

УДК 549.761.31:549.742.11(265.53)

ПРОЯВЛЕНИЕ КАРБОНАТНО-БАРИТОВОЙ МИНЕРАЛИЗАЦИИ В РАЙОНЕ МЕТАНОВЫХ СИПОВ В ОХОТСКОМ МОРЕ НА ЗАПАДНОМ СКЛОНЕ КУРИЛЬСКОЙ КОТЛОВИНЫ

© 2015 г. А. Н. Деркачев¹, Н. А. Николаева¹, Б. В. Баранов², Н. Н. Баринов³,
А. В. Можеровский¹, Х. Минами⁴, А. Хачикубо⁴, Х. Соджи⁴

¹Тихоокеанский океанологический институт им. В.И. Ильичева ДВО РАН, Владивосток, Россия
e-mail: derkachev@poi.dvo.ru

²Институт океанологии им. П.П. Ширшова РАН, Москва, Россия
e-mail: bbaranov@ocean.ru

³Дальневосточный геологический институт ДВО РАН, Владивосток, Россия
e-mail: nickolaibarinov@yandex.ru

⁴Технологический институт Китамы, Китамы, Хоккайдо, Япония
e-mail: minamih@mail.kitami-it.ac.jp

Поступила в редакцию 31.03.2014 г., после доработки 28.05.2014 г.

В работе приводятся первые сведения о новом проявлении карбонатно-баритовой минерализации, обнаруженной на участке метановых просачиваний в Охотском море на западном склоне Курильской котловины. Детально рассмотрены морфологические типы баритов, арагонитов и низкомагnezальных кальцитов, приводятся результаты изучения изотопного состава углерода и кислорода карбонатных конкреций и корок. Показано, что формирование баритов происходило в осадках и связано с диффузионным просачиванием барий-содержащих флюидов через толщу осадков. Определен компонентный состав газовой составляющей поровых вод и ее изотопный состав; отмечается относительно повышенное содержание тяжелых гомологов метана. Сделано предположение, что относительное утяжеление изотопного состава карбонатов вызвано влиянием флюидов, поступающих из глубоких горизонтов осадочной толщи за счет дегидратации глинистых минералов в ходе постседиментационных преобразований. Полученные данные показывают, что происхождение карбонатно-баритовой минерализации связано с миграцией углеводородных (преимущественно метановых) и барий-содержащих холодных газово-флюидных потоков, источниками которых являются не только близповерхностные резервуары, но и более глубокие источники.

DOI: 10.7868/S0030157415030028

ВВЕДЕНИЕ

Со времени открытия на дне Мирового океана аномальных проявлений холодных метановых газво-флюидных эманаций (cold seeps) прошло около 30 лет. Большинство из них обнаружено в пределах активных, реже — пассивных континентальных окраин, внутриконтинентальных морских бассейнов и озер в интервале глубин от десятков до нескольких тысяч метров [3, 7, 10, 24, 27–30, 34, 38–40 и мн. др.]. Зоны разгрузки метановых газво-флюидных эманаций обычно сопровождаются специфической геохимической обстановкой придонных и поровых вод осадков, благоприятствующей процессам аутигенного минералообразования. С большинством из известных проявлений метановых сипов связано формирование в толще осадков (реже — на поверхности морского дна) карбонатной минерализации, при этом основным источником углерода является микробное окисление метана. Во

многих случаях карбонатная минерализация ассоциирует с газогидратами метана [7, 24, 34 и др.].

Значительно реже встречаются холодные газво-флюидные потоки, несущие наряду с метаном также другие химические компоненты, в частности барий, что сопровождается формированием в толще осадков и на поверхности морского дна не только карбонатной, но и баритовой минерализации [9, 14, 15, 20, 22, 23, 31, 35, 38–45]. Наиболее крупное из известных в настоящее время подобных проявлений было обнаружено и детально изучено в котловине Дерюгина в Охотском море [1, 5, 6, 8, 11, 16–18, 25 и др.]. В результате комплексных детальных исследований по российско-германскому проекту КОМЕХ и российско-японско-корейскому проекту ШАОС в 1998–2003 гг. было установлено, что в этой части впадины Дерюгина существует уникальный, долгоживущий (более 80 тыс. лет), с несколькими этапами активизации центр газво-флюидных эманаций, представленный метаном и растворенным барием. Здесь бари-

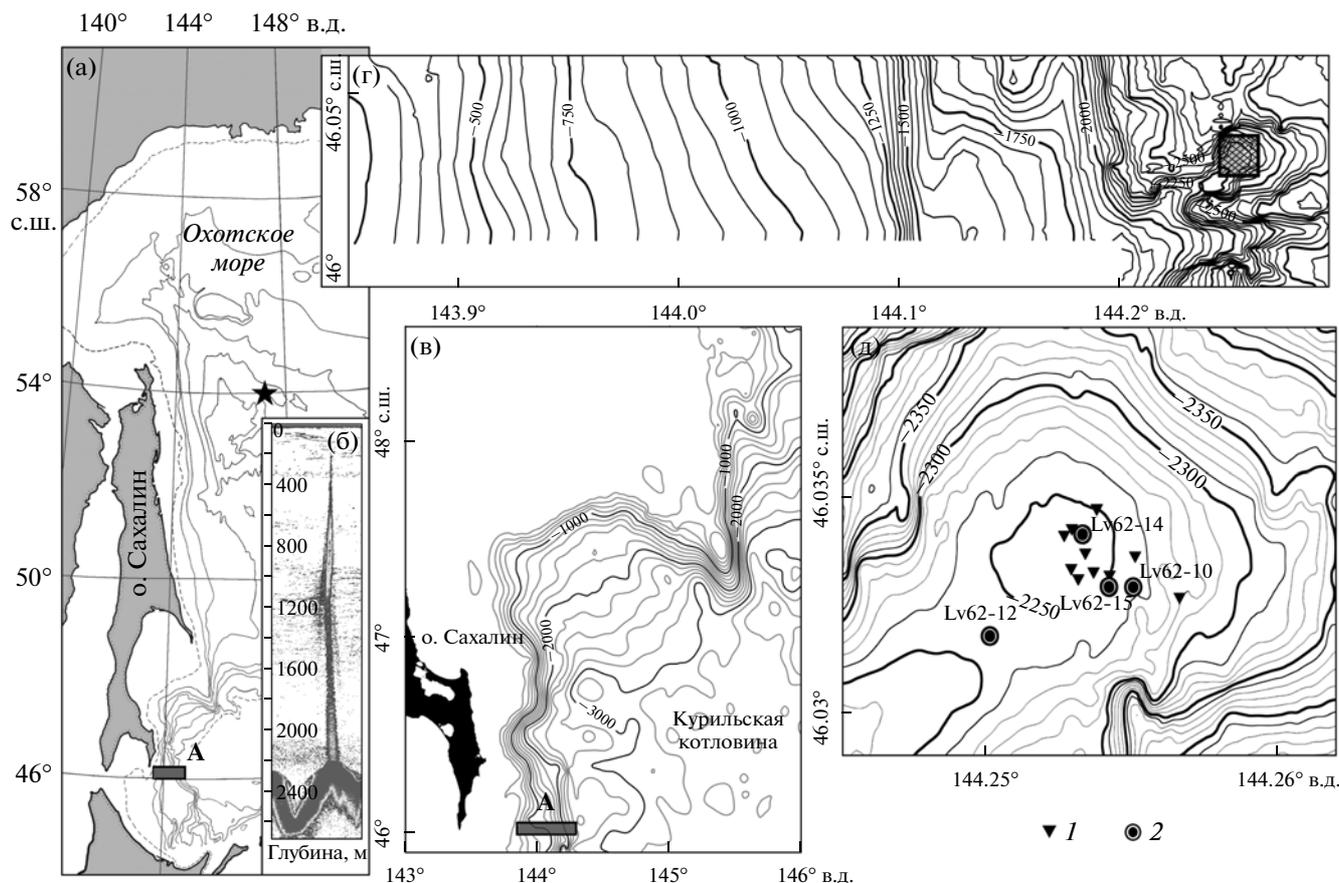


Рис. 1. Местоположение участков карбонатно-баритовой минерализации в Охотском море.

(а) — общее расположение: звездочкой показан район Баритовых холмов во впадине Дерюгина [5, 6, 25], А — новый участок на западном склоне Курильской котловины; (б) — гидроакустическая аномалия типа “газовый факел” на изученном участке дна; (в, г, д) — увеличенные фрагменты района исследований. 1 — местоположение газовых факелов, 2 — станции опробования донных осадков.

товая минерализация была прослежена на площади около 25 км² с ориентировочной оценкой масштабов проявления от 3 до 10 млн. т [6, 8, 11]. Природа барий-содержащих флюидов остается еще не до конца выясненной.

В результате последующих исследований на многочисленных проявлениях газово-флюидных эманий на островном склоне Сахалина в Охотском море в рамках российско-японско-корейских проектов CHAOS и SSGH (Sakhalin Slope Gas Hydrate) в 2005–2012 гг. каких-либо признаков наличия баритовой минерализации установлено не было, несмотря на большой объем проведенных работ. И только в 2013 г. в 62-м рейсе НИС “Академик М.А. Лаврентьев” на западном склоне Курильской глубоководной котловины (рис. 1а) были подняты необычные по составу карбонатные корки, а в пробах осадков обнаружены многочисленные аутигенные баритовые образования. В данном сообщении мы приводим первые данные по особенностям состава выявленной карбонатно-баритовой минерализации.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Колонки донных осадков отбирались с помощью гидростатического пробоотборника ГСП-2 диаметром 138 мм и длиной 600 см. Внутри него закладывались 2-х секционные вкладыши — пластиковые трубы меньшего диаметра (125 мм), распиленные вдоль на две части и заклеенные скотчем, предназначенные для быстрого извлечения поднятых осадков из пробоотборника и их оперативной обработки. Отжим поровых вод, извлечение газовых компонентов производились сразу же после подъема трубки на борт судна. Состав газов изучался непосредственно на борту судна и, частично, в береговых лабораториях по принятым методикам [26, 36]. Пробы осадков 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. Дополнительно в Дальневосточном геологическом институте ДВО РАН на электрон-

ном микроскопе EVO 50 XVP проводились исследования морфологических особенностей аутигенных минералов. Препараты предварительно напылялись тонкой пленкой платины. Для получения изображений применялись режимы съемки во вторичных (SE) и обратно-отраженных (BSE) электронах. Для проведения рентгено-спектрального анализа химического состава минералов использовалась энергодисперсионная приставка к микроскопу INCA ENERGY 350 EDAX при ускоряющем напряжении 20 кВ. Диагностика карбонатных минералов выполнялась в ТОИ ДВО РАН на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3М с монохроматизированным CuK излучением, напряжением 35 кВ и током 20 мА.

Состав газов определялся с помощью газового хроматографа (GC-14B, Shimadzu Corp.), оснащенного детекторами термальной проводимости и пламенной ионизации (Sunpak-S, Shimadzu Corp.). Также определялся изотопный состав газов из поровых вод осадков в лаборатории Технологического института г. Китами, Япония (аналитик А. Хачикубо). Изотопный состав углерода газов выполнялся на приборе CF-IRMS (DELTA AplusX P, Thermo Finnigan). Ошибка определения составляла 0.1‰.

Изотопный анализ кислорода и углерода карбонатов выполнен в аналитическом центре ДВГИ ДВО РАН, лаборатория стабильных изотопов (аналитик Т.А. Веливетская). 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 $\delta^{13}\text{C}$ (1σ) образцов составляла 0.1‰. Калибровка метода проведена по международным стандартам NBS-18, NBS-19, IAEA-CO-8.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

В 59-м рейсе НИС “Академик М.А. Лаврентьев” в 2012 г. на западном склоне Курильской котловины была обнаружена уникальная гидроакустическая аномалия типа газовый факел высотой более 2000 м (рис. 1б). Этот район в 2013 г. был исследован более детально с проведением батиметрической съемки, сейсмопрофилирования, опробованием донных осадков и водной толщи, изучением состава поровых вод осадка и газогеохимии [37].

Батиметрическая съемка включала в себя региональные исследования всего островного склона и детальное изучение участка, на котором происходит просачивание газа. Генеральные представления о рельефе склона были получены в полосе шириной около 7 км, которая была ориентирована перпендикулярно склону и охватывала интервал глубин 250–2800 м (рис. 1в–1д). В верх-

ней и средней части склон имеет очень простое строение и простирается в субмеридиональном направлении. Перегиб шельфа не виден, поскольку, вероятно, располагается выше изобаты 250 м. От этой изобаты до изобаты 1250 м угол наклона склона равен 3° , в интервале глубин 1250–1500 м склон становится более крутым (до 16°), что, по-видимому, связано с наличием разлома субмеридионального простирания.

Ниже до изобаты 1750 м идет пологий участок с углами наклона менее 3° , после которого наклон дна опять увеличивается. Начиная с глубины 2000 м склон имеет наиболее сложное строение. Примечательными структурами здесь являются два поднятия, которые появляются в рельефе склона с глубины 2000–2100 м и прослеживаются до изобаты 2750 м. Поднятия простираются в субширотном направлении и постепенно погружаются в Курильскую котловину, их длина достигает 6 км. Северные и южные склоны являются очень крутыми. По сейсмическим данным, полученным в 62-м рейсе НИС “Академик М.А. Лаврентьев”, установлено, что в нижней части склона происходит его обрушение с образованием оползней [37].

Газовые факелы были зарегистрированы на вершине одного из поднятий в интервале глубин 2280–2250 м (рис. 1д). Плотность батиметрической съемки на этом участке является очень высокой, но, несмотря на это, каких-либо структур (холмы, покмарки), характерных для областей высачивания газа, обнаружено не было.

Первый же спуск трубки в районе вершины поднятия показал неожиданный результат (ст. LV62-10). Трубка воткнулась в очень плотную карбонатную корку и опрокинулась на морское дно. В наконечнике трубки были обнаружены многочисленные угловатые обломки белого цвета размером 1–2 см. Подобные мелкие кусочки были видны (в виде примазок и мелкой дресвы на грузах) и на верхней части пробоотборника, длина которого составляет 6 м. Это может свидетельствовать о том, что площадь распространения корок в районе пробоотбора составляет более десяти квадратных метров. Корки сложены многочисленными, тесно сросшимися почковидными агрегатами лучистых кристаллов карбонатных минералов белого цвета (рис. 2). На сколах этих агрегатов отчетливо заметна концентрически-зональная текстура, что может свидетельствовать о нескольких этапах активизации процесса роста карбонатных кристаллов, т.е. о периодичности усиления поставки метана в области просачивания на морском дне. Обломки карбонатных корок чистые, без примеси терригенного обломочного и глинистого материала, на поверхности заметны редкие обособленные скопления гидроксидов марганца бурого цвета. Учитывая эти признаки, можно заключить, что поднятые обломки представляют собой относительно молодые по воз-

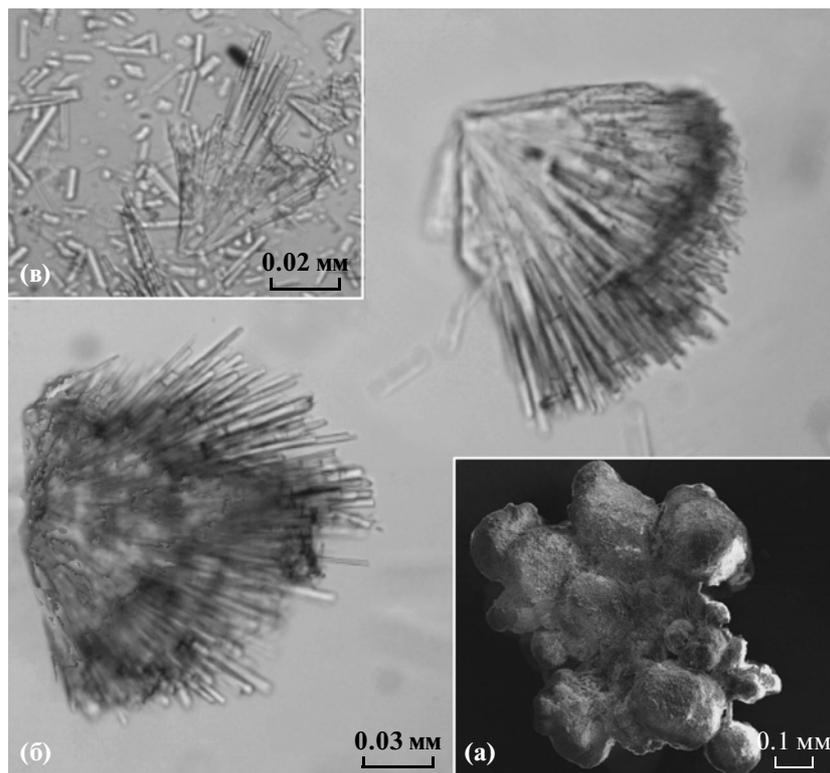


Рис. 2. Строение арагонитовых корок, покрывающих дно в районе станции LV62-10.

(а) – фрагмент арагонитовой корки, состоящей из сросшихся арагонитовых кристаллов (снимок с электронного микроскопа); (б, в) – обломки шарообразных арагонитовых стяжений с хорошо выраженными игольчатыми кристаллами радиально-лучистой ориентации (световая микроскопия, иммерсионный препарат в проходящем свете).

расту корки, бронирующие осадки в местах фокусированной разгрузки газов (метана) или же фрагменты небольших по высоте “курильщиков”. Микроскопические исследования и данные рентгеноструктурного анализа показали, что корки состоят из чистого арагонита, показывающего характерные для этого минерала базальные отражения. Арагонит представлен удлиненными игольчатыми кристаллами, собранными в лучистые шаровидные агрегаты (рис. 2б, 2в).

Последующее опробование склонов данного поднятия вблизи его вершины (рис. 1д) показало преимущественное распространение отложений без явных признаков влияния газовых эманацій (станции LV62-12, LV62-15): колонки представлены типичными для данной части Охотского моря умеренно-уплотненными алевритово-пелитовыми осадками с редкой примесью гравия и гальки ледового разноса. В колонке LV62-15 на горизонте 187–193 см были обнаружены обломки (до 2.5 см) белого цвета, весьма схожие с корками ст. LV62-10 и представленные лучистыми агрегатами арагонита. Скорее всего, эти обломки являются эдафогенными, т.е. они были снесены с расположенных вблизи выходов арагонитовых корок на поверхности морского дна.

Необычные по составу осадки были подняты на ст. LV62-14, расположенной вблизи вершины поднятия (рис. 1д). Они представлены серыми, очень плотными (с трудом резались ножом) терригенными алеврито-пелитами с большой примесью грубозернистого песчано-гравийного материала ледового разноса. Вскрытая мощность плотных осадков плейстоценового возраста составляет 33 см [37]. На их поверхности несогласно залегает тонкий (около 1 см) слой мягких, водонасыщенных терригенно-диатомовых осадков голоценового возраста. В толще плотных осадков обнаружены небольшие (размером до 2–5 см) твердые карбонатные конкреции. На поверхности конкреций (а также внутри них) заметны редкие удлиненные червеобразные включения желтовато-коричневого цвета диаметром около 0.1–0.5 мм, представленные агрегатами лучистых кристаллов барита. По данным рентгеновской дифрактометрии конкреции состоят преимущественно из низкомагнезиального кальцита ($d_{104} = 2.993\text{--}2.998\text{Å}$), что соответствует 12.0–14.7 мол. % MgCO_3 . В виде примеси присутствует терригенный материал вмещающих осадков (кварц, плагиоклаз).

Здесь же в виде единичных зерен встречаются веретеновидные карбонатные конкреции диамет-

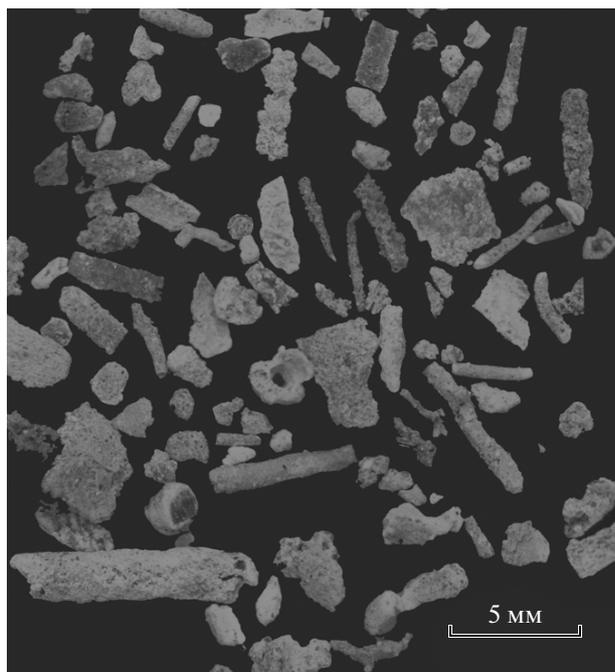


Рис. 3. Морфологические виды аутигенных баритов в осадках колонки LV62-14 (снимок под бинокулярным микроскопом).

ром около 3–5 мм, цементирующие вмещающий осадок, в которых хорошо просматривается пустой центральный канал, заполненный чистыми концентрически-зональными агрегатами игольчатых кристаллов арагонита.

Карбонатные конкреции были обнаружены и на эродированной поверхности плотных осадков. Вероятно, они были вымыты придонными течениями из подстилающих горизонтов. На поверхности некоторых из этих конкреций заметны мелкие (около 1–2 мм) овальные включения белого цвета, представленные шаровидными агрегатами игольчатых кристаллов арагонита.

Кроме аутигенных карбонатов в толще плотных осадков были обнаружены многочисленные баритовые стяжения, а также пирит, которые встречаются на всех горизонтах. Большое количество пирита свидетельствует о высокой восстановительной геохимической обстановке (включая приповерхностный горизонт) в отложениях станции LV62-14. Бариты отличаются большим разнообразием морфологических форм (рис. 3). Среди них преобладают удлиненные, часто изогнутые образования желтого и светло-коричневого цвета длиной от нескольких миллиметров до 1–2 см и диаметром 0.2–3 мм. Судя по морфологии, они представляют собой псевдоморфозы по ходам донных роющих организмов. Как правило, пустоты центральных каналов псевдоморфоз представляют собой ажурную конструкцию (рис. 4г), состоящую из многочисленных шарообразных агрегатов баритовых кристаллов, часто про-

растающих друг в друга (рис. 4в–4е). Морфология баритовых кристаллов весьма разнообразна: от столбчато-игольчатых с хорошо выраженной гексагональной формой концевых граней (рис. 4в–4е), до удлиненно-пластинчатых агрегатов (рис. 4ж). Концевые грани пластинчатых кристаллов имеют сложную форму (рис. 4в). Они как бы расщеплены благодаря нарастанию новых микрокристаллов барита. На торцевом сколе таких кристаллов хорошо заметна гексагональная форма индивидуальных микрокристаллов, составляющих в конечном итоге пластинчатый монокристалл (рис. 4е). По данным микрохимических анализов (EDAX-спектры) содержание BaO в кристаллах барита различного морфологического облика составляет от 51 до 74.5 мас. %. В качестве примеси отмечается SrO в количестве 2.3–6.2 мас. %. Отдельные морфологические виды (например, пластинчатые кристаллы розетковидных агрегатов) (рис. 4а, 4б) не содержат примеси SrO.

Реже встречаются плоские, корковидные образования и агрегаты веретеновидных и шаровидных стяжений барита. В центре веретеновидных стяжений просматривается удлиненное образование, аналогичное вышеописанному. Внешняя их часть инкрустирована многочисленными розетковидными агрегатами (друзами) пластинчатых кристаллов барита, которые цементируют терригенные частицы вмещающих осадков (рис. 4а, 4б). Аналогичные по морфологии агрегаты баритовых кристаллов встречаются и в комковатых стяжениях серого цвета.

В единичных зернах обнаружены карбонатно-баритовые образования сложного строения (рис. 5а), центральная часть которых состоит из многочисленных чечевицеобразных зерен магнезиальных кальцитов размером до 30–40 мкм в терригенной матрице. По результатам электронно-микроскопических исследований (EDAX-спектры) содержание MgO в пластинчато-клиновидных кристаллах в этих зернах составляет 1.3–2.7 мас. %. На их поверхность нарастает щетка многочисленных игольчатых кристаллов барита длиной до 60 мкм. На отдельных участках кристаллы барита расщеплены на тончайшие иглы размером менее 1 мкм.

В виде единичных зерен были найдены необычные по морфологии и составу аутигенные образования. Они представляют собой агрегаты овальных копролитоподобных скоплений, заполненных пластинчатыми кристаллами барита (рис. 5б–5г). Другой тип — это фоссилезированные растительные остатки (под микроскопом хорошо заметна сотовая клеточная структура), покрытые биоморфными овальными агрегатами бело-желтого цвета размером до 50–70 мкм (рис. 5д, 5е). Под сканирующим электронным микроскопом заметно, что эти образования, предположительно представляющие собой копролиты (?), состоят из многочисленных хло-

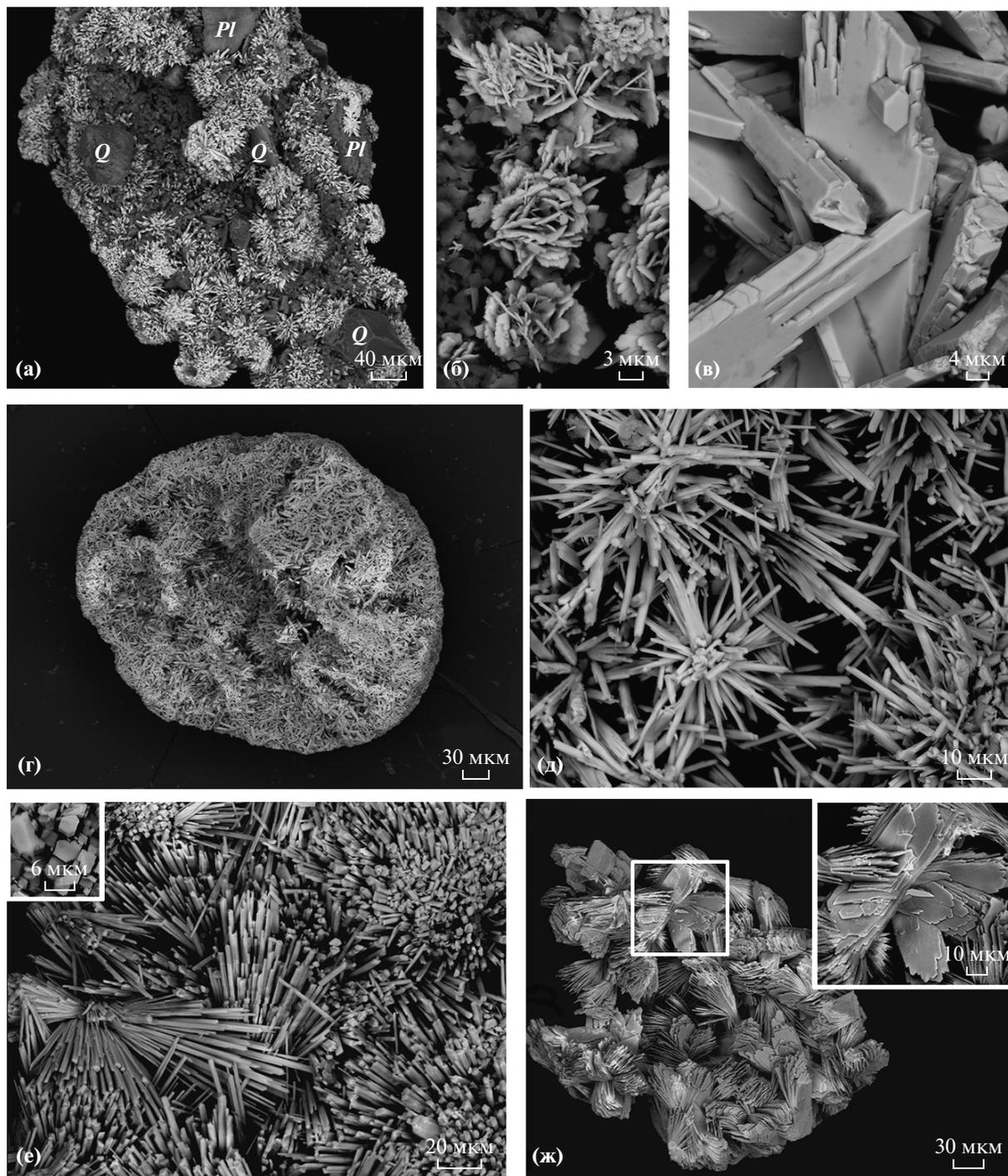


Рис. 4. Морфологические виды агрегатов кристаллов барита в осадках колонки LV62-14 (электронно-микроскопические снимки).

(а, б) – фрагмент веретенообразного баритового стяжения, инкрустированного с внешней стороны многочисленными розетковидными пластинчатыми кристаллами барита (б); серая масса – включения терригенных частиц: *Q* – кварца, *Pl* – плагиоклаза; (в) – взаимное прорастание столбчатых и пластинчатых кристаллов барита внутри баритовых псевдоморфоз по ходам донных роющих организмов; (г) – заполнение порового пространства внутренних частей баритовых псевдоморфоз по ходам донных роющих организмов многочисленными шаровидными агрегатами игольчато-столбчатых кристаллов барита (поперечный скол); (д, е) – то же, увеличенные фрагменты: на врезке – торцевые части баритовых кристаллов с хорошо выраженным гексагональным поперечным сечением; (ж) – агрегаты пластинчатых кристаллов барита: на врезке – увеличенный фрагмент.

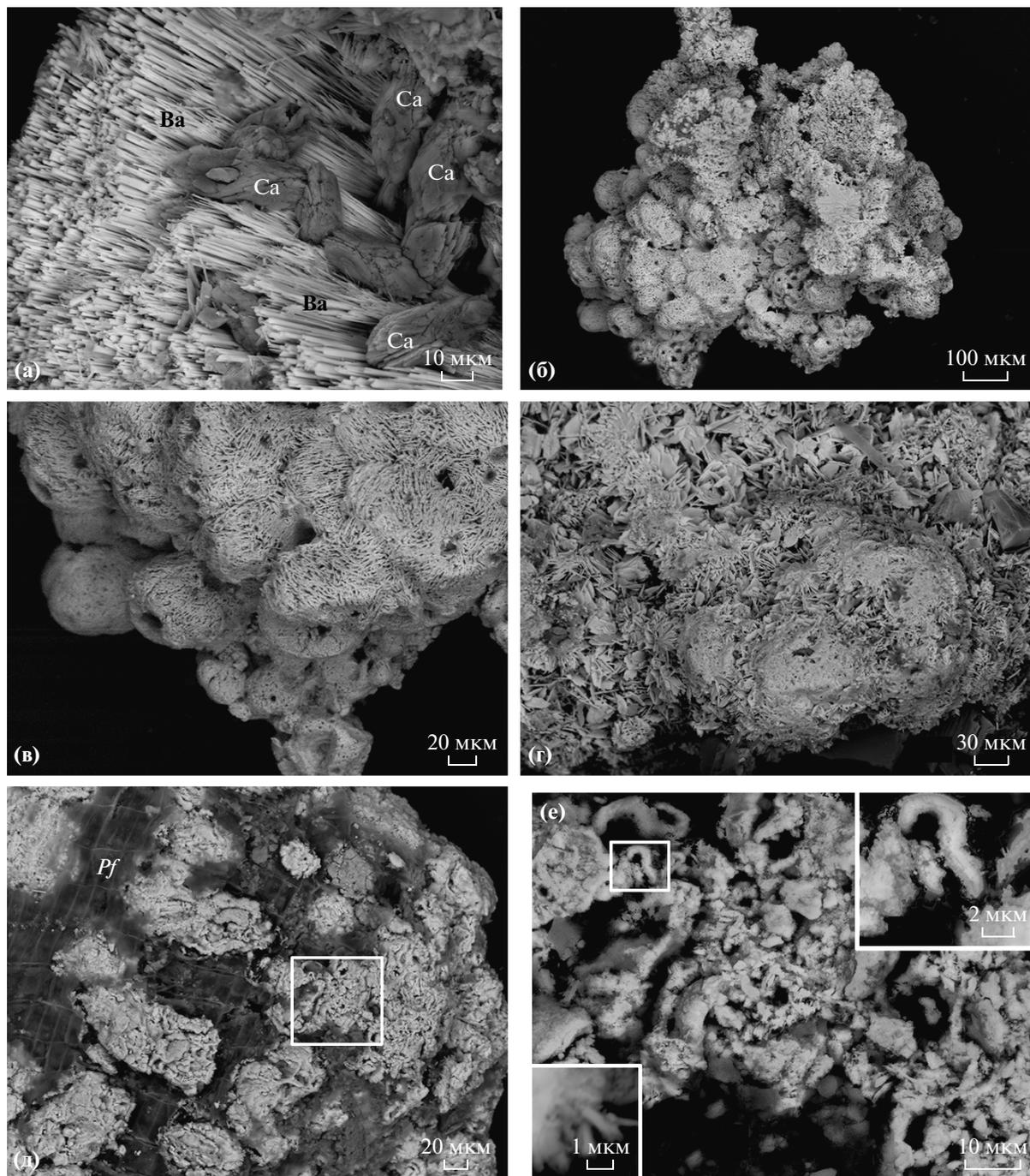


Рис. 5. Сложные морфологические виды карбонатно-баритовых и баритовых образований в осадках колонки LV62-14 (электронно-микроскопические снимки).

(а) — комплексное карбонатно-баритовое образование: Са — чечевицеобразные зерна пластинчатых кристаллов магниевых кальцитов, Ва — игольчатые и тонкопластинчатые кристаллы барита; (б, в, г) — биоморфно-копролитовая структура баритовых псевдоморфоз: (б) — общий вид зерна; (в, г) — увеличенные фрагменты; (д, е) — скопления баритовых микрокристаллитов биоморфной структуры на поверхности фоссилизированного растительного детрита (*Pf*): копролитоподобные обособления состоят из детритных обломков, которые сцементированы войлоковидными скоплениями микрокристаллов барита (е, нижняя врезка), собранных в виде деформированных червеобразных агрегатов (е).

псевидных агрегатов пластинчатых микрокристаллитов барита размером менее 1 мкм (рис. 5е, нижняя врезка). Часто они собраны в беспорядочно ориентированные удлиненные скопления червеобразной формы (рис. 5е). По результатам электронно-микроскопических исследований (EDAX-спектры) все без исключения участки показали присутствие BaO в количестве 58–67 (в среднем – 63) мас. % и SrO до 1 мас. %. Первичная природа этих образований до конца не ясна, не исключено, что это микробные протобариты (?).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Проведенные исследования показали, что на участке проявления мощной газовой аномалии в пределах западного склона Курильской котловины развита карбонатно-баритовая минерализация. Моминеральные арагонитовые корки формировались на поверхности морского дна (или в подповерхностных горизонтах осадков) в зоне фокусированного выхода газовых потоков. Считается, что высокая концентрация сульфат-иона морской воды благоприятствует формированию арагонитов, а в толще осадков идет процесс образования низкомагнезиальных кальцитов [13]. Изотопные данные изученных карбонатных образований ($\delta^{13}\text{C} = -38.8 \dots -53.4\text{‰ PDB}$, $\delta^{18}\text{O} = 4.6 \dots 5.6\text{‰ PDB}$) вписываются в пределы значений, свойственных карбонатам холодных газово-флюидных эманаций других районов Мирового океана. Таким образом, это свидетельствует о том, что карбонаты образовались преимущественно в результате анаэробного микробного окисления метана, поступающего в составе флюидных потоков [7, 9, 10, 24, 27, 29, 30, 34, 39].

Следует отметить, что изотопный состав кислорода в изученных карбонатах отличается несколько повышенными значениями (до 5.6‰ PDB) по сравнению с большинством карбонатов из районов распространения метановых сипов Охотского моря. Однако эти значения сопоставимы с рядом образцов арагонитов и низкомагнезиальных кальцитов из района развития баритовой минерализации во впадине Дерюгина (Баритовые холмы) (рис. 6). Расчет значений $\delta^{18}\text{O}$ флюидов [27], из которых формировались изученные карбонаты (станции LV62-10 и LV62-14), показывает неравновесные значения с морской водой. Таким образом, можно предположить, 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 [19]. Определенным 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). Также отмечается относительно повышенное содержание тяжелых гомологов метана ($\text{C}_1/\text{C}_2 + \text{C}_3 = 9-119$), что свидетельствует о биогенном источнике углерода метана и, возможно, термогенной природе более тяжелых его гомологов [32, 46]. Однако не исключено, что при формировании арагонитовых корок возможна взаимосвязь с процессом дестабилизации газогидратов на морском дне или в приповерхностных горизонтах осадков [24]. Более конкретно говорить об их происхождении и об источнике углерода можно будет после проведения дополнительных экспедиционных исследований и получения данных об изотопном составе водорода углеводородных газов поровых вод.

Известно, что формирование баритов в морских бассейнах происходит в результате двух процессов [20, 41–43, 45 и др.]. Первый процесс обусловлен фокусированным выходом барий-содержащих флюидов непосредственно на морское дно, где в результате реакции бария с сульфат-ионами морской воды формируются ажурные баритовые постройки, сложенные преимущественно баритом с характерной морфологией кристаллов. Так, во впадине Дерюгина в пределах Баритовых холмов были обнаружены многочисленные баритовые постройки высотой от 1 до 20 м и шириной от нескольких до первых десятков метров, значительное количество которых было выявлено подводной видеосъемкой OFOS и сонаром бокового обзора [6, 17, 18, 25]. Близкие по структуре и составу баритовые постройки обнаружены также во впадинах Калифорнийского бордерленда [41]. В нашем случае на склоне Курильской котловины подобные баритовые постройки, как и характерные для них морфологические виды баритовых кристаллов в окружающих осадках, пока не были выявлены.

Второй процесс связан с диффузионным просачиванием флюидов через толщу осадков, в результате чего происходит диагенетическое связывание бария в зоне сульфатредукции остаточным сульфатом поровых вод, обогащенным тяжелым изотопом серы [6, 20, 25, 33, 42 и др.]. В таких условиях в толще осадков формируется большое разнообразие морфологических видов аутигенных баритов: трубчатых тел разного диаметра и размера (псевдоморфозы по ходам донных роющих организмов), микроконкреций и массивных корок [5, 6, 8, 16–18, 25]. Как отмечалось выше, подобные образования были обнаружены в большом количестве в колонке LV62-14 (рис. 3).

Полученные данные дают основание полагать, что на изученном склоне Курильской котловины обнаружен новый очаг газово-флюидных эманаций, в составе которого, кроме газообразных углеводородов, присутствует растворенный барий. К сожалению, в рейсе не удалось определить кон-

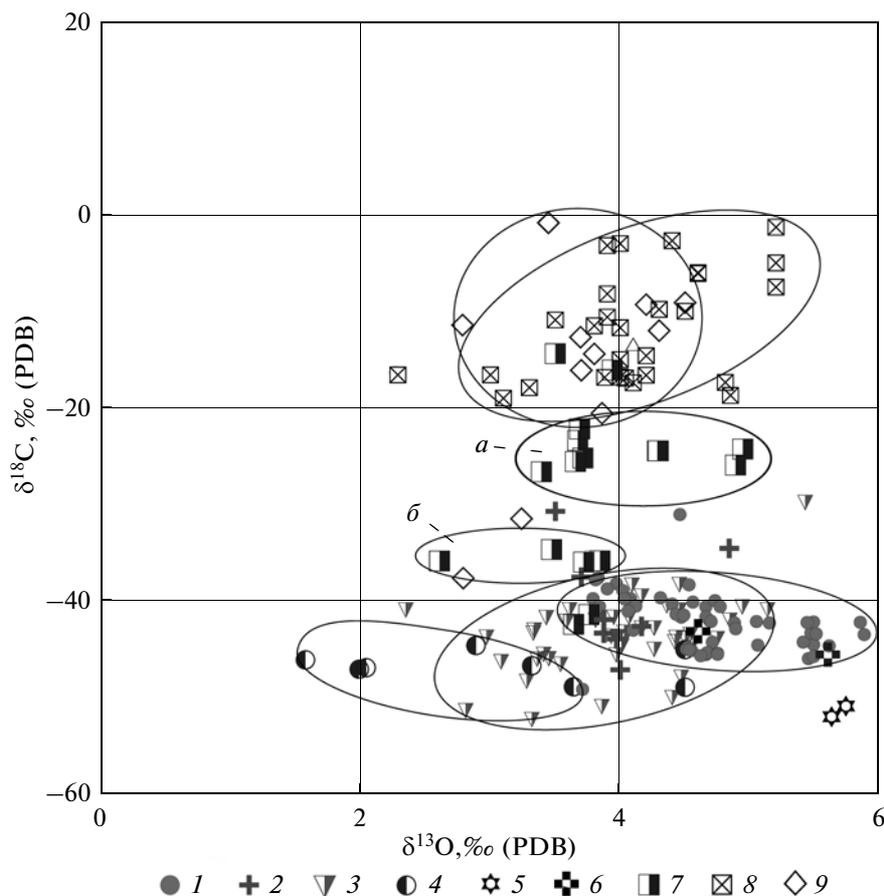


Рис. 6. Изотопный состав карбонатных образований.

1–7 – метан-связанные карбонатные конкреции: магнезиальные кальциты (1) и арагониты (2) из осадков впадины Дерюгина (район Баритовых холмов); магнезиальные кальциты из осадков северо-восточного (3) и юго-восточного (4) склонов о. Сахалин; магнезиальные кальциты (5) и арагониты (6) из осадков западного склона Курильской котловины; 7 – магнезиальные кальциты из осадков Татарского пролива (Японское море), образованные за счет термогенного (а) и смешанного биогенно-термогенного (б) источников углерода; 8–9 – диагенетические (не метан-связанные) карбонатные конкреции из осадков Охотского моря: 8 – манганокальциты, 9 – кальциты.

центрации углеводородных газов непосредственно в зоне проявления мощного газового факела (рис. 1б). На станциях, расположенных по периферии факела, концентрации газов в водной толще и в поровых водах осадков низкие, хотя их аномалии в придонном слое проявлены отчетливо [37].

Если принять за основу геохимическую модель формирования данного типа минерализации [11], согласно которой различные типы карбонатов и баритов зависят от скорости поднимающегося флюидного потока и количественных соотношений его основных компонентов – метана и растворенного бария, то на изученном участке имела место низкая скорость подъема барий-содержащего флюидного потока (менее 20 см/год). В результате происходило дискретное отложение баритов в толще осадков в виде единичных кристаллов и их агрегатов с изотопными метками диагенетически связанной серы [5, 6, 8, 11, 25]. При скорости флюидного потока более 100 см/год в близповерхност-

ных горизонтах осадков или непосредственно на поверхности морского дна должны формироваться массивные карбонатные или баритовые корки.

В нашем случае подобный сценарий мог реализоваться только при образовании арагонитовых корок, так как в настоящее время мы наблюдаем мощный поток углеводородных газов в виде акустической аномалии (типа газовый факел). Вероятно, процессы формирования баритовой и карбонатной минерализации были разорваны во времени. С более ранним этапом связано поступление флюидов, обогащенных растворенным барием. Косвенным подтверждением этому являются особенности отложений колонки LV62-14, возраст которой оценивается как поздний-средний плейстоцен [37]. Кроме того, в составе карбонатных конкреций отмечаются включения баритов, аналогичных по морфологии баритам вмещающих осадков, что свидетельствует о более поздней стадии формирования карбонатной фазы.

Баритовая минерализация на участках проявления холодных метановых сипов встречается относительно редко. Отсюда возникает вопрос: какова природа барий-содержащих флюидов, поступающих в верхние горизонты осадочной толщи и на поверхность морского дна? Согласно имеющимся представлениям [41–43], первоначальным источником бария являются “биобариты” кремнистого планктона [21, 33]. Они могут быть источником подвижного бария, накапливающегося в осадочной толще [20, 43, 45]. Кроме того, барий содержится в ряде минералов горных пород [2, 4]. Одним из основных механизмов, генерирующих подобные флюиды в осадочной толще, являются постседиментационные катагенетические изменения, в том числе глинистых минералов (сметит-иллитовые преобразования) в бассейнах погружения [19]. Эти процессы способствуют мобилизации растворенного бария и его транспортировке в верхние слои осадочной толщи и на поверхность морского дна вдоль зон разломов. Так, данные по составу поровых вод (изотопный состав кислорода и водорода, расчет Na-Li и Mg-Li геотермометров) осадков из Баритовых холмов во впадине Дерюгина [12] показали, что одним из основных механизмов, генерирующих подобные флюиды, были постседиментационные изменения глинистых минералов (сметит-иллитовые преобразования) в бассейнах погружения, т.е. очаг генерации флюидов был глубинным. По нашему мнению, подобное заключение не противоречит результатам наших исследований, а именно наличию признаков относительного утяжеления изотопного состава кислорода карбонатных образований и повышенному содержанию тяжелых гомологов метана в составе поровых флюидов осадков.

Таким образом, полученные данные показывают, что происхождение карбонатно-баритовой минерализации на западном склоне Курильской котловины Охотского моря связано с миграцией углеводородных (преимущественно метановых) и барий-содержащих холодных газово-флюидных потоков, источниками которых являются не только близповерхностные резервуары, но и более глубокие источники.

Обработка и интерпретация батиметрических данных была выполнена Б.В. Барановым при финансовой поддержке гранта РФФИ № 14-50-00095.

Работа выполнена при финансовой поддержке российско-японско-корейского проекта SSGH (Sakhalin Slope Gas Hydrates) и ФЦП “Мировой океан”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Астахова Н.В., Липкина М.И., Мельниченко Ю.И. Гидротермальная баритовая минерализация во впадине Дерюгина Охотского моря // Докл. АН СССР. 1987. Т. 295. С. 212–215.
2. Афонина Г.Г., Макагон В.М., Шмакин Б.М. Барий- и рубидий-содержащие калиевые полевые шпаты. Новосибирск: Наука, 1978. 110 с.
3. Гинсбург Г.Д., Соловьев В.А. Субмаринные газовые гидраты. СПб.: ВНИИОкеангеология, 1994. 200 с.
4. Глебов М.П., Новиков В.М., Шмакин Б.М. Стронций и барий в плагиоклазах мусковитовых пегматитов Восточной Сибири // Стронций и барий в эндогенных образованиях. М.: Наука, 1973. С. 142–151.
5. Деркачев А.Н., Борман Г., Грайнерт Й., Можеровский А.В. Аутигенная карбонатная и баритовая минерализация в осадках впадины Дерюгина (Охотское море) // Литол. и полезн. ископаемые. 2000. № 6. С. 568–585.
6. Деркачев А.Н., Николаева Н.А. Особенности аутигенного минералогенеза в осадках Охотского моря // Дальневосточные моря России / Гл. редактор Акуличев В.А. Кн. 3. Геологические и геофизические исследования. М.: Наука, 2007. С. 223–239.
7. Леин А.Ю., Иванов М.В. Биогеохимический цикл метана в океане. М.: Наука, 2009. 575 с.
8. 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.
9. Aharon P., Fu B. Microbial sulfate reduction rates and sulfur and oxygen isotope fractionations at oil and gas seeps in deepwater Gulf of Mexico // Geochim. et Cosmochim. Acta. 2000. V. 64. № 2. P. 233–246.
10. Aloisi G., Pierre C., Rouchy J. et al. 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.
11. Aloisi G., Wallmann K., Bollwerk S.M. et al. The effect of dissolved barium on biogeochemical processes at cold seeps // Geochim. et Cosmochim. Acta. 2004. V. 68. № 8. P. 1735–1748.
12. Bollwerk S. Rezentе submarine Barytbildung im Derugin Becken (Ochotskisches Meer): geochemische Prozesse an activen Fluidaustrittsstellen. Kiel: GEOMAR, 2002. 130 p.
13. Burton E.A. Controls on marine carbonate cement mineralogy: review and reassessment // Chemical Geology. 1993. V. 105. P. 163–179.
14. Canet C., Anadon P., Alfonso P. et al. Gas-seep related carbonate and barite authigenic mineralization in the northern Gulf of California // Marine and Petroleum Geology. 2013. V. 43. P. 147–165.
15. Castellini D.G., Dickens G., 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.
16. Cruise Report: KOMEX V and VI. R/V “Prof. Gagarinsky”, Cruise 26, H/V “Marshal Gelovany”, Cruise 1. GEOMAR Report 88. Kiel, 2000. 296 p.
17. Cruise Report: KOMEX. R/V “Akademik M.A. Lavrentyev”, Cruise 29, Leg 1 and Leg 2. GEOMAR Report 110. Kiel, 2003. 190 p.
18. Cruise Report: KOMEX. R/V “Sonne”, Cruise 178. GEOMAR Report. Kiel, 2004. 125 p.

19. *Dahlmann A., 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. P. 377–391.
20. *Dia A.N., Aquiliana L., Bouleque J. et al.* Origin of fluid and related barite deposits at vent sites along the Peru convergent margin // *Geology.* 1993. V. 21. P. 1099–1102.
21. *Dymond J., Suess E., Lyle M.* Barium in deep-sea sediment: a geochemical proxy for paleoproductivity // *Paleoceanography.* 1992. V. 7. № 2. P. 163–181.
22. *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.
23. *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-Marine Lett.* 1994. V. 14. P. 81–87.
24. *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. Geophysical Monograph.* Washington: American Geophysical Union, 2001. V. 124. P. 99–113.
25. *Greinert J., Bollwerk S., 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. Lett.* 2002. V. 203. № 1. P. 165–180.
26. *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. 13–319.
27. *Han X., Suess E., Sahling H., Wallmann K.* Fluid venting activity on the Costa Rica margin: new results from authigenic carbonates // *International Journal of Earth Science.* 2004. V. 93. P. 596–611.
28. *Hein J.R., Normark W.R., McIntyre B.R. et al.* Methanogenic calcite, ¹³C-depleted bivalve shells and gas hydrate from a mud volcano offshore southern California // *Geol. Soc. of Amer.* 2006. V. 34. P. 108–112.
29. *Judd A., Hovland M.* Seabed flow: The Impact of Geology, Biology and the Marine environment. Cambridge: Cambridge University Press, 2007. 475 p.
30. *Mansour A.S., Sassen R.* Mineralogical and stable isotope characterization of authigenic carbonate from a hydrocarbon seep site, Gulf of Mexico slope: Possible relation to crude oil degradation // *Marine Geology.* 2011. V. 281. P. 59–69.
31. *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. I.* 2008. V. 55. P. 801–811.
32. *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 // *Organic Geochemistry.* 2005. V. 36. P. 681–702.
33. *Mizutani Y., Rafter T.A.* Isotopic behaviour of sulfate oxygen in the bacterial reduction of sulfate // *Geochem. J.* 1973. V. 6. P. 183–191.
34. *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. II.* 2007. V. 54. P. 1268–1291.
35. *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. № 4. P. 315–319.
36. Operation Report of Sakhalin Slope Gas Hydrate Project 2011, R/V Akademik M. A. Lavrentyev, Cruise 56 // Eds. Shoji H. et al. Kitami Institute of Technology, Kitami, Japan, 2012. 139 p.
37. Operation Report of Sakhalin Slope Gas Hydrate Project II, 2013, R/V Akademik M.A. Lavrentyev, Cruise 62. Kitami Institute of Technology, Kitami, Japan, 2014. 111 p.
38. *Pierre C., Fouquet Y.* Authigenic carbonates from methane seeps of the Congo deep-sea fan // *Geo-Mar. Lett.* 2007. V. 27. P. 249–257.
39. *Roberts H.* Fluid and Gas Expulsion on the Northern Gulf of Mexico Continental Slope: Mud-Prone to Mineral-Prone Responses // *Natural Gas Hydrates: Occurrence, Distribution and Detection. Geophysical Monograph.* Washington: American Geophysical Union, 2001. V. 124. P. 145–161.
40. *Suess E., Bohrmann G., Von Huene R. et al.* Fluid venting in the eastern Aleutian subduction zone // *J. Geophys. Res.* 1998. V. 103. № B2. P. 2597–2614.
41. *Torres M., McManus J., Huh C.A.* Impact of fluid seepage along the San Clemente fault scarp on geochemical barium cycles on basin-wide scale // *Earth Planet. Sci. Lett.* 2002. V. 203. P. 181–194.
42. *Torres M.E., Bohrmann G., Dube E., Poole G.* Formation of modern and paleozoic stratiform barite at cold methane seeps on continental margins // *Geology.* 2003. V. 31, № 10. P. 897–900.
43. *Torres M.E., Bohrmann G., Suess E.* Authigenic barites and fluxes of barium associated with fluid seeps in the Peru subduction zone // *Earth Planet. Sci. Lett.* 1996. V. 144. P. 469–481.
44. *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) // *Chemical Geology.* 2013. V. 354. P. 42–54.
45. *Von Breyman 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 (Ocean Drilling Program). 1992. P. 651–665.
46. *Whiticar M.J.* Carbon and hydrogen isotope systematics of bacterial formation and oxidation of methane // *Chemical Geology.* 1999. V. 161. P. 291–314.

New Manifestation of the Carbonate-Barite Mineralization around Methane Seeps in the Sea of Okhotsk (the Western Slope of the Kuril Basin)

**A. N. Derkachev, N. A. Nikolaeva, B. V. Baranov, N. N. Barinov, A. V. Mozherovskiy,
H. Minami, A. Hachikubo, H. Shoji**

The first data on new manifestation of the carbonate-barite mineralization found on a site of methane seeps in the Sea of Okhotsk on the western slope of the Kuril Basin are represented. Morphological types of barite, aragonite and low-magnesian calcite are considered in details; results of studying of carbon and oxygen isotope composition of carbonate concretions and crusts are given. It is shown that formation of barite happened inside of sediments, and it is connected with diffusive infiltration of the barium-rich fluids through sedimentary cover. The component and isotope compositions of gases in pore waters are defined; rather increased content of heavy hydrocarbons is marked. The assumption is made that more heavy isotope composition of carbonates is caused by influence of the fluids arriving from the deep horizons of sedimentary cover as a result of dehydration of clay minerals during postsedimental transformations. The data obtained show that the origin of a carbonate-barite mineralization is connected with migration of hydrocarbon (mainly methane) and barium-containing fluids. Not only near-surface reservoirs, but also more deep structures are their sources.