, Gd, Pr, Eu, Ho; $M\alpha$ -линии для Th, Pb и $M\beta$ -линия U с учетом поправок на взаимное наложение линий. Полный расчет концентраций проводился с помощью стандартных расчетных программ Setzaf, CalcZaf и PAP; использовались массовые коэффициенты поглощения Хенке [Henke et al., 1993]. Растровые изображения получены в обратно-рассеянных электронах (BSE – back-scattered electrons) с увеличением $\times 100$ –2000.

ПОВЕРХНОСТНЫЕ ФАЦИИ КОР Выветривания карбонатитов

Очевидно, что практически все месторождения КВ карбонатитов какое-то время имели выход на земную поверхность и подвергались воздействию поверхностных факторов. Вследствие этого поверхностные фации кор, вероятно, были распространены достаточно широко. Однако во многих случаях, благодаря процессам эрозии, они сохранились лишь фрагментарно. Тем не менее, поверхностные фации КВ карбонатитов сравнительно неплохо изучены. Прежде чем перейти к характеристике эталонных объектов с широким распространением и наиболее полным проявлением поверхностных фаций, приведем краткий обзор этих фаций, основанный на литературных данных.

В условиях хорошей обводненности в заболоченных депрессиях и мелких водоемах на КВ формируется горизонт плотных натечных или оолитовых бурых железняков [Лапин, Куликова, 2017]. В засушливых условиях пустынь и полупустынь, благодаря поровой капиллярной миграции грунтовых вод к поверхности, на рыхлых охристых продуктах выветривания формируется так называемая “кираса” или “канга” – более плотный панцирь железняков. Вследствие относительного обогащения поверхностных образований железом и марганцем они, как правило, беднее редкими металлами по сравнению с рыхлыми охрами, на которых они формируются.

Разубоживание поверхностных фаций по редким металлам усугубляется более интенсивной латеральной миграцией вещества в этой зоне, что сопровождается добавлением к материалу КВ карбонатитов дополнительных компонентов из окружающих пород. Среди таких компонентов наиболее значительная роль обычно принадлежит глинозему, иногда титану и кремнезему, которые могут поступать как в коллоидной форме, так и в виде механической примеси в форме обломочных зерен кварца и рутила. Как будет показано ниже, в некоторых случаях титан становится наиболее важным дополнительным компонентом поверхностных фаций КВ карбонатитов.

Обратимся теперь к конкретным объектам. Один из них – Чуктуконское месторождение латеритных КВ кальцитовых и анкерит-кальцитовых карбонатитов. Месторождение интересно широким развитием структурно-вещественных типов поверхностных фаций КВ карбонатитов, хотя и сохранившихся фрагментарно, а также и тем, что является пока единственным объектом, в котором локально и в сравнительно небольших масштабах обнаружены ультрабогатые редкометалльные руды, аналогичные рудам Томторского месторождения.

Второй объект – бразильское месторождение латеритных КВ сидеритовых карбонатитов Сеис Лагос обсуждается на основе литературных данных, ставших доступными благодаря недавним публикациям А. Жиованнини с соавторами [Giovannini, 2013; Giovannini et al., 2017]. Месторождение отличается значительной мощностью и большим разнообразием структурно-вещественных типов поверхностных фаций КВ карбонатитов. Чуктуконское месторождение – типичный пример латеритных кор выветривания карбонатитов – характеризуется обычными для этого типа месторождений строением профиля выветривания и составом гипергенных продуктов. Большая часть профиля выветривания (обычно до глубины 150–200 м от поверхности) представлена лимонитовыми охрами, содержащими Sr-, Ba- и Се-пирохлор, монацит и минералы группы крадаллита.

Нижние горизонты профиля (ниже зоны охр) сложены литофицированными, кусковатыми и песчано-дресвянистыми породами, главными минералами которых являются гетит, франколит и кварц. Мощность зоны гетит-франколитовых и гетит-кварцевых пород достигает 100–150 м. Между этими породами наблюдаются постепенные переходы с четкой тенденцией к смене франколита кварцем по мере увеличения глубины.

Поверхностные фации КВ карбонатитов представлены оолитовыми и натечными сливными бурыми железняками, которые встречаются в верхних частях охристого горизонта в виде более или менее крупных фрагментов и дресвянистого материала, иногда в виде сплошного горизонта, мощность которого, как правило, не превышает первых метров.

По составу среди бурых железняков различаются существенно железистые (менее 5.0% MnO) и марганцево-железистые (более 5.0% MnO) разновидности. Химический состав бурых железняков и подстилающих их охристых продуктов выветривания карбонатитов приведен в табл. 1. Сопоставление состава поверхностных железняков и охристых продуктов выветривания показывает, что первые, как правило, существенно богаче окисным железом, но беднее редкими металлами – ниобием и редкими землями. Содержание кремнезема, глинозема и марганца в поверхностных фациях варьирует в широких пределах, что отчасти может быть связано с дополнительным приносом кремнезема и глинозема из окружающих пород, а в случае марганца – с перераспределением железа и марганца.

Рассмотрим некоторые детали состава и строения марганцево-железистых и существенно железистых бурых железняков Чуктуконского месторождения. Марганцево-железистые бурые железняки отличаются широким распространением колломорфных текстур в виде зональных натечных

(рис. 1а, б, табл. 2) и почковидных (см. рис. 1в, г, табл. 3) агрегатов с ритмичным чередованием зон марганцовистого состава, которые различаются содержанием марганца и бария, и отжимания железистой гетитовой фазы в краевые зоны и в интерстиции между натечными агрегатами и почковидными выделениями марганцовистой фазы.

Особый интерес представляют структуры, свидетельствующие о разделении коллоидного раствора на марганцовистую и железистую фазы в ходе процесса, аналогичного жидкостной несмесимости. Примеры подобных структур показаны на рис. 2. Марганцовистая фаза, имеющая состав голландита, выделяется из железистой матрицы гетитового состава в виде правильной системы серповидных вrostков, разделяющих овальные обособления количественно преобладающей железистой фазы (см. рис. 2а, б), либо в форме мелких шаровидных образований, иногда сливающихся в агрегаты и неправильные скопления (см. рис. 2в, г). Состав марганцовистой и железистой фаз, образующихся в результате жидкостной несмесимости, приведен в табл. 4.

На рис. 2д показан сходный процесс жидкостного разделения коллоидного раствора на марганцовистую и железистую фазы, который выражается в появлении тонкой эмульсионной вкрапленности марганцовистой фазы в матрице гетитового состава, укрупнении эмульсии и стягивании ее в сплошные прослойки марганцовистой голландитовой фазы.

Таким образом, для марганцево-железистых бурых железняков, слагающих поверхностные фации КВ карбонатитов, характерны колломорфные структуры жидкостного разделения на несмешивающиеся марганцовистую и железистую фракции, которым соответствуют голландитовая и гетитовая фазы.

В марганцево-железистых бурых железняках иногда встречаются оолитовые структуры. Однако они более характерны для пород существенно железистого состава. Ядра оолитов в этих породах обычно сложены агрегатом гетита с монацитом, флоренситом, иногда скоплениями монацита или флоренсита, реже обломками зерен кварца или пирохлора. Округлые и изометричные ядра оолитов окружены тонкозернистыми концентрическими оболочками гетита и хлорита (рис. 3а, табл. 5). Размер оолитов варьирует от 100 до 500 мкм, иногда до нескольких миллиметров. Иногда среди железняков встречаются более крупные фрагменты пород подстилающего их охристого гетитового горизонта, заключенные в тонкозернистые концентрические оболочки гетита и хлорита. Среди оолитовых бурых железняков выделяются участки бобового строения, в которых овальные гетитовые ядра бобовин, состоящие из гетита с микровключениями монацита, окруже-

Таблица 1. Химический состав натечных и оолитовых бурых железняков и латеритных охр месторождения Чуктукон (мас. %)

Компоненты	1	2	3	4	5	6
SiO ₂	9.02	1.00	12.8	8.60	1.43	5.93
TiO ₂	1.28	0.12	0.10	2.13	0.63	1.34
Al ₂ O ₃	9.78	1.11	0.53	6.70	5.24	5.97
Fe ₂ O ₃	52.94	78.90	74.4	56.50	81.5	50.42
FeO	не обн.	0.71	не обн.	не обн.	не обн.	не обн.
MnO	4.79	0.13	0.67	7.30	4.10	8.35
MgO	0.11	0.15	0.20	0.41	не опр.	0.30
CaO	0.36	0.52	0.20	0.72	0.34	1.80
Na ₂ O	0.13	<0.05	0.15	0.10	не опр.	0.10
K ₂ O	0.20	<0.05	0.02	0.13	не опр.	0.10
Nb ₂ O ₅	0.60	0.52	–	0.37	0.42	1.85
TR ₂ O ₃	4.08	3.60	1.74	2.54	2.42	5.76
P ₂ O ₅	3.18	2.00	1.12	2.90	2.20	5.10
CO ₂	–	0.43	–	–	–	0.66
H ₂ O ⁺	11.45	10.77	–	–	–	11.63
SO ₃	0.12	–	0.10	0.15	–	0.26
BaO	1.76	не обн.	0.68	3.85	0.53	–
V	0.21	–	0.15	0.22	0.059	–
Сумма	100.1	99.96	92.26	92.26	98.87	99.57

Примечание. 1–4 – натечные бурые железняки; 5 – оолитовые бурые железняки; 1–3, 5 – породы существенно железистые; 4 – породы марганцово-железистые; 6 – латеритные охры.

Таблица 2. Результаты микроанализа марганцевистой (голландит) и железистой (гетит) фаз в зональных натечных агрегатах бурых железняков (мас. %)

Компоненты	Зональные натечные агрегаты												
	1а*								1б				
	1**	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
MgO	–	–	0.04	0.03	0.05	0.04	0.02	0.13	–	0.09	0.04	0.03	0.10
Al ₂ O ₃	0.02	0.07	0.15	0.28	0.23	0.10	–	0.06	–	0.06	0.08	0.06	0.12
SiO ₂	–	–	–	3.14	3	–	–	0.07	–	0.02	–	–	3.18
BaO	5.32	6.3	7.24	–	–	3.61	3.40	12.06	6.45	11.62	5.19	3.25	0.11
MnO ₂	82.79	88.74	86.95	0.31	0.51	89.31	91.4	82.21	88.27	84.82	89.33	91.25	0.24
Fe ₂ O ₃	0.10	0.18	0.34	75.67	76.54	1.25	0.06	0.05	0.04	0.17	0.23	0.07	76.29
Сумма	88.24	95.3	94.72	79.43	80.32	94.32	94.88	94.58	94.79	96.78	94.87	94.67	80.04

Примечание. * – проанализированы участки агрегатов, изображенные на рис. 1а, б; ** – точки анализа (см. рис. 1а, б).

ны оторочкой гематита (см. рис. 3б, табл. 6). Размер бобовин варьирует от 300 до 1000 мкм.

Некоторые разновидности существенно железистых бурых железняков по строению сходны с породами марганцово-железистого состава и представлены прожилковидными выделениями окислов и гидроокислов железа, имеющими на-

течное, почковидное, часто симметрично зональное строение с последовательным отложением минералов на стенках трещин и нередко сохранением пустот в осевой части таких выделений. Во многих случаях зональные натечные и почковидные образования представлены двумя близкими по составу железистыми фазами (см. рис. 3в, г,

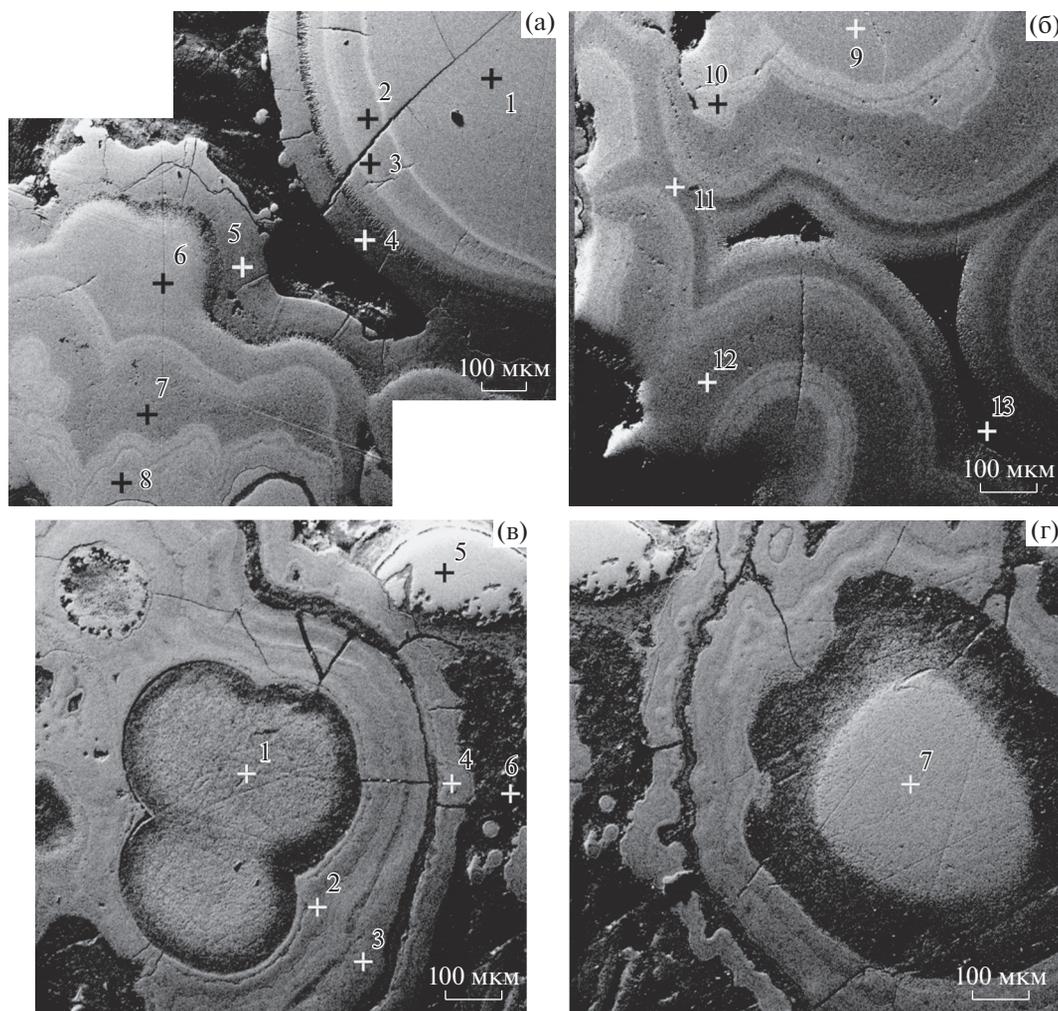


Рис. 1. Концентрически-зональные натечные (а, б) и почковидные (в, г) агрегаты в марганцово-железистых бурых железняках.
 Тонкие концентрические зоны агрегатов представлены голландитовой фазой с различным содержанием марганца и бария; железистая гетитовая фаза (наиболее тонкая зона) “отжимается” в краевые зоны и интерстиции агрегатов. BSE-изображение. Цифры – точки анализа, химический состав см. табл. 2, 3.

табл. 7), которые резко различаются по содержанию воды (гетитом и гидрогетитом), что указывает на возможность проявления несмесимости жидких фаз с разной степенью гидратации в коллоидных растворах.

Дополнительной фазой, участвующей в жидкостном разделении коллоидного раствора, как и в случае марганцово-железистых железняков, является органическое вещество, которое стягивается в пустоты, сохраняющиеся в породе после коагуляции железистых фаз. Причем эти пустоты используются также идиоморфными кристаллами барита, не характерными для марганцово-железистых железняков, в которых весь барий поглощается голландитовой фазой.

Разновидностью бурых железняков натечного почковидного облика являются породы с характерным фестончатым строением (рис. 4а, б), в ко-

торых коагуляция коллоидного раствора часто начинается с появления пористого гетитового агрегата, обрастающего затем тонкими зональными фестончатыми оболочками гетита и гидрогетита, и заканчивается широкими зонами почковидного гетита, часто имеющими глобулярное строение. Остающиеся свободными пустоты в породе нередко заполняются органическим веществом, содержащим примесь мельчайших минеральных частиц кварца, циркона и других минералов.

Особенностью строения колломорфных структур, характерных для поверхностных фаций КВ карбонатитов, является присутствие в них фрагментов пород подстилающего охристого горизонта. Они встречаются в ядрах оолитов, почковидных, глобулярных и натечных образований. Присутствие таких фрагментов особенно характерно для зоны КВ, переходной между поверхностными

Таблица 3. Результаты микроанализа марганцевистой (голландит) и железистой (гетит) фаз зональных почковидных образований в бурых железняках (мас. %)

Компоненты	Зональные почковидные образования					
	1в*					1г
	1**	2	3	4	5	7
Na ₂ O	0.43	—	<0.05	—	0.23	0.09
CaO	0.26	0.31	—	—	—	0.14
SrO	0.19	0.03	—	—	—	0.08
BaO	7.43	0.59	0.05	0.03	13.06	7.58
PbO	0.13	—	—	<0.10	—	—
UO ₂	—	—	0.18	—	—	—
Nb ₂ O ₃	0.01	—	0.24	—	—	—
ZrO ₂	—	0.22	0.30	—	0.27	—
Fe ₂ O ₃	2.16	77.91	83.83	82.39	0.46	0.32
MnO ₂	61.05	3.09	2.19	0.29	84.47	81.83
Al ₂ O ₃	0.15	1.44	0.59	1.63	—	0.02
V ₂ O ₃	0.05	0.30	0.39	0.39	0.08	—
Ta ₂ O ₅	0.09	—	—	<0.09	0.11	—
P ₂ O ₅	0.18	0.68	—	—	—	0.04
SiO ₂	0.12	2.23	—	—	—	0.03
Сумма	72.26	86.80	87.76	84.73	98.68	90.13

Примечание. * — проанализированы участки агрегатов, изображенные на рис. 1в, г; ** — точки анализа (см. рис. 1в, г).

фациями и охристым горизонтом. Внутренние структуры этих фрагментов, так же как и охр, подстилающих поверхностные фации, являются одной из характерных разновидностей коагуляционных структур коллоидных растворов.

Основу коагуляционных структур составляет пористая ажурная решетка, образованная сросшимися удлинёнными индивидами гетита (см. рис. 4в, г). Строение решетки осложняется развитием на структурообразующих удлинённых индивидах гетита наростов, которые при срастании друг с другом образуют решетку второго порядка. По некоторым признакам, удлинённые индивиды гетита, составляющие решетку первого порядка, имеют трубчатое строение. Есть основания предполагать, что удлинённые трубчатые образования гетита состоят из сросшихся между собой полых глобул (микронного размера). Подобные глобулярные структурные конструкции гетита недавно были описаны М.Н. Малеевым [Малеев, 2016] в Кремниковском месторождении Болгарии.

Таким образом, детальное изучение поверхностных фаций КВ карбонатитов Чуктуконского месторождения, которые представлены различными по составу и структуре разновидностями бурых железняков, показало преобладание в этих породах структуры коагуляции коллоидных рас-

Таблица 4. Результаты микроанализа марганцевистой (голландит) и железистой (гетит) фаз в структурах жидкостного разделения (мас. %)

Компоненты	Структуры жидкостного разделения Мп- и Fe-фаз в бурых железняках		
	2а*		2в
	13**	14	9
Na ₂ O	—	—	<0.05
BaO	12.64	0.19	13.10
PbO	—	—	0.19
ΣLn ₂ O ₃	0.20	—	—
Nb ₂ O ₃	0.27	0.26	—
ZrO ₂	—	—	0.13
Fe ₂ O ₃	4.93	78.04	0.12
MnO ₂	82.63	3.39	86.39
Al ₂ O ₃	0.07	2.88	0.05
V ₂ O ₃	—	—	0.04
P ₂ O ₅	0.07	0.17	—
SiO ₂	0.07	2.14	—
Сумма	100.87	87.08	100.03

Примечание. * — проанализированы участки агрегатов, изображенные на рис. 2а, в; ** — точки анализа (см. рис. 2а, в).

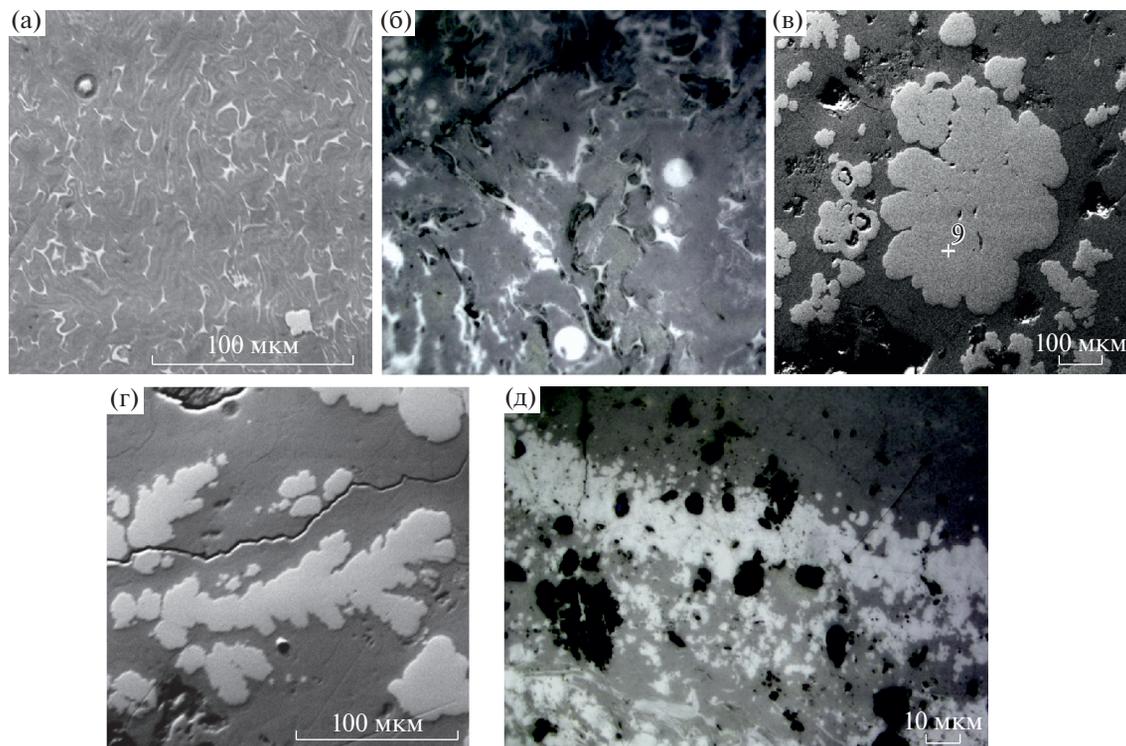


Рис. 2. Структуры жидкостного разделения Mn–Fe матрицы в бурых железняках на марганцовистую (светлая) и железистую (темная) фазы.

а, б – серповидные выделения марганцовистой фазы (голландита) разделяют округлые каплевидные обособления железистой (гетитовой) фазы; видны отдельные шаровидные обособления голландитовой фазы; в, г – слипание шаровидных обособлений голландита в агрегаты изометричной и неправильной формы в матрице железистого (гетитового) состава; д – эмульсионные выделения марганцовистой фазы (голландит, более светлая) в железистой гетитовой фазе (более темная), эмульсионные выделения марганцовистой фазы под воздействием гравитации стягиваются в сплошные прослои. BSE-изображение.

творов и явлений жидкостного фракционирования коллоидов. Последние могут быть результатом как разделения коллоидов на фазы близкого состава, различающиеся по степени гидратации (гетит, гидрогетит), так и расслоения растворов на фракции разного состава – гетитовую и голландитовую.

Структурные особенности марганцево-железистых бурых железняков, выявленные на Чукотском месторождении и свидетельствующие о жидкостном фракционировании коллоидного раствора, могут иметь более широкое значение. Они позволяют более обоснованно интерпретировать особенности состава, строения и условия формирования поверхностных фаций КВ карбонатитов на месторождениях, в которых разделение на марганцовистую и железистую фазы в этих фациях проявлено в геологических масштабах и при определенных условиях может иметь практическое значение. К таким объектам относится бразильское месторождение Сеис Лагос. Комплекс Сеис Лагос занимает площадь 16 км² и состоит из трех тел округлой формы диаметром 55, 0.75 и 0.5 км. Согласно [Gomes et al., 1990], этот

комплекс преимущественно сложен феррокарбонатитами при подчиненном развитии бейфорситов, сиенитов и карбонатитовых брекчий. Вмещающие породы представлены гнейсами, гранитами, гранодиоритами и мигматитами комплекса Гуианенсе.

Главные минералы феррикарбонатитов – сидерит и барит; породы содержат горсейксит, бастнезит, пирохлор [Giovannini et al., 2017]. На карбонатитах развиты латеритные КВ, мощность которых в среднем составляет 250 м, иногда достигает 450 м [Issler, 1978]. В корях выветривания оконтурены значительные ресурсы ниобиевых руд со средним содержанием Nb₂O₅ 2.85%; главными минералами-носителями ниобия в них являются Nb-рутил и Nb-брукит.

В последнее время детальные исследования строения и состава верхней части профиля латеритного выветривания феррикарбонатитов (до глубины 100 м) с хорошо развитыми поверхностными фациями были выполнены А. Жиованнини [Giovannini, 2013; Giovannini et al., 2017]. Нижняя часть вскрытой бурением коры выветривания (от 40 до 100 м ниже поверхности) сложена

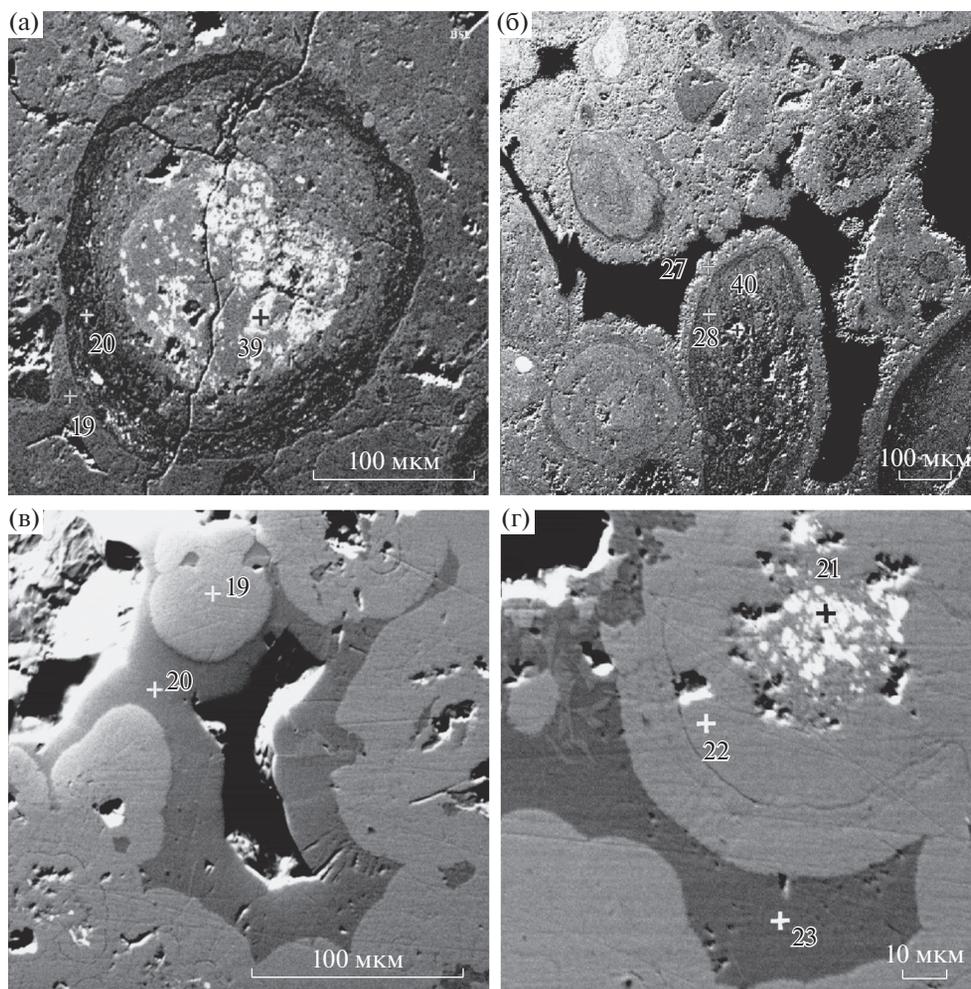


Рис. 3. Бурые железняки оолитового (а), бобового (б), натечного (в) и почковидного (г) строения. а — оолиты состоят из ядра, сложенного монацит (светлое)-гетитовым (серое) агрегатом, и концентрической оболочки тонкозернистого гетита (темно-серое); б — бобовины состоят из агрегатов гетита с включениями монацита, окруженных оторочкой гематита; в, г — натечные (в) и почковидные (г) агрегаты зонального строения с чередованием зон гетита и гидрогетита; в центре некоторых почковидных выделений видны агрегаты, состоящие из гетита и монацита. BSE-изображение.

красными и бурими охрами, состоящими из гетита (75%) и гематита (25%) с примесью флоренсита, церианита, Nb-рутила и Nb-брукита; Се-пироксид присутствует на глубине более 79 м. Верхние 40 м разреза представлены разнообразными по составу и структуре поверхностными фациями КВ карбонатитов. В основании этой части разреза, сходной по валовому составу с железистыми охрами структурных кор низов разреза, располагается горизонт марганцовистых пород, состоящий преимущественно из голландита, гематита и гетита с примесью церианита и со спорадическим присутствием пиролюзита.

Среди поверхностных фаций кор выветривания сверху вниз выделяются следующие горизонты (рис. 5): 1) пизолитовые коры (горизонт А, мощность горизонта 2.2 м); 2) обломочные коры (горизонты В и D, 6.8 и 2.75 м); 3) пятнистые коры

(горизонт С, 8 м); 4) красные оолитовые коры с оолитами Nb-брукита (горизонт Е, 12 м); 5) марганцовистые коры (горизонт F, 9 м).

Структурные коры, слагающие более однородную часть разреза (см. рис. 5) представлены горизонтами G (19 м) и H (38 м).

В табл. 8 приведен химический состав каждого из выделенных горизонтов, а также состав сидеритовых карбонатитов, дайка которых вскрыта буровой скважиной во вмещающих гранито-гнейсах вблизи участка развития КВ карбонатитов. Из таблицы следует, что вскрытые горизонты КВ карбонатитов, за исключением марганцовистого горизонта, близки по валовому химическому составу и различаются главным образом структурно-текстурными особенностями.

Таблица 5. Результаты микроанализа минералов (монацита, гетита) оолитовых бурых железняков (мас. %)

Компоненты	Оолитовые бурые железняки		
	3а*		
	19**	20	39
SiO ₂	1.92	2.25	0.18
SrO	–	–	0.20
Y ₂ O ₃	–	–	1.20
ΣLn ₂ O ₃	–	–	45.10
P ₂ O ₅	–	–	23.27
ThO ₂	–	–	0.16
CaO	0.11	0.32	0.94
Na ₂ O	–	–	0.02
Al ₂ O ₃	2.90	4.11	1.08
TiO ₂	0.43	0.16	0.23
BaO	–	–	0.22
MnO	0.51	0.17	0.27
Fe ₂ O ₃	88.98	88.25	17.10
V ₂ O ₃	–	–	0.14
Nb ₂ O ₅	0.27	0.15	0.21
UO ₂	–	–	0.04
Sc ₂ O ₃	–	–	0.03
Ta ₂ O ₅	–	–	0.09
Сумма	–	–	90.73
	Лантаноиды		
La ₂ O ₃	–	–	21.45
Ce ₂ O ₃	–	–	16.18
Pr ₂ O ₃	–	–	1.27
Nd ₂ O ₃	–	–	5.21
Sm ₂ O ₃	–	–	0.67
Gd ₂ O ₃	–	–	0.32
Ho ₂ O ₃	–	–	<0.13
Er ₂ O ₃	–	–	<0.11
Yb ₂ O ₃	–	–	<0.08
ΣLn ₂ O ₃	–	–	45.10

Примечание. * – проанализирован участок агрегата, изображенный на рис. 3а; ** – точки анализа (см. рис. 3а): 19, 20 – гетит, 39 – монацит.

Поверхностные фации КВ выделяются присутствием пизолитовых, оолитовых и обломочных текстур. С учетом данных, полученных при изучении поверхностного горизонта бурых железняков Чуктуконского месторождения, в основании разреза поверхностных фаций, вероятно, следует поместить породы марганцовистого го-

ризонта, для которого наиболее приемлемой является гипотеза жидкостного разделения коллоидного раствора на марганцовистую и железистую фракции.

Некоторые дополнительные детали строения профиля выветривания и особенности поведения компонентов в поверхностных фациях и структурных корах выявляются при сопоставлении химического состава индивидуальных проб, отобранных по разрезу КВ карбонатитов (рис. 6). Приведенные на этом рисунке кривые распределения ряда характерных компонентов в профиле выветривания, прежде всего, подтверждают положение границы между поверхностными фациями и структурными корах. Первым свойственна большая вариативность состава и значительные колебания величин содержания компонентов в отдельных горизонтах. Для вторых характерно более стабильное поведение компонентов при сохранении единой общей тенденции к изменению их содержания по вертикали. Исключение составляют редкоземельные элементы, колебания величин содержания которых показывают резкий локальный максимум внутри горизонта бурых охр, нарушающий тенденцию стабильного поведения компонентов. Детальный анализ распределения REE в профиле выветривания, а также выявленные ранее закономерности поведения церия в КВ карбонатитов [Лапин, Куликова, 2017] позволяют предположить, что ураганное содержание церия в одной из проб обусловлено фракционированием REE в КВ, вызванным окислением церия до четырехвалентного состояния, его экстракцией из редкоземельных минералов и концентрированным локальным переосаждением в виде церианита.

Другое следствие, вытекающее из анализа распределения компонентов в профиле выветривания (см. рис. 6), заключается в стабильно высоком содержании окисного железа как в структурных корах, так и в поверхностных фациях, с тенденцией к некоторому повышению содержания в последних. Эта тенденция нарушается в нижнем горизонте поверхностных фаций, где резко увеличивается концентрация марганца.

Наконец, еще одной примечательной особенностью распределения компонентов является заметное повышение концентраций глинозема и титана в поверхностных фациях по сравнению со структурными корах, при значительной вариативности величин содержания обоих компонентов в отдельных горизонтах поверхностных фаций. Это может указывать на дополнительный привнос глинозема и титана из окружающих пород. При этом содержание глинозема заметно уменьшается в структурных корах, но затем остается стабильным, тогда как содержание титана в структурных корах продолжает плавно снижать-

ся, что может указывать на более высокую подвижность титана в коллоидных растворах, участвующих в корообразовании.

Весьма показательны данные о поведении ниобия в профиле выветривания. Первое, что обращает на себя внимание, — это общее сходство кривых распределения ниобия и титана, что говорит о преобладании единого для них минерал-носителя — Nb-рутила и Nb-брукита. Вместе с тем, характер распределения величины отношения Ti/Nb в профиле выветривания выявляет более сложную картину. График распределения (см. рис. 6) подтверждает существование границы между структурными корами и поверхностными фациями, демонстрирует стабильность отношения Ti/Nb в структурных корках и резкое повышение его величины в поверхностных фациях. Вероятной причиной этого может служить высокая подвижность титана в коллоидных растворах, участвующих в формировании поверхностных фаций, и значительный дополнительный привнос этого элемента из окружающих пород. Этот дополнительно привносимый титан-гель содержит некоторое количество ниобия, однако отношение Ti/Nb в нем значительно выше, чем в структурных корках.

Бразильское месторождение КВ карбонатитов Сеис Лагос, располагающее мощными, разнообразными, хорошо сохранившимися поверхностными фациями, позволяет получить новые данные о КВ и их поверхностных фациях, развитых на сравнительно редко встречающихся сидеритовых карбонатитах. Это месторождение также демонстрирует некоторые существенные общие особенности поверхностных фаций КВ карбонатитов. Среди тех, которые обусловлены спецификой состава субстрата, отметим, прежде всего, предельно высокие концентрации окисного железа как в структурных корках, так и в поверхностных фациях. Это объясняется низким содержанием в субстрате алюмосиликатных и фосфатных компонентов, которые могли бы составить конкуренцию железу в корках выветривания. Другая особенность, которая, вероятно, связана с составом окружающих карбонатитов пород, заключается в повышенной подвижности и активной миграции титана не только в поверхностных фациях, но и в структурных КВ. Коэффициент концентрации титана в отдельных горизонтах коры выветривания по отношению к исходному субстрату достигает аномальных значений и составляет 30 и более.

Особая роль титана в КВ месторождения Сеис Лагос проявляется в присутствии значительных ресурсов Ti–Nb руд, главными рудными минералами которых являются Nb-рутил и Nb-брукит. По мнению отдельных авторов, высокая активность титана в КВ этого месторождения, вероят-

Таблица 6. Результаты микроанализа минералов (гематита, гетита, монацита) бобовых бурых железняков (мас. %)

Компоненты	Бобовые бурые железняки		
	36*		
	27**	28	40
SiO ₂	2.56	0.68	0.16
SrO	—	—	0.30
Y ₂ O ₃	—	—	0.86
ΣLn ₂ O ₃	—	—	56.36
P ₂ O ₅	—	—	28.23
ThO ₂	—	—	0.12
CaO	0.03	0.78	1.13
Na ₂ O	—	—	0.07
Al ₂ O ₃	0.57	8.24	0.07
TiO ₂	0.01	1.31	0.11
BaO	—	—	0.44
MnO	0.03	2.61	0.39
Fe ₂ O ₃	98.37	76.77	4.41
ZrO ₂	—	—	0.07
PbO	—	—	0.06
Nb ₂ O ₅	0.11	2.22	0.11
Ta ₂ O ₅	—	—	0.20
Сумма	101.70	92.61	93.21
La ₂ O ₃	—	—	32.92
Ce ₂ O ₃	—	—	17.22
Pr ₂ O ₃	—	—	1.19
Nd ₂ O ₃	—	—	4.68
Sm ₂ O ₃	—	—	<0.12
Gd ₂ O ₃	—	—	0.20
Dy ₂ O ₃	—	—	0.14
Yb ₂ O ₃	—	—	<0.08
ΣLn ₂ O ₃	—	—	56.36

Примечание. * — проанализирован участок агрегата, изображенный на рис. 36; ** — точки анализа (см. рис. 36): 27 — гематит, 28 — гетит, 40 — монацит.

но, способствовала деструкции кристаллической структуры первичного пироклора и переходу ниобия в более стабильную форму титановых оксидов. Однако, несмотря на реальность процесса постепенной деструкции кристаллической структуры пироклора в латеритных КВ карбонатитов, ряд фактов позволяет предполагать, что Nb-рутил, наряду с пироклором, является первичной формой Nb и Ti в сидеритовых карбонатитах, ко-

Таблица 7. Результаты микроанализа минералов (гетита и монацита) натечных и почковидных выделений в буром железняке (мас. %)

Компоненты	Натечные и почковидные агрегаты в буром железняке				
	Зв*		Зг**		
	19	20	21	22	23
SiO ₂	3.68	3.04	1.93	3.21	2.62
SrO	—	—	0.63	0.05	—
Y ₂ O ₃	—	—	0.72	0.04	—
ΣLn ₂ O ₃	0.10	—	22.14	0.35	0.52
P ₂ O ₅	1.05	0.74	12.63	0.97	0.59
ThO ₂	—	—	1.26	—	—
CaO	—	—	1.65	0.13	—
Na ₂ O	—	—	—	—	0.05
Al ₂ O ₃	0.92	2.97	1.22	1.86	2.96
TiO ₂	—	—	0.08	—	—
BaO	0.24	—	0.12	0.08	—
MnO ₂	0.14	—	0.55	1.37	1.78
Fe ₂ O ₃	87.21	76.79	54.93	87.76	78.77
PbO	—	—	0.24	0.19	—
Nb ₂ O ₅	0.15	0.04	—	0.07	—
Сумма	93.49	83.58	98.13	96.13	87.30
			Ln ₂ O ₃		
La ₂ O ₃	—	—	4.48	<0.05	—
Ce ₂ O ₃	0.10	—	9.98	—	—
Pr ₂ O ₃	—	—	1.31	—	—
Nd ₂ O ₃	—	—	5.39	—	<0.10
Sm ₂ O ₃	—	—	0.58	0.12	0.20
Gd ₂ O ₃	—	—	0.21	—	—
Tb ₂ O ₃	—	—	0.18	0.23	0.11
Er ₂ O ₃	—	—	—	—	<0.11
Tm ₂ O ₃	—	—	—	—	—
Yb ₂ O ₃	—	—	—	—	0.16
ΣLn ₂ O ₃	0.10	—	22.14	0.35	0.36

Примечание. * и ** — проанализированы участки агрегата, изображенные на рис. 3в, г; точки анализа (см. рис. 3в): 19 и 20 — гетит и гидрогетит (см. рис. 3г), 21 — гетит, монацит, 22, 23 — гетит, гидрогетит.

торая сменяется в КВ более устойчивым в зоне гипергенеза Nb-брукитом.

Среди результатов, которые демонстрируют некоторые общие закономерности развития поверхностных фаций КВ карбонатитов, отметим следующие. Положение границы между структурными корами и поверхностными фациями четко устанавливается по переходу от зоны со стабильным уровнем содержания и величинами

отношения рассматриваемых компонентов (в корях) — к зоне повышенной их вариативности (в поверхностных фациях). Далее, содержание окисного железа в поверхностных фациях стремится к предельным значениям или (в КВ сидеритовых карбонатитов) сохраняется на предельно высоком уровне. Поверхностные фации КВ карбонатитов формируются в условиях более активной латеральной миграции компонентов из окру-

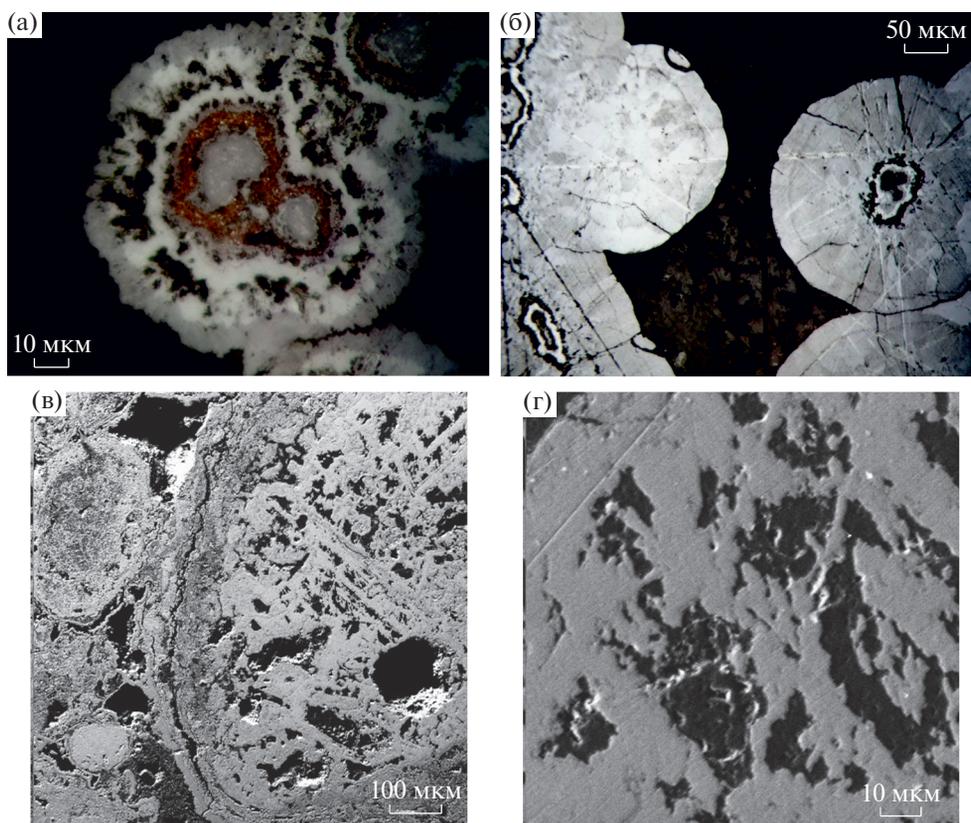


Рис. 4. Микрофотографии аншлифов бурых железняков с концентрически-зональными фестончатыми образованиями (а) и глобулярными выделениями гетита (б); BSE-изображения – фрагмент оолита с ядром, состоящим из гетита и заключенным в тонкозернистую гетитовую оболочку (в), и деталь строения гетитового ядра (г).

жающих пород. Наиболее активными мигрантами при этом являются глинозем, иногда также титан.

Пример месторождения Сеис Лагос подтверждает предполагаемую эффективность процесса жидкостного разделения коллоидной системы на марганцовистую и железистую фракции при формировании поверхностных фаций и возможность концентрирования марганцовистой голландитовой фазы до промышленно значимого уровня.

Особенностью поверхностных фаций является общее снижение в них концентраций редких металлов (Nb, TR) по сравнению со структурными корами. Это объясняется как ростом содержания окисного железа, так и значительным привносом ряда компонентов (Al_2O_3 и др.) из окружающих пород. Пример месторождения Сеис Лагос подтверждает эту закономерность для редкоземельных окислов. Что касается ниобия, то дополнительный привнос титана сопровождается и локальным ростом концентрации Nb, однако среднее содержание Nb в поверхностных фациях все же заметно ниже, чем в сопряженных с ними структурных корях.

Для решения вопроса о генезисе уникальных ультрабогатых редкометалльных руд Томторского месторождения необходимо отметить, что наиболее существенные особенности поверхностных фаций КВ карбонатитов – предельно высокие или близкие к ним содержания в них окисного железа, а также четкая тенденция к снижению содержания редких металлов – не свойственны томторским рудам. Весьма показательны также и то, что среди многочисленных месторождений КВ карбонатитов с развитыми поверхностными фациями отсутствуют образования, аналогичные уникальным рудам Томтора. Рассмотрим теперь некоторые характерные особенности ультрабогатых редкометалльных руд Томторского месторождения, которые играют ключевую роль в решении проблемы генезиса этих руд.

УЛЬТРАБОГАТЫЕ РЕДКОМЕТАЛЛЬНЫЕ РУДЫ ТОМТОРСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ – РЕЗУЛЬТАТ ВОССТАНОВИТЕЛЬНОГО ЭПИГЕНЕЗА ПРОДУКТОВ ВЫВЕТРИВАНИЯ КАРБОНАТИТОВ

Уникальность Томторского месторождения, отсутствие аналогов среди месторождений КВ

Таблица 8. Химический состав поверхностных фаций, структурных кор выветривания и сидеритовых карбонатов (мас. %)

Компоненты	Поверхностные фации КВ					Структурные КВ		Сидеритовые карбонаты
	1	2	3	4	5	6	7	
SiO ₂	0.56	0.53	0.31	0.16	0.42	0.48	1.04	0.66
Al ₂ O ₃	1.95	1.70	2.51	0.47	0.40	0.33	0.46	1.17
Fe ₂ O ₃ (total)	77.63	80.87	74.23	85.59	57.76	82.40	82.22	52.46
MgO	не обн.	не обн.	0.01	0.01	не обн.	0.01	0.01	3.04
CaO	не обн.	не обн.	0.01	0.01	не обн.	0.01	0.01	0.22
Na ₂ O	0.02	не обн.	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
K ₂ O	0.01	не обн.	0.01	не обн.	0.02	0.03	0.01	0.06
TiO ₂	5.52	1.08	6.63	4.99	0.45	2.69	0.91	0.18
P ₂ O ₅	0.44	0.58	1.72	0.34	0.16	0.22	0.39	1.30
MnO	0.04	0.00	0.10	0.27	26.65	0.90	0.32	7.72
LOI*	10.10	9.93	10.33	5.30	8.72	9.15	10.96	—
CO ₂	—	—	—	—	—	—	—	24.38
BaO	0.04	0.04	0.09	0.06	3.23	0.23	0.11	4.28
Nb ₂ O ₅	1.59	0.89	1.76	0.99	0.22	1.97	1.34	0.15
La ₂ O ₃	0.04	0.07	0.15	0.03	0.02	0.10	0.12	0.86
Ce ₂ O ₃	0.15	0.19	0.35	0.26	0.74	0.48	1.16	—
Σ	98.07	95.90	98.24	98.46	98.80	98.99	99.07	96.48

Примечание. 1–5 – поверхностные фации: 1 – пизолитовые коры (среднее из 2 анализов), 2 – обломочные коры (среднее из 3 анализов), 3 – пятнистые коры (среднее из 3 анализов), 4 – оолитовые коры (среднее из 4 анализов), 5 – марганцовистые коры (среднее из 5 анализов); 6, 7 – структурные коры: 6 – красные охры (среднее из 2 анализов), 7 – бурые охры (среднее из 5 анализов); 8 – сидеритовые карбонаты (среднее из 4 анализов).

* – LOI = п.п.п.

лей. Грунтовые воды, фильтрующиеся через угленосные осадки, приобретают ярко выраженный восстановленный характер. Попадая в предельно окисленные железистые продукты выветривания, они становятся мощным фактором их эпигенетического преобразования, которое сопровождается эффективным остаточным концентрированием редких металлов за счет восстановления и выноса железа и марганца.

Восстановительный эпигенез железистых продуктов выветривания с развитием сопряженных процессов их осветления (оглеения) и сидеритизации хорошо известен благодаря фундаментальной работе А.И. Перельмана [1968] и исследованиям некоторых других авторов [Булгакова, 1967; Куземкина, 1962].

Для подобных образований, встречающихся в бокситовой формации, Г.И. Бушинский использовал термин “проточный диагенез”, вероятно более приемлемый для осадочных пород [Бушинский, 1971]. Этот термин применялся и при обсуждении генезиса огнеупорных глин, сформированных на элювиальных равнинах под торфя-

ными верховыми болотами. Для того чтобы подчеркнуть сходство этих процессов с условиями формирования уникальных томторских руд, для последних можно было бы использовать термин “проточный восстановительный эпигенез КВ карбонатов”.

Томторское месторождение – пример проявления восстановительного эпигенеза в КВ карбонатов, в которых он являлся высокоэффективным: поскольку высокие концентрации металлов, уже накопившиеся в КВ, были преобразованы в уникальные концентрации в породах зоны эпигенеза, не достигаемые в других типах месторождений.

В табл. 9 приведен средний химический состав пород, слагающих основные горизонты латеритного профиля выветривания карбонатов и продуктов их эпигенеза. Эпигенезу чаще всего подвергаются латеритные охры, но иногда, в эродированных участках кор выветривания, также и лимонит-франколитовые породы.

Горизонт богатых руд, или верхний осветленный горизонт зоны эпигенеза, представлен двумя

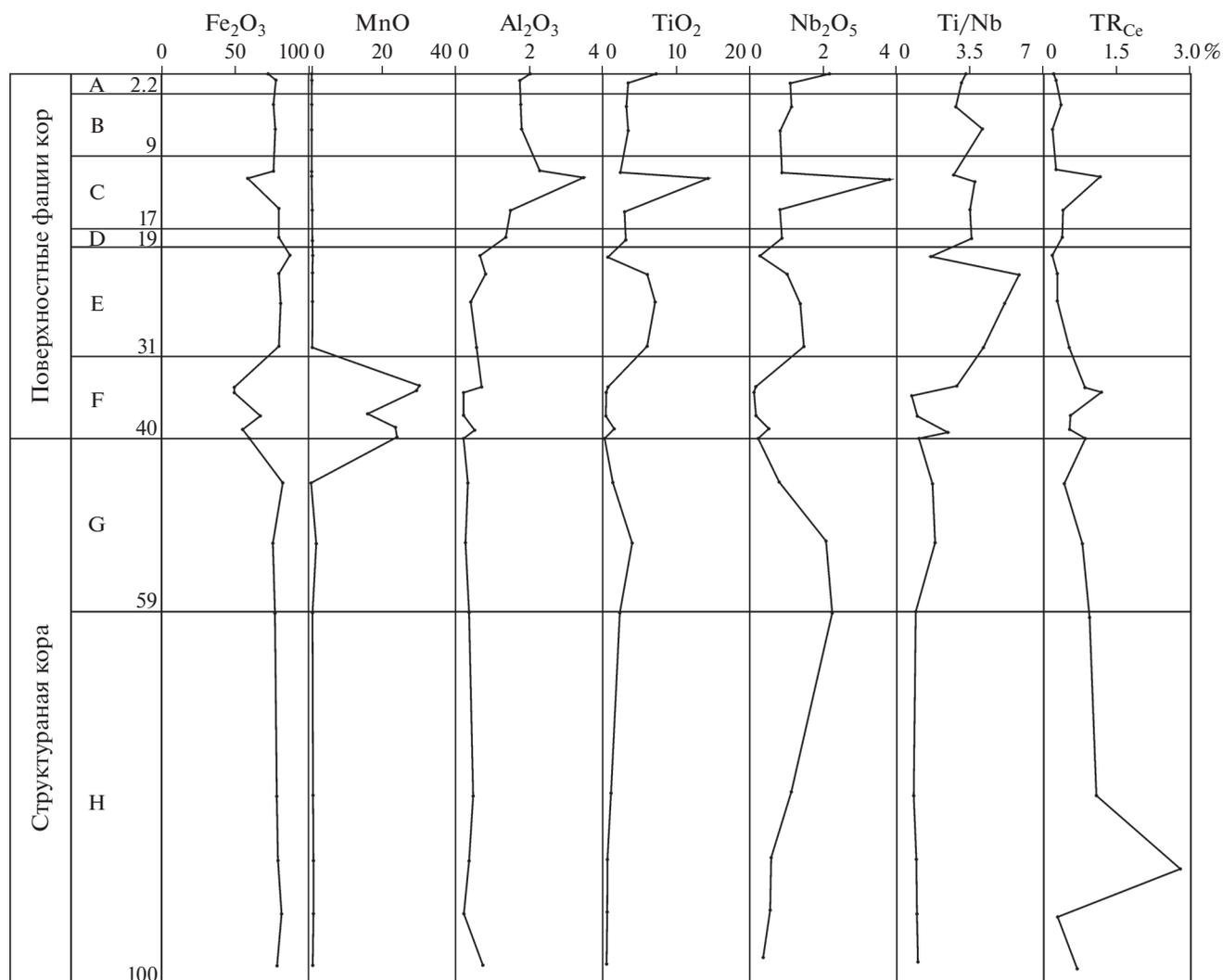


Рис. 6. Распределение главных химических компонентов и редких металлов, а также величины отношения Ti/Nb в поверхностных фациях и структурных корах выветривания сидеритовых карбонатов месторождения Сеис Лагос (по [Giovannini, 2013]). Буквенные обозначения горизонтов соответствуют рис. 5.

главными минеральными типами руд – монацит-пироксеновыми и крандаллит-монацит-пироксеновыми (см. табл. 9, анализы 5, 6) рудами. К ним добавлены каолинит-крандаллит-пироксеновые породы (см. табл. 9, анализ 7), которые завершают один из главных процессов эпигенетического преобразования продуктов выветривания – привнос глинозема из пород, перекрывающих кору, который способствует прогрессирующей смене монацита крандаллитом и, наконец, каолинитом.

Второй главный тренд имеет более фундаментальное значение, поскольку определяется восстановительной обстановкой эпигенеза, и с ним связан существенный рост концентраций редких металлов в продуктах эпигенеза по сравнению с латеритными охрами. Он заключается в многократном понижении содержания окисного желе-

за в осветленных продуктах выветривания при одновременном относительном возрастании в них доли закисного железа. Последняя достигает своего максимума в пределах горизонта сидеритовых пород. Вынос восстановленных подвижных форм железа из осветленного горизонта является эффективным механизмом остаточного концентрирования инертных редких металлов (Nb, La, Ce, Y, Sc и др.).

Указанные тенденции изменения состава продуктов выветривания при эпигенезе имеют противоположную направленность. Доминирование тенденции к восстановлению и выносу железа создает благоприятные условия для концентрирования редких металлов, в то время как прогрессирующий привнос глинозема частично компенсирует уменьшение общего объема вещества при вы-

Таблица 9. Химический состав гипергенных продуктов латеритного профиля выветривания карбонатитов и их эпигенетически измененных разностей (мас. %)

Компоненты	Гипергенные продукты латеритного профиля КВ карбонатитов			Эпигенетически измененные продукты выветривания					
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
SiO ₂	3.82	7.44	35.98	8.70	5.88	9.42	23.96	3.92	8.82
TiO ₂	1.42	0.74	0.35	7.30	4.77	7.34	6.23	1.40	0.82
Al ₂ O ₃	1.66	0.72	0.62	15.25	5.13	17.83	25.36	2.55	0.84
Fe ₂ O ₃	49.72	24.99	31.54	9.01	11.54	8.36	5.34	30.63	20.40
FeO	5.46	3.49	2.41	5.90	10.54	4.72	0.71	19.72	3.53
MnO	4.64	2.72	1.49	0.61	1.48	0.38	0.17	4.30	2.96
MgO	0.72	0.66	0.28	0.25	0.26	0.24	0.26	0.80	0.75
CaO	5.93	27.45	8.91	3.04	3.49	2.92	2.44	5.36	27.34
K ₂ O	0.05	0.05	0.05	0.31	0.07	0.37	0.41	0.12	0.24
Na ₂ O	0.17	0.19	0.10	0.20	0.25	0.19	0.08	0.14	0.36
P ₂ O ₅	6.24	20.15	6.78	13.90	11.69	14.47	15.88	4.85	20.23
SO ₃	0.25	0.25	0.25	0.63	0.61	0.64	0.36	0.28	0.12
CO ₂	5.16	0.19	3.21	2.70	5.80	1.92	0.14	13.71	5.74
Nb ₂ O ₅	1.54	0.86	0.53	4.70	7.68	3.94	1.58	1.22	0.84
TR ₂ O ₃	4.50	1.80	1.12	10.72	17.64	9.08	4.85	—	—
Сумма	91.28	91.70	93.62	83.22	86.83	82.42	87.76	88.99	92.99

Примечание. 1–3 – гипергенные продукты латеритного профиля выветривания карбонатитов: 1 – лимонитовые охры (среднее из 32 ан.), 2 – лимонит-франколитовые породы (среднее из 24 ан.), 3 – лимонит-франколит-кварцевые породы (среднее из 12 ан.); 4–9 – эпигенетически измененные продукты выветривания: 4 – осветленные продукты выветривания или руды богатого горизонта (среднее из 64 ан.), 5 – пироклор-монацитовые руды (среднее из 22 ан.), 6 – пироклор-алюмофосфатные руды (среднее из 42 ан.), 7 – каолинит-крандаллитовые руды, 8 – лимонит-сидеритовые породы (среднее из 14 ан.), 9 – сидерит-франколитовые породы.

носе железа, что заметно ослабляет эффект остаточного концентрирования редких металлов.

Поведению компонентов при эпигенетических преобразованиях продуктов выветривания карбонатитов посвящен ряд специальных публикаций [Лапин, 1995; Лапин, Толстов, 2011]. Здесь приведем кривые распределения главных компонентов в зоне эпигенеза продуктов выветривания карбонатитов по результатам опробования одной из опорных буровых скважин (рис. 7). На рисунке изображен фрагмент разреза зоны гипергенеза кальцит-анкеритовых карбонатитов Томторского месторождения, включающий (сверху вниз): пермские угленосные осадки, перекрывающие коры выветривания и представленные преимущественно обломочным материалом каолинизированных нефелиновых сиенитов, снесенных с краевых частей массива; продукты восстановительного эпигенеза латеритных охр (осветленные охры, или ультрабогатые Nb–TR–Sc руды, и сидеритизированные охры); продукты латеритного выветривания карбонатитов (лимонитовые охры и лимонит-франколитовые породы).

При анализе распределения компонентов в этой части разреза, прежде всего, обратим внимание на различия в поведении компонентов в поверхностных фациях КВ и в процессах эпигенеза продуктов выветривания. Можно выделить несколько различающихся групп компонентов.

Компоненты первой группы – TiO₂ и Al₂O₃ – в наибольшей степени концентрируются в перекрывающих коры осадках и частично мигрируют из них в продукты эпигенеза.

Компоненты второй группы – Fe₂O₃ и FeO. Содержание окисного железа заметно возрастает на границе между перекрывающими коры выветривания осадками и продуктами эпигенеза КВ карбонатитов; затем оно вновькратно увеличивается при переходе к сидеритизированным и, особенно, неизменным латеритным охрам, что отражает процесс осветления (оглеения) в верхнем, наиболее продуктивном горизонте зоны эпигенеза латеритных охр. Содержание закисного железа становится значимым в верхнем осветленном горизонте зоны эпигенеза и достигает максимума в сопряженном с ним горизонте сидеритизированных охр. В целом, в зоне эпигенеза явно выражена

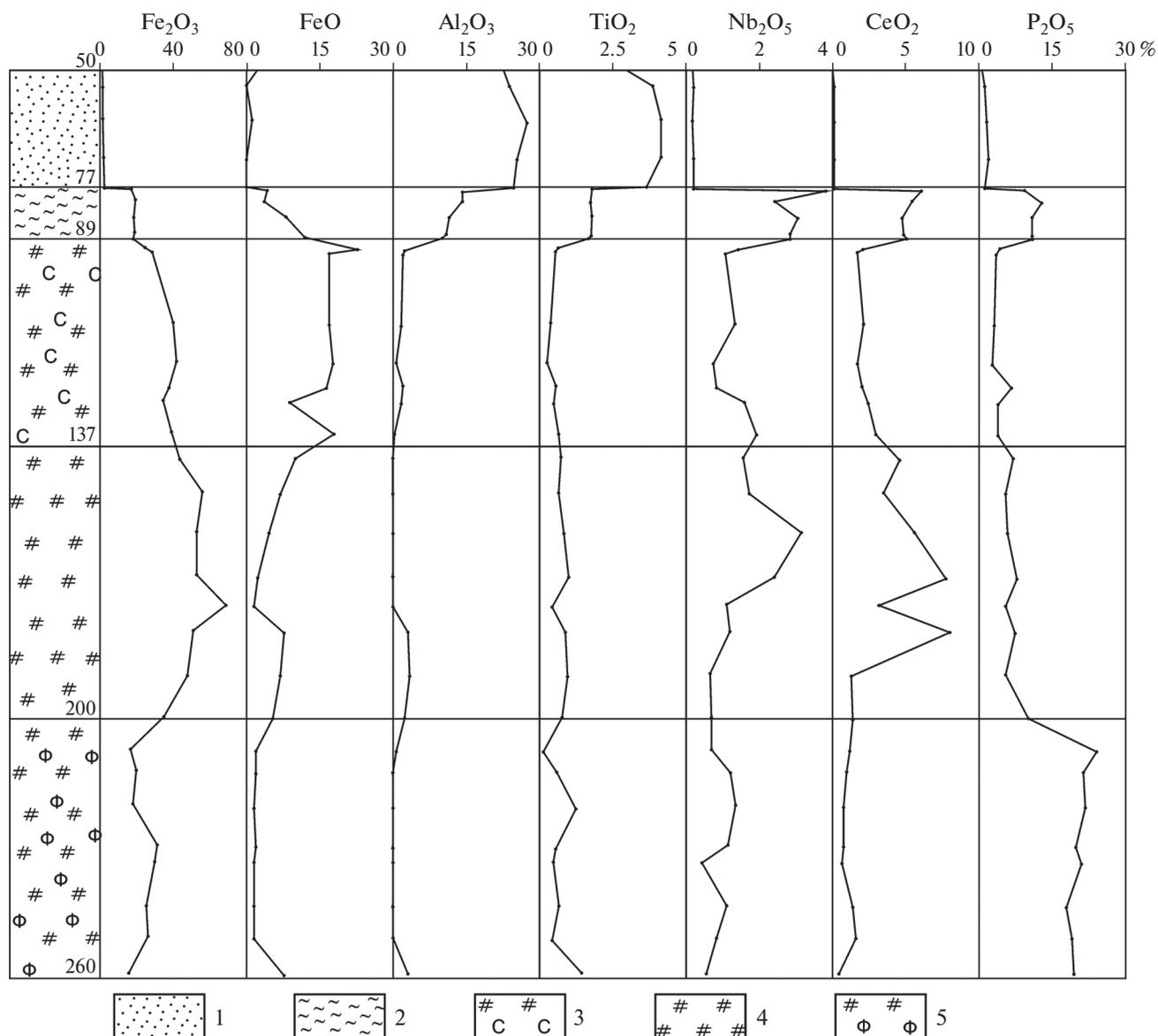


Рис. 7. Распределение главных химических компонентов и редких металлов в верхней части зоны гипергенеза карбонатов Томторского месторождения, включающей перекрывающие коры пермские угленосные отложения (1), горизонты латеритных охр (4) и лимонит-франколитовых пород (5) и продукты восстановительного эпигенеза латеритных охр, представленные сидеритизированными (3) и осветленными (2) охрами. По результатам опробования одного из буровых пересечений зоны гипергенеза карбонатов.

частичная замена окисного железа на закисное, что соответствует восстановительному характеру эпигенетического процесса. Как отмечалось выше, общее снижение суммарного содержания железа в верхнем горизонте зоны эпигенеза обеспечивает эффективное остаточное концентрирование в этом горизонте инертных редких металлов (Nb, TR и других).

Компоненты третьей группы – Nb₂O₅, TR₂O₃. Величины содержания редких металлов дают устойчивый максимум в верхнем осветленном горизонте зоны эпигенеза. Они резко падают в пе-

рекрывающих коры осадочных породах и снижаются, оставаясь достаточно высокими в продуктах выветривания карбонатов. Обращает внимание тот факт, что ураганные содержания ниобия и церия в отдельных пробах латеритных охр превышают их концентрации в ультрабогатых рудах зоны эпигенеза. В целом, характер распределения редких элементов в приведенном фрагменте зоны гипергенеза карбонатов согласуется с концепцией заимствования редких металлов из продуктов выветривания карбонатов и их остаточного концентрирования в верхнем горизонте зоны

эпигенеза за счет выноса из него восстановленных форм железа и марганца.

Таким образом, приведенные данные о распределении порообразующих и редкометалльных рудных компонентов в гипергенном профиле Томторского месторождения (см. рис. 7) не подтверждают связи ультрабогатых комплексных руд этого месторождения с поверхностными фациями кор выветривания карбонатитов, но, наряду с другими аргументами [Лапин и др., 2019], убедительно свидетельствуют в пользу эпигенетической природы этих руд, которая обусловлена сменной окислительных условий гипергенеза на восстановительные.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты сравнения состава и строения поверхностных фаций КВ карбонатитов и уникальных ультрабогатых редкометалльных руд Томторского месторождения, выполненного для уточнения генетической интерпретации томторских руд, показали следующее.

В месторождениях КВ карбонатитов с развитыми поверхностными фациями отсутствуют аналоги ультрабогатых редкометалльных руд томторского типа.

Главные геохимические тенденции формирования поверхностных фаций КВ карбонатитов и ультрабогатых томторских руд имеют противоположную направленность. В поверхностных фациях четко проявлена тенденция к повышению содержания окисного железа при снижении концентрации редких металлов, тогда как формирование ультрабогатых руд Томтора сопровождается существенным снижением содержания окисного железа при росте относительной доли его закисной формы одновременно с эффективным остаточным концентрированием редких металлов.

Полученные результаты объясняют уникальность Томторского месторождения, открытого почти полвека назад, и отсутствие новых находок ультрабогатых руд томторского типа в многочисленных месторождениях латеритных КВ карбонатитов с хорошо развитыми поверхностными фациями. Как следует из приведенных данных, коры выветривания, сформировавшиеся на открытой поверхности, действительно не обеспечивают условий, необходимых для формирования ультрабогатых редкометалльных руд томторского типа. Формирование подобных руд требует участия дополнительных факторов, способных изменить геохимические тенденции, характерные для процессов гипергенного минералообразования. Результаты изучения Томторского месторождения свидетельствуют о том, что такими факторами являются: перекрытие кор выветривания более молодыми осадками, обогащенными

органическим углеродом, процессы углефикации, битуминизации органического вещества и переход к восстановительным условиям гипергенеза при воздействии на коры грунтовых вод, дренирующих угленосные отложения.

Положение об отсутствии аналогов томторских ультрабогатых руд, на наш взгляд, только отчасти является справедливым. Руды, аналогичные томторским, но в масштабах, которые едва ли могут иметь самостоятельное значение, встречаются в Чуктуконском месторождении на Чадобецком поднятии. В этом месторождении с типичным латеритным профилем выветривания кальцитовых и анкерит-кальцитовых карбонатитов верхняя поверхность кор осложнена большим количеством локальных эрозионных и усадочных депрессий, которые заполнены более молодыми бокситоносными осадками. В некоторых депрессиях в составе бокситоносных отложений встречаются пласты бурых углей, углистых и лигнитовых глин. Именно к этим и только к этим депрессиям приурочено развитие на охристых продуктах латеритного профиля горизонта ультрабогатых руд, по составу и содержанию редких металлов аналогичных томторским рудам. Мощность горизонта варьирует от 3–5 до 8 м, содержание Nb_2O_5 достигает 4–6%, TR_2O_3 – до 15–20%. Рудам сопутствует сопряженный горизонт сидеритизации латеритных охр.

Пример Чуктуконского месторождения наряду с приведенными выше данными о поверхностных фациях КВ карбонатитов не подтверждает гипотезу осадочного происхождения ультрабогатых руд Томторского месторождения (как “перетолженных” КВ), но убедительно свидетельствует в пользу концепции их образования в результате восстановительного эпигенеза продуктов латеритного выветривания карбонатитов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Приведенные данные подтверждают вывод о том, что образование ультрабогатых редкометалльных руд томторского типа – это результат сочетания целого ряда благоприятных факторов, обеспечивающих условия для суммирования и синэнергии рудоконцентрирующих эффектов последовательных процессов формирования продуктивных редкометалльных карбонатитов, их латеритного выветривания и, наконец, восстановительного эпигенеза продуктов выветривания. Как показывает практика, особую роль при этом играет остаточное концентрирование инертных редких металлов при выветривании карбонатитов и восстановительном эпигенезе продуктов выветривания, обусловленное выносом значительных объемов подвижных при этих процессах компонентов.

Так, коэффициенты концентрирования инертных редких металлов в латеритных охрах, по отношению к кальцитовым и анкерит-доломит-кальцитовым карбонатитам, варьируют от 4.0 до 7.0; аналогичные коэффициенты в осветленных продуктах восстановительного эпигенеза латеритных охр составляют от 1.5 до 4.5. Суммарное влияние этих процессов обеспечивает достижение уникальных параметров ультрабогатых руд томторского типа даже в случае исходного субстрата, близкого к параметрам обычных карбонатитов (Nb_2O_5 – около 0.2–0.4%; TR_2O_3 – около 1.0%).

Результаты проведенных исследований, определяющие в качестве необходимого условия формирования ультрабогатых руд томторского типа участие восстановительного эпигенеза перекрытых КВ карбонатитов, существенно конкретизируют прогнозно-поисковые критерии для руд этого типа. Это создает перспективы открытия новых месторождений ультрабогатых редкометалльных руд.

Полученные результаты изучения поверхностных фаций КВ карбонатитов имеют и самостоятельное значение. Исследование Чуктуконского месторождения выявило преобладание коллоидных структур среди поверхностных образований на КВ карбонатитов, которые формировались при доминирующей роли коллоидных растворов. При этом в марганцово-железистых бурых железняках установлено широкое развитие процесса жидкостного разделения коллоидного раствора на марганцовистую и железистую фракции. Выполненные А. Жиованнини [Giovannini, 2013] детальные исследования месторождения КВ сидеритовых карбонатитов Сеис Лагос с мощными, хорошо сохранившимися поверхностными фациями не только подтвердили известные закономерности развития поверхностных фаций, но и дополнили их новыми элементами.

Выявлены четкие признаки границы между поверхностными фациями и структурными КВ карбонатитов. Эта граница фиксируется по резкому переходу от выдержанных, стабильных трендов изменения содержаний и отношений компонентов в структурных корах выветривания к повышенной вариативности этих параметров в поверхностных фациях.

Подтверждена повышенная миграция компонентов коллоидных растворов из окружающих пород при формировании поверхностных фаций кор выветривания карбонатитов. Наиболее активными мигрантами являются глинозем и, в некоторых случаях, титан. Коллоидной миграции титана сопутствует некоторое количество ниобия, что может ослаблять тенденцию к снижению общего содержания редких металлов в поверхностных фациях кор выветривания.

Пример месторождения Сеис Лагос дал дополнительные аргументы в пользу жидкостного разделения марганцово-железистых коллоидных растворов на марганцовистую и железистую фракции и показал возможность реализации этого процесса в геологических масштабах, которые допускают концентрирование марганцовистой фазы до промышленно значимого уровня.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Булгакова А.П.* Наложённая гипергенная минерализация в богатых железных рудах Лебединского месторождения КМА // *Коры выветривания*. Вып. 8. М.: Наука, 1967. С. 50–66.
- Бушинский Г.И.* Геология бокситов. М.: Недра, 1971. 366 с.
- Коноплев А.Д., Кузьмин В.И., Эпштейн Е.М. и др.* Геолого-минералогические особенности делювиально-озерной россыпи на коре выветривания редкометалльных карбонатитов // *Минералогия и геохимия россыпей*. М.: Наука, 1992. С. 111–113.
- Кузнецкина Е.М.* О некоторых вторичных процессах в мезозойских бокситах Северо-Западного Тургай // *Коры выветривания*. Выпуск 4. М.: Изд-во АН СССР, 1962. С. 195–209.
- Лапин А.В.* Типы месторождений в корах выветривания карбонатитов // *Геология руд. месторождений*. 1988. № 4. С. 76–87.
- Лапин А.В.* Дифференциальная подвижность компонентов в зоне гипергенеза как ведущий фактор формирования месторождений кор выветривания карбонатитов // *Геохимия*. 1995. Т. 33. № 7. С. 933–949
- Лапин А.В., Куликова И.М.* Коллоидное минералообразование в корах выветривания карбонатитов // *Новые данные по минералогии и геохимии редкометалльных месторождений* / Отв. ред. А.А. Кременецкий. М.: ИМГРЭ, 2017. С. 52–86.
- Лапин А.В., Толстов А.В.* Месторождения кор выветривания карбонатитов. М.: Наука, 1995. 208 с.
- Лапин А.В., Толстов А.В.* Минералогия кор выветривания карбонатитов. М.: ГЕОКАРТ, ГЕОС, 2011. 308 с.
- Лапин А.В., Толстов А.В., Куликова И.М.* Уникальные ультрабогатые редкометалльные руды месторождения Томтор и проблема их генезиса // *Минералогия*. 2019. Т. 5. № 3. С. 70–87.
- Малеев М.Н.* Самоорганизация глобулярных структур минералов неотокита, гетита, гематита, опала и гиалита // *Тезисы конференции “300-летие Минералогического музея им. А.Е. Ферсмана РАН”*. М.: Минмузей РАН, 2016.
- Перельман А.И.* Геохимия эпигенетических процессов. М.: Недра, 1968. 321 с.
- Giovannini A.L.* Contribuição à geologia e geoquímica do carbonatito e da jazida (Nb, ETR) de Seis Lagos (Amazonas) / *Dissertação do título de Mestre em Geociências, área de concentração em Geoquímica*. Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2013. 128 p.
- Giovannini A.L., Bastos Neto A.C., Porto C.G., Pereira V.P., Takehara L., Barbanson L., Bastos Pedro H.S.* Mineralogy and geochemistry of laterites from the Morro dos Seis Lagos

Nb (Ti, REE) deposit (Amazonas, Brazil) // *Ore Geol. Rev.* 2017. V. 88. P. 461–480.

Gomes C.B., Ruberti E., Morbidello L. Carbonatite complexes from Brazil. A review // *J. S. Amer. Earth. Sci.* 1990. V. 3(1). P. 51–63.

Henke B.L., Gullikson E.M., Davis J.C. X-ray interactions: photoabsorption, scattering, transmission, and reflections

at $E = 50\text{--}30000$ eV, $Z = 1\text{--}92$ // *Atomic Data and Nuclear Data Tables.* 1993. V. 54. P. 181–342.

Issler R.S. The Seis Lagos carbonatite complex // *Proceedings of the First International Symposium on Carbonatites*, 20–27 June, 1976. Poços de Caldas, Minas Gerais, Brazil, 1978. P. 233–240.

Surface Formations on the Weathering Crusts of Carbonatites (To Genesis Problem of Unique Rare-Metal Ores from Tomtor Deposit, Russia)

A. V. Lapin¹, *, I. M. Kulikova¹, **, O. A. Nabelkin¹

¹*Institute of Mineralogy, Geochemistry and Crystalchemistry of rare elements, Veresaeva str., 15, Moscow, 121357 Russia*

**e-mail: lapin@imgre.ru*

***e-mail: imkulikova@gmail.com*

A comparative analysis of composition and structure of the surface facies of carbonatites weathering crusts from the Chucktukon (Russia) and Seis Lagos (Brazil) deposits and ultra-rich rare-metal ores from Tomtor deposit (Russia) is presented. It is shown that the main geochemical trends in the formation of ultra-rich rare-metal ores of the Tomtor type and weathering crusts surface facies are opposite. The obtained results do not confirm the genetic link between the unique Tomtor ores and the surface facies of the weathering crusts of carbonatites, but serve as evidence of their later formation in connection with the reductive epigenesis of the carbonatite weathering products under the influence of solutions, draining the overlying coal-bearing deposits. Wide distribution of the phenomena of colloidal solution liquid layering into manganese and ferruginous fractions was established for the first time for surface facies of carbonatites weathering crusts, and an active lateral colloidal migration of titanium from the host rocks was revealed.

Keywords: carbonatites, weathering crusts, surface facies, epigenesis.

ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРОВ

В журнале “Литология и полезные ископаемые” помещаются статьи, содержащие законченные, еще не опубликованные результаты теоретических и экспериментальных работ, обзорные статьи, краткие сообщения по тематике журнала.

Авторы, направляющие статьи и краткие сообщения в журнал “Литология и полезные ископаемые”, должны соблюдать следующие обязательные правила.

1. Работа представляется в окончательно подготовленном для печати виде.

В редакцию присылается **электронный вариант** статьи (таблицы doc — в папке, рисунки jpg — в папке, макет статьи doc (вставить в конце статьи таблицы и рисунки с подписями)) **на e-mail редакции: lithology-gin@yandex.ru**, а также **через портал редакционно-издательской системы <https://publish.sciencejournals.ru>**. Объем статей не должен превышать одного авторского листа (до 24–28 печатных страницы, включая текст, список литературы, подписи к рисункам и таблицы), краткие сообщения — половины авторского листа. Количество рисунков не должно превышать 8 (восемь) рисунков на авторский лист.

2. К статье (в электронном варианте) прилагаются следующие сопроводительные документы: 1) сопроводительное письмо от организации, в которой данное исследование проводилось, 2) Договор о передаче авторского права для английской версии и Лицензионный договор для русской версии, 3) сведения об авторах статьи.

3. Рукописи должны быть напечатаны на компьютере шрифтом Times New Roman 12 через полтора интервала с оставлением полей с левой и правой стороны. Все страницы должны быть пронумерованы, включая текст, список литературы, таблицы и подписи к рисункам. Все упоминаемые в статье величины и единицы измерения должны соответствовать стандартным обозначениям. В тексте статьи не допускаются сокращения (кроме стандартных), сокращенные названия поясняются при первом упоминании. Десятичные знаки пишутся через точку (например, 0.001); млн, млрд, мин, с, м, см — без точки; тыс., вес. %, масс. % — с точкой.

4. Список литературы формируется в алфавитном порядке — сначала русские фамилии, затем иностранные. *Фамилии* и *Инициалы* автора(ов). Полное название книги (Название сборника). Город: Издательство, год. Общее количество страниц (например, 123 с.) **или** *Фамилии* и *Инициалы* автора(ов). Полное название статьи // Название журнала. Год. Т. 1. № 1. С. 11–22. В тексте статьи ссылка дается в квадратных скобках [Фамилия, год], если авторов больше двух [Фамилия первого автора и др., год], если работа приводится без авторов [Первое слово Названия работы ..., год], иностранные фамилии даются на языке оригинала. Например, [Иванов, 2011; Семенов, Белов, 2018; Петров и др., 2012; Литологические ..., 2015; Benioff, 1951; Scholz, Campos, 2012; Holschneider et al., 2012].

5. Иллюстрированный материал должен быть выполнен качественно, **сканированные рисунки не принимаются**. На картах обязательно указывать масштаб. На рисунках должно быть указано минимальное, соответствующее изложению в тексте, количество буквенных и цифровых обозначений, а также рисунки должны содержать минимальное количество надписей. Большая их часть дается под соответствующей подписью к рисунку. Включение в статью карт, разрезов и фотографий допускается лишь в полном соответствии с текстом. В подрисуночной подписи не допускается воспроизведение не буквенных знаков (штриховка, кружки, треугольники и т.д.). В номерах условных обозначений цифры даются прямым шрифтом, а буквы курсивом.

6. В связи с тем, что публикация английской версии Журнала дает ему международный статус, к качеству и оформлению рукописей предъявляются повышенные требования. Стиль изложения материала должен быть достаточно прост, четок и понятен для адекватного перевода на английский язык.

Заголовки первого уровня набираются прямым заглавным шрифтом в центре строки, заголовки второго уровня — курсивом в центре строки, заголовки третьего уровня — подчеркивание в начале абзаца (если заголовков планируется больше, то допускается заголовок полужирным шрифтом строчными буквами в центре строки).

Статья оформляется следующим образом:

УДК 551...

НАЗВАНИЕ РАБОТЫ

© 2021 г. И. И. Иванов^{а, *}, П. П. Петров^{б, **},
С. С. Сидоров^{с, ***}

^а *Название Института, почтовый адрес,
Москва, индекс Россия*

^б *Название Института, почтовый адрес,
Санкт-Петербург, индекс Россия*

^с *Название Института, почтовый адрес,
Екатеринбург, индекс Россия*

**e-mail:*

***e-mail:*

****e-mail:*

Поступила в редакцию

Аннотация до половины печатной страницы.

Ключевые слова: 5–6 слов.

Текст статьи с разделами, отражающими ее содержание (например, Введение, Формулировка научной задачи, Исходные данные, Фактический материал, Методы исследования, Результаты исследования, Результаты и их обсуждение, Заключение), Список литературы, Таблицы, Подписи к рисункам, Рисунки. В конце статьи дать перевод метаданных с аннотацией и ключевыми словами (название работы, авторы, Институты с адресами, e-mail, аннотация и ключевые слова).

7. Редакция сохраняет за собой право сокращать присылаемые статьи и подвергать их правке!

8. Статьи, оформленные без соблюдения настоящих правил, возвращаются авторам без рассмотрения!