

© Е.Ф.Шнюков¹, Э.В.Сокол², О.А. Козьменко², И.А.Сокол³,
В.Н.Реутский², С.Н.Кох², В.А.Кутний¹, 2012

¹Отделение морской геологии и осадочного рудообразования НАНУ, Киев

²Ин-т геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, Новосибирск

³Ин-т органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, Новосибирск

НАФТИДЫ В ТЕКТОНИЧЕСКОЙ БРЕКЧИИ ЛОМОНОСОВСКОГО ПОДВОДНОГО МАССИВА, ЧЕРНОЕ МОРЕ

При проведении 69-го рейса НИС «Профессор Водяницкий» 02.08.2011 г. драгой на станции 5(2) впервые были подняты крупные глыбы и обломки туфов и конглобрекчий, обогащенные сульфидами с вкраплениями твердых нафтидов. В статье приведены первые результаты минералого-геохимического исследования этих необычных образований.

Введение. Предпосылки формирования углеводородных аккумуляций во впадине Черного моря связывают, в частности, с зонами разуплотнения пород фундамента и чехла и рифогенными карбонатными постройками [7]. В черноморской акватории обнаружено более 3000 площадей распространения подводных метановых факелов (сипов) и многие десятки грязевых вулканов: первые – на шельфе и материковом склоне в северо-западной части моря, вторые – в его глубоководной зоне [13]. К числу площадей, перспективных на обнаружение углеводородов, относится район Ломоносовского подводного массива (ЛПМ) [7].

При проведении 69-го рейса НИС «Профессор Водяницкий» 02.08.2011 г. на станции 5(2) в ходе драгирования в зоне послеюрского тектонического нарушения на поверхность впервые были подняты крупные глыбы тектонических брекчий с пиритовой минерализацией. Координаты станции 5(2): касание дна – 44°23,038'; 33°05,750' (глубина 1545 м); отрыв от дна 44°23,52'; 33°06,23' (глубина 1021 м) (рис. 1). Отдельные участки глыб брекчий содержали обильные линзовидно-слоистые обособления твердых нафтидов и были обогащены пиритом. В данной статье представлены первые результаты изучения вещественного состава этих нафтидов и сульфидной минерализации и дано предварительное заключение о природе обнаруженных углеводородов.

Геологическая ситуация в районе Ломоносовского подводного массива

Ломоносовский подводный массив занимает участок континентального склона длиной 44 км и шириной 6 км; координаты крайней западной точки – 44°35' с.ш. и 32°35' в.д.; крайней восточной точки – 44°24' с.ш. и 33°04' в.д. [12, 15]. Он располагается на продолжении орогенных структур Горного Крыма (Аз. пр. 310°) и в тектоническом плане приурочен к зоне пересечения двух региональных разломов – Западнокрымского и Ломоносовского, отделяющего континентальный склон от глубоководной впадины. Зона пе-

рехода от подножия континентального склона к ложу котловины Черного моря осложнена здесь наличием сейсмического рва (рис. 1). В основании склона выявлена акустическая аномалия, предположительно обусловленная газовыми выделениями. Профиль континентального склона выгнутый, террасированный и определяется сочетанием крутонаклонных (углы от 20-45° до 80°) и субгоризонтальных поверхностей. Четко выраженные перегибы обусловлены развитием здесь серии современных субширотных тектонических нарушений – сбросовых дислокаций, уступов, трещин отрыва. Строение склона ЛПМ дополнительно осложняют субмеридиональные нарушения, по которым вероятно текли палеореки. В частности, с запада обследованный полигон в пределах ЛПМ ограничен каньоном одного из рукавов Палео-Днепра – реки Палео-Каланчак. Глубины дна составляют – 1750-1850 м [12, 15].

Сам ЛПМ преимущественно сложен магматическими породами островужных комплексов. В интервале глубин 1400-1750 м – это габбро, диориты, кварцевые диориты, тоналиты и плагиограниты; на глубинах 700-800 м – эффузивные породы бонинитовой, известково-щелочной и шошонитовой серий. Осадочные породы имеют ограниченную распространенность и преимущественно представлены карбовыми аргиллитами, таврическим флишем, верхнемеловыми карбонатными глинами и мергелями, а также нижнемиоценовыми известняками [15].

На материковом склоне в районе выходов кристаллических пород ЛПМ обнаружены крупные «метановые курильщики». Это трубообразные карбонатные постройки, сформировавшиеся при участии метанотрофных бактерий на выходах метановых сипов [4, 11, 14]. Радиоуглеродные определения возраста нескольких таких построек из северо-западной части Черного

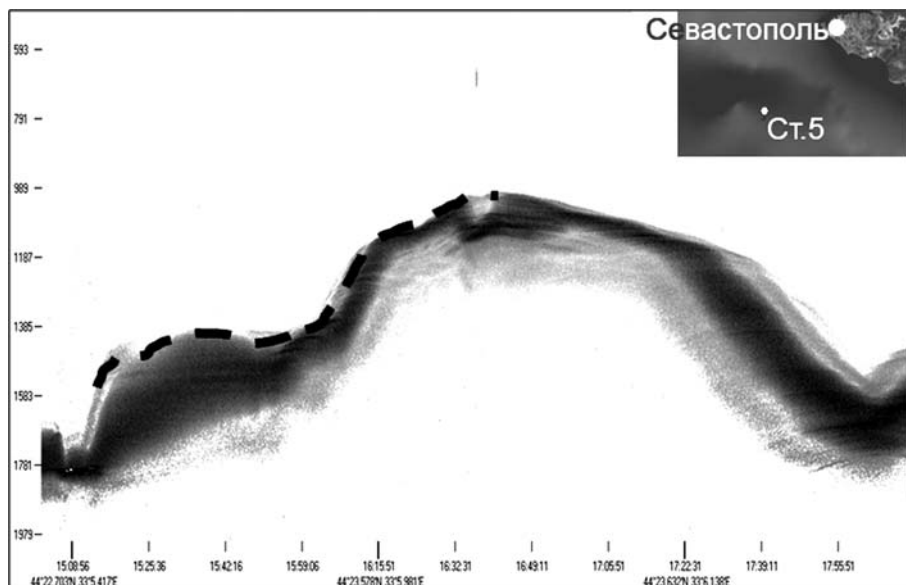


Рис. 1. Профиль материкового склона в районе Ломоносовского подводного массива. В основании склона – тектонический ров, заполненный предположительно аллювиальными отложениями реки Палео-Каланчак [3]. На врезке место расположения станции драгирования 5(2) (69-й рейс НИС «Профессор Водяницкий» 02.08.2011 г.)

моря (локализованных как на склоне, так и на шельфе) позволяют сделать вывод об интенсивной метановой эмиссии через этот участок морского дна в интервале от 10 000 до 3 000 лет. Анатомия и фазовый состав одной из таких построек, а также изотопные характеристики слагающих ее карбонатов были ранее изучены детально [14]. Эта крупная (1.5 м в высоту) постройка формировалась в интервале 9050-7540 ± 180 лет. Слагающий ее арагонит содержит аномально легкий по изотопному составу углерод ($\delta^{13}\text{C}$ от -41.3 до -33.0 ‰). Сосуществующие с ним бактериальные маты также резко обогащены изотопом ^{12}C ($\delta^{13}\text{C}$ около -71 ‰). Таким образом, имеющийся на сегодня комплекс данных свидетельствует о том, что ЛПМ находится в пределах зоны разуплотнения пород морского дна, посредством которой осуществляется активная углеводородная, прежде всего метановая, эмиссия.

Материалы и методы. Непосредственными объектами изучения явилась серия образцов тектонической брекчи, обогащенных пиритом, с вкраплениями твердых нафтидов. Наиболее крупный обломок брекчи (45x22x19 см), поднятый драгой, содержит, в частности, фрагменты песчаников, глинистых сланцев и измененных андезито-базальтов, сцементированных алевролитовым материалом и литокластическими туфами. В статье детально охарактеризованы два образца, наиболее контрастные по вещественным характеристикам присутствующих в них нафтидов. Первый из них (P-69-4) содержит минимум пирита и насыщен обособлениями твердых нафтидов без внешних признаков деградации (рис. 2а). Второй образец P-69-2 наряду с обильной пиритовой минерализацией содержит обособления нафтидов с явными признаками глубоких вторичных изменений (рис. 2 б-д).

Аналитическая информация получена с использованием следующей аппаратуры: бинокулярный микроскоп МБС-10; петрографические микроскопы Olympus Base 51 и Carl Zeiss Axio Lab Pol; рудный микроскоп «POLAM-P-312»; сканирующий электронный микроскоп JSM 638 LA; порошковый рентгеновский дифрактометр Bruker D-8 GADDS; рентгеновский анализатор VRA-20 R («Карл Цейс Йена», Йена); энергодисперсионный РФА-спектрометр на базе источника рентгеновского излучения «ИРИС-3» с полупроводниковым детектором (ЦКП МИИ СО РАН на базе ИГМ СО РАН, Новосибирск).

Микроэлементный состав пород был определен из навесок массой 30 мг методом РФА СИ в центре коллективного пользования синхротронного излучения на базе Института ядерной физики СО РАН (Новосибирск). Прецизионное определение содержаний редких элементов было выполнено в ЦКП МИИ СО РАН (на базе ИГМ СО РАН) методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ICP-MS). Точность определения составляла 5-10%. Детали методики изложены [10]. Микрондовые анализы пиритов получены на микроанализаторе JXA-5 (ИГМР им. Н.П. Семеновко НАН Украины). Определение изотопного состава углерода нафтидов выполнено в ИГМ СО РАН по методике [8]. Навеску (1-2 мг), упакованную в платиновую капсулу, помещали в реактор из кварцевого стекла вместе с очищенной окисью меди. При температуре 950°C в течение 20 минут образец полностью окислялся. CO_2 для анализа очищали от других газов и отбирали в съёмную вакуумную ловушку. Изотопный состав углерода определяли на масс-спектрометре Finnigan MAT Delta в режиме двойного напуска. Правильность из-

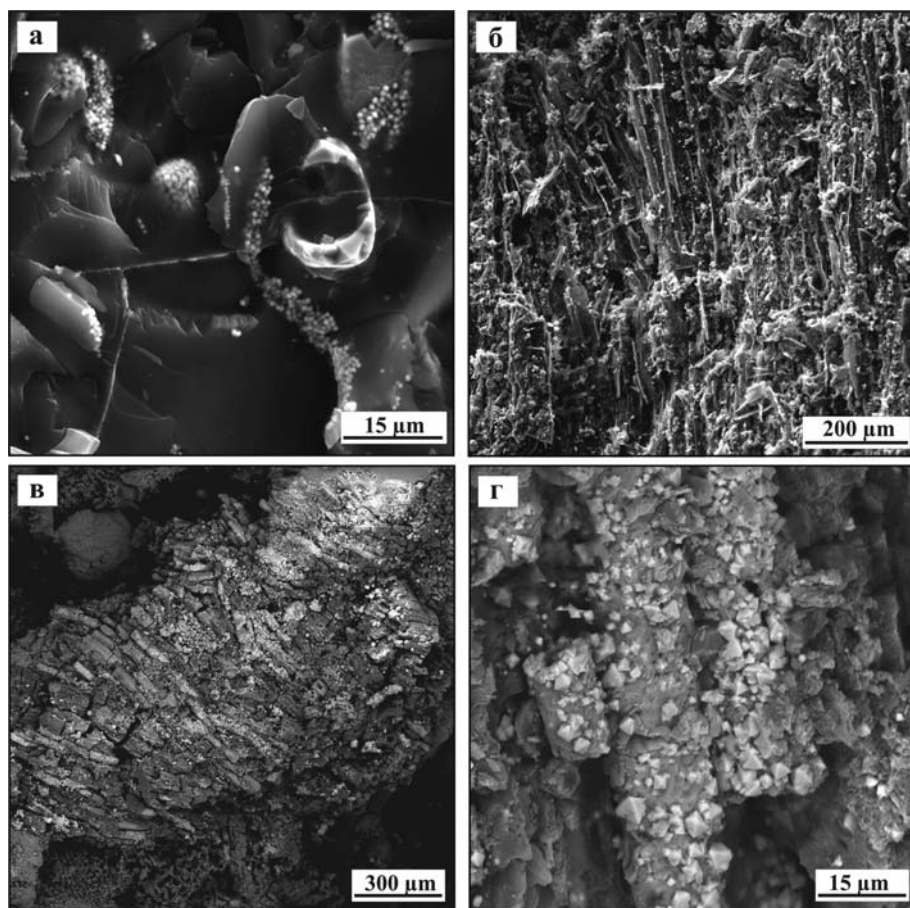


Рис. 2. Облик нафтидов из тектонической брекчии Ломоносовского подводного массива (фото в обратно-рассеянных электронах СЭМ JSM 638 LA)

Нафтиды без визуально различимых признаков биodeградации, обр. P69-4: а – в органической матрице отчетливо видны разрозненные мелкие фрамбонды пирита. Различные стадии деградации вещества нафтидов, обр. P69-2: б – приобретающих отчетливую волокнистую текстуру, в-г – при более глубоких изменениях она дополнительно подчеркивается пиритизацией

мерения величины $\delta^{13}\text{C}$ обеспечивалась использованием международного стандарта USGS-24 (графит, $\delta^{13}\text{C} = -15.9\text{‰}$ PDB). Воспроизводимость данных, включая процедуру пробоподготовки, не хуже 0.1‰ (2σ). Изотопные данные приведены относительно стандарта PDB. Запись хромато-масс спектров осуществлялась на хромато-масс спектрометре Agilent 6890N с колонкой HP-5MS и масс-анализатором Agilent 5973N; ИК-спектры порошковых проб, запрессованных в таблетки KBr, записаны с помощью Фурье ИК-спектрометра Bruker Vector 22 (НИОХ СО РАН, Новосибирск).

Результаты исследований и их обсуждение

Химический и минеральный состав цемента конглобрекчии. Порода, вмещающая обособления твердых нафтидов и пиритовую минерализацию (в среднем 5-8 об.%) плотная, мелкозернистая, темного зеленовато-серого цвета. Рисунок слоистости дополнительно подчеркивает послойное рас-

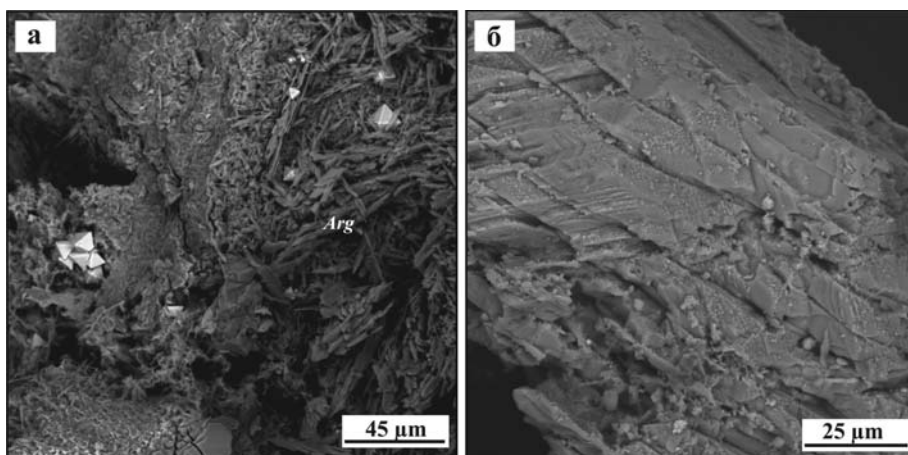


Рис. 3. Облик карбонатов кальция в пиритизированном цементе тектонической брекчии: а – кальцит, б – арагонит. Арагонит сопровождается октаэдрическими микроиндивидами пирита и их закономерными сростками. Снимки в обратно-рассеянных электронах (СЭМ JSM 638 LA), обр. Р69-2

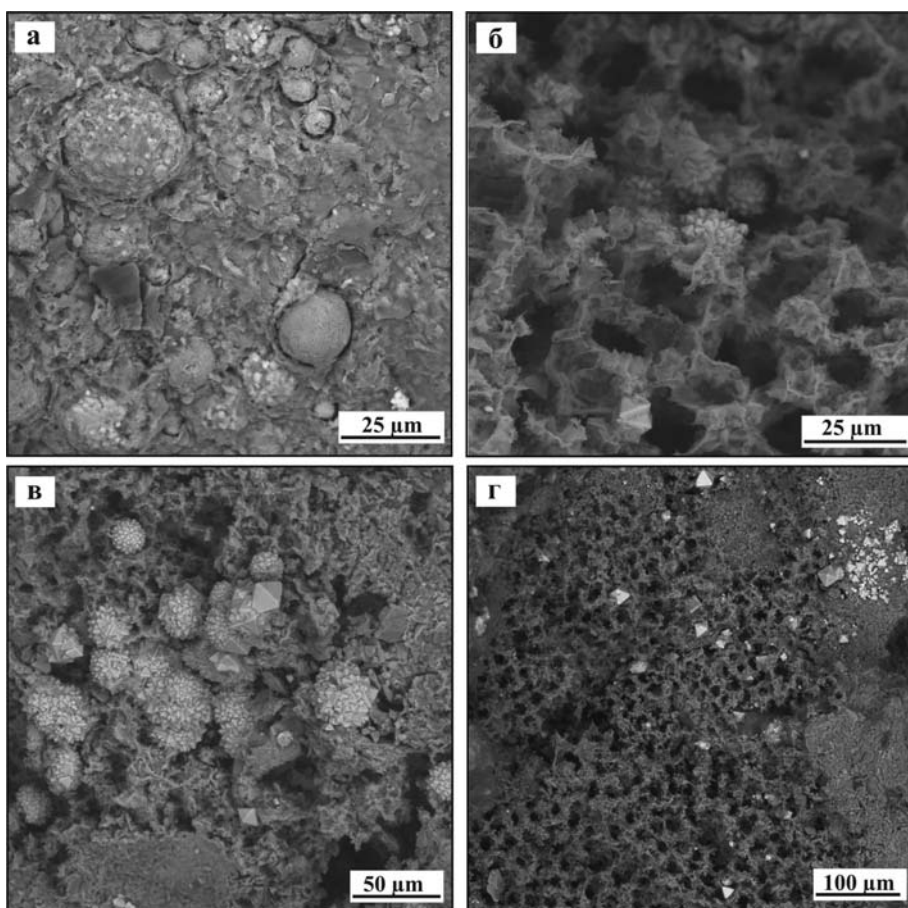


Рис. 4. Пиритовые фрамбоиды (а, б), возникшие на их основе сферолитоподобные поликристаллические агрегаты (в) и индивидуальные октаэдрические кристаллы (г) в каолини-товых «сотах». Фото в обратно-рассеянных электронах (СЭМ JSM 638 LA), обр. Р69-2

пределение многочисленных сегрегаций нафтидов. Преобладает песчаная фракция, преимущественно состоящая из неокатанных и слабоокатанных кварцевых зерен (~ 50 об.%) и небольшого количества измененного плагиоклаза. Цементирующая масса сложена каолинитом, мусковитом и хлоритом (диагностика по данным рентгенофазового анализа и СЭМ). Валовый химический состав образца Р69-2 отвечает глинисто-песчаному осадку (в мас.%): SiO_2 – 63.64; TiO_2 – 0.37; Al_2O_3 – 12.94; Fe_2O_3 – 3.42; FeO – 5.96; MnO – 0.07; MgO – 1.10; CaO – 0.94; Na_2O – 0.89; K_2O – 0.97; P_2O_5 – 0.15; H_2O – 8.56; $\text{CO}_2 < 0.06$; $\text{S}_{\text{сульф.}}$ – 1.42. Его особенностью является заметное обогащение Fe^{+2} и сульфидной серой, обусловленное присутствием пирита. По химическому составу породу следует признать бескарбонатной ($\text{CO}_2 < 0.06$ мас.%). Однако посредством СЭМ в ней удалось обнаружить единичные микросегрегации призматических индивидов CaCO_3 , вероятнее всего, арагонита, и одно зерно кальцита (рис. 3). Микроэлементный состав трех

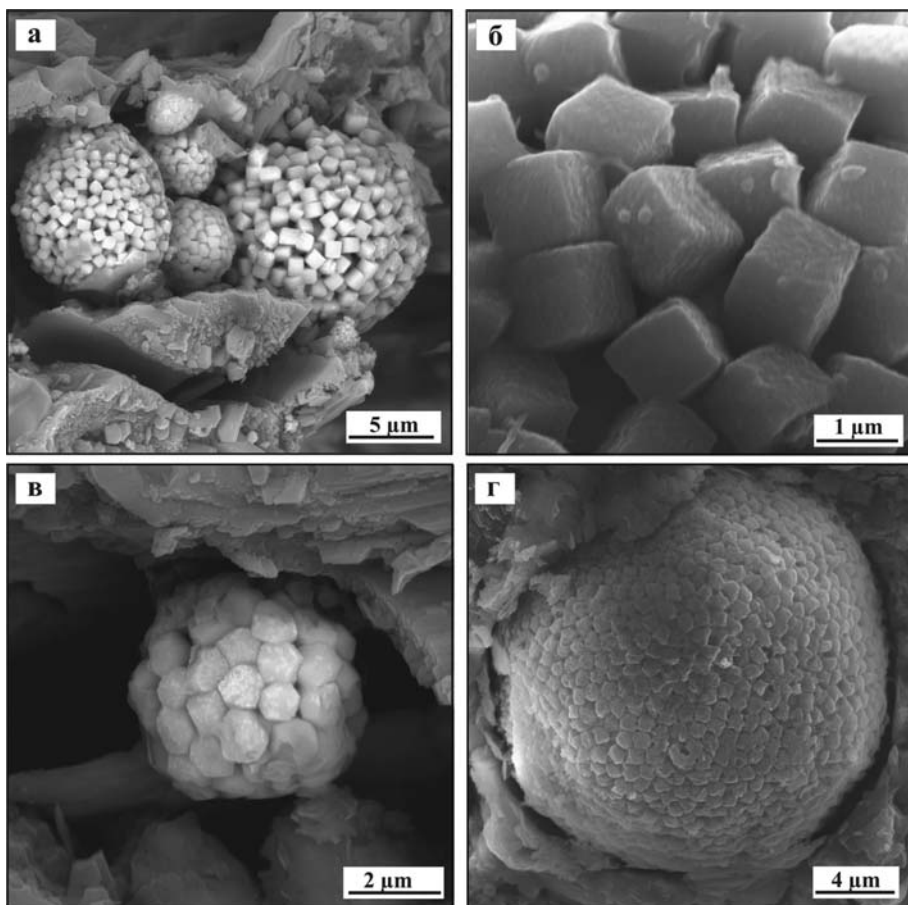


Рис. 5. Облик пиритовых фрамбондов из насыщенных нафтидами фрагментов тектонической брекчии а – мелкие фрамбонды, состоящие из кубических микроиндивидов; б – облик отдельных кубических кристаллитов пирита; в – фрамбонд, состоящий из микроиндивидов пентагонального габитуса – редкий морфологический тип в изученных осадках. Фрамбонд располагается внутри сферической полости каолинитового матрикса; г – фрамбонд, состоящий из микроиндивидов «смазанных» кубических очертаний – наиболее распространенный морфологический тип пирита в изученных образцах

изученных образцов (P-69-1, 2, 4) бедный (в ppm): V – 57-94; Ni – 57-77; Cu – 22-48; Zn – 58-115; Ga – 8-12; Rb – 28-44; Sr – 20-74; Y – 5-10; Zr – 72-130; Nb – 4.4-6.8; Ba – 140-180; As – 34-137; Pb – 14-37; U – 0.9; Th – 2.8. Низкий уровень концентраций всех халькофильных элементов, за исключением As, не позволяет отнести сульфидную минерализацию изученных пород к разряду продуктов гидротермальной деятельности. Концентрации Zr (порядка 100 ppm) обычны для глинисто-песчаных осадочных пород. Содержания прочих редких, рассеянных и редкоземельных элементов вследствие «разбавления» кварцевым материалом существенно ниже уровня их концентраций в постархейских австралийских сланцах (PAAS) [9].

Морфология, состав и особенности онтогенеза пирита. Порода P69-2 изобилует микроскопическими пустотами и сообщающимися порами сложной конфигурации, которые заполняют ажурные агрегаты, напоминающие соты (рис. 4). Стенки сот состоят из слоистых силикатов, преимущественно каолинита (рис. 5в). Внутри них располагаются фрамбонды пирита (диаметром 5-30 мкм), обычно состоящие как из кубических

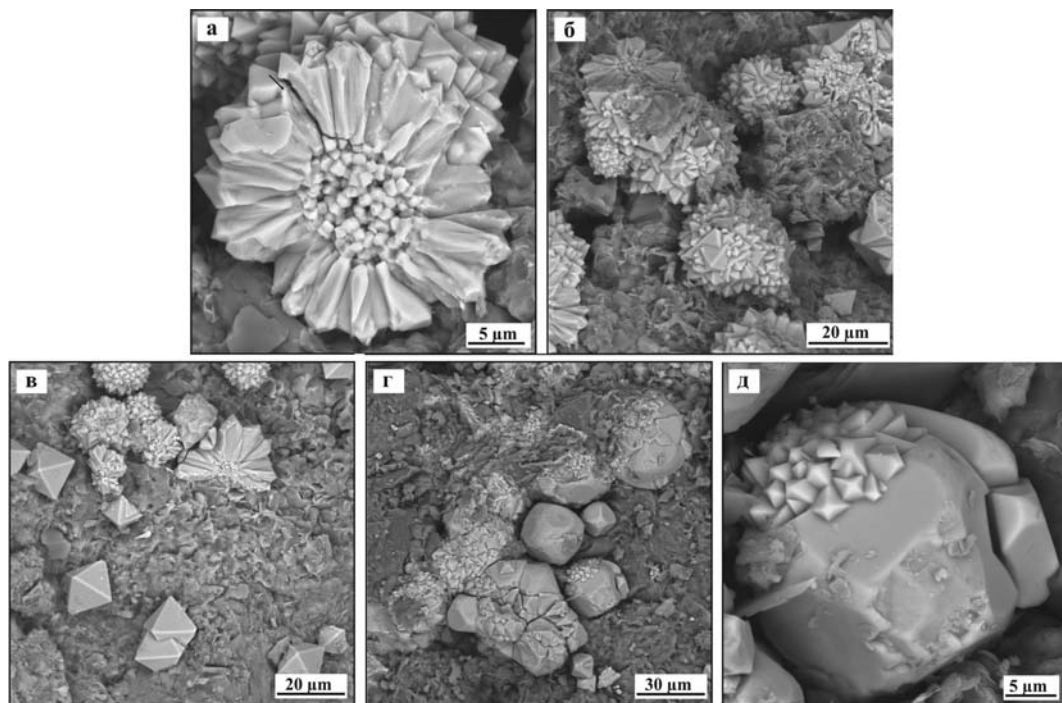


Рис. 6. Последовательность смены форм пирита из насыщенных нафтидами фрагментов тектонической брекчии, обр. P69-2

а – ядро фрамбонального пирита в оболочке из радиально ориентированных октаэдрических кристаллитов. Сечение типичного пиритового «сферолита»; б – многочисленные пиритовые «сферолиты» в каолининовом матриксе; в – совершенные плоскогранные октаэдры пирита, сопровождающие «сферолиты»; г – крупные кристаллы сложной морфологии (присутствуют грани {111}, {110} и {210}) представляют собой наиболее поздние продукты собирательной перекристаллизации и переогранки фрамбонального пирита; д – увеличенный фрагмент фото (г) – обрастание сферолита с образованием внешней поверхности кристалла сложной морфологии (габитусный октаэдр {111} осложненный наличием несовершенных граней {110} и {210})

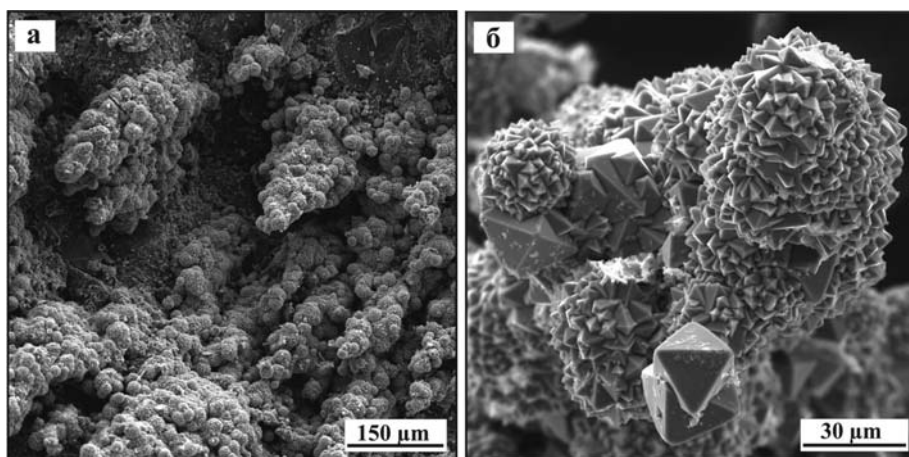


Рис. 7. Миниатюрные пиритовые «сталактиты» из пустот обр. P69-2

Состав пирита из тектонической брекчии Ломоносовского подводного массива, мас. %

№	Fe	S	As	Ni	Co	Cu	Сумма
1	46.27	53.03	0.40	0.01	0.09	0.00	99.80
2	46.51	53.44	0.32	0.04	0.07	0.01	100.39
3	46.43	52.83	0.29	0.02	0.10	0.00	99.67
4	45.90	53.71	0.02	0.03	0.07	0.00	99.73
5	46.37	52.76	0.01	0.02	0.04	0.01	99.21
6	46.04	53.50	0.05	0.01	0.05	0.00	99.65
7	46.42	53.22	0.12	0.00	0.07	0.00	99.83
8	46.07	53.56	0.20	0.02	0.04	0.00	99.90
9	46.85	53.19	0.01	0.04	0.05	0.01	100.15
10	46.24	53.43	0.05	0.03	0.04	0.02	99.81
11	46.14	52.76	1.28	0.00	0.01	0.00	100.20
12	46.87	52.34	0.99	0.01	0.02	0.01	100.24
13	46.30	52.72	1.06	0.00	0.02	0.00	100.10

Примечания: 1-3 – крупные (до 4мм в поперечнике агрегаты) аллотриоморфного облика; 4-6 – мелкозернистые фрамбоидальные агрегаты; 7, 8 – неоднородные концентрически-зональные агрегаты; 9, 10 – массивные зерна 0,3 -0,8 мм в поперечнике; 11-13 – мелкие пиритовые шарики зонального строения. Au – 0.00; Ag ≤ 0.01 мас. %

Кристаллохимические формулы:

- | | |
|---|--|
| 1. $(\text{Fe}_{1,000} \text{Co}_{0,002})_{1,002} \text{S}_{1,998}$ | 8. $(\text{Fe}_{0,991} \text{Co}_{0,001})_{0,992} \text{S}_{2,008}$ |
| 2. $(\text{Fe}_{0,995} \text{Ni}_{0,001})_{0,996} \text{S}_{2,004}$ | 9. $(\text{Fe}_{1,006} \text{Ni}_{0,001} \text{Co}_{0,001})_{1,008} \text{S}_{1,992}$ |
| 3. $(\text{Fe}_{1,004} \text{Co}_{0,002})_{1,006} \text{S}_{1,993}$ | 10. $(\text{Fe}_{0,995} \text{Ni}_{0,001} \text{Co}_{0,001})_{0,997} \text{S}_{2,004}$ |
| 4. $(\text{Fe}_{0,986} \text{Ni}_{0,001} \text{Co}_{0,001})_{0,988} \text{S}_{2,012}$ | 11. $\text{Fe}_{1,002} \text{S}_{1,998}$ |
| 5. $(\text{Fe}_{1,005} \text{Co}_{0,001})_{1,006} \text{S}_{1,994}$ | 12. $\text{Fe}_{1,018} \text{S}_{1,982}$ |
| 6. $(\text{Fe}_{0,991} \text{Co}_{0,001})_{0,992} \text{S}_{2,008}$ | 13. $\text{Fe}_{1,005} \text{S}_{1,995}$ |
| 7. $(\text{Fe}_{1,000} \text{Co}_{0,001})_{1,001} \text{S}_{1,999}$ | |

индивидов (до 1 мкм в ребре), и, реже, из индивидов пентагонального габитуса (рис. 5). Нередко вокруг фрамбоидов сохраняются фрагменты прозрачных оболочек, состоящих из сухого органического вещества. В современных илах подобные капсулы (или чехлы), сопровождающие пиритовые фрамбоиды биогенного происхождения, принято рассматривать как синтезированные прокариотами органические полимеры, окружающие клеточные стенки [1].

В результате растворения и переотложения фрамбоидального пирита «соты» освобождаются от внутреннего наполнения (рис. 4 в-г), а пиритовая вкрапленность распространяется на смежный объем породы (рис. 6). Перекристаллизация фрамбоидов начинается с формирования вокруг них своеобразных сферолитовых кайм (до 40 мкм мощностью), состоящих из октаэдрических субиндивидов (рис. 6 а-б). Процесс перекристаллизации завершается образованием идеальных октаэдров (до 500 мкм), иногда осложненных несовершенными гранями {110} и {210} (рис. 6 в-д). В пустотах образца Р69-2 наряду с фрамбоидами, «сферокристаллами» и плоскогранными октаэдрическими индивидами были обнаружены сложные постройки пирита (рис. 7), являющиеся миниатюрными копиями обнаруженных ранее в Черном море биогенных пиритовых «сталактитов» и полых трубок [5]. Ни фрамбоиды, ни «сталактиты» не несут следов механической деформации, что позволяет сделать вывод об их образовании после уплотнения осадка, т.е. на постдиагенетическом этапе.

Состав пирита (среднее по 13 анализам, в мас. %) (таблица): Fe – 46.34; S – 53.11; As – 0.37; Cu, Ag и Au – не обнаружены, количество Co сопоставимо с пределом его обнаружения (0.05 мас. %), концентрация Ni ниже предела обнаружения (0.04 мас. %). Таким образом, минерал отвечает стехиометрии FeS₂ (таблица) и из числа элементов-примесей достоверно обогащен только мышьяком (до 1.28 мас. %), что задает повышенные концентрации этого элемента в породе в целом.

Характеристика нафтидов. В образцах тектонической брекчии Ломоносовского подводного массива сегрегации нафтидов, внешне напоминающих шунгиты, имеют уплощенно-линзовидную, изометричную и угловатую форму и достигают размера 1х0.5х0.2 см. Материал нафтидов без визуальных признаков биodeградации (обр. Р69-4) однороден, хрупок, обладает смолистым блеском и раковистым изломом, в тонких сколах просвечивает красноватым цветом. Однако при больших увеличениях и в нем удалось обнаружить участки развития фрамбоидального пирита (рис. 2а). Измененные нафтиды (обр. Р69-2) всегда сопровождаются обильной пиритовой минерализацией. Они становятся матовыми, легко крошатся, иногда рассыпаются в порошок и приобретают характерную волокнистую текстуру, которую подчеркивает рисунок распределения пирита (рис. 2б-г). Зачастую такие участки пропитаны лимонитом.

Поскольку количество материала было крайне ограниченным, использовать классические методы анализа керогенов [2] в данном случае не представлялось возможным. Для пробы визуальное «свежего» материала (обр. Р69-4) анализ нафтидов был выполнен с применением комплекса традиционных методов органической химии, используемых в том числе при опреде-

лении состава тяжелых и биодegradированных нефтей, смол и асфальтенов [18, 19] и, лишь отчасти, для керогенов [2]. В нашем случае объектами анализа стали в первую очередь экстракты, тогда как в нефтехимии обычно анализируется нерастворимое в хлороформе органическое вещество осадочной породы. Такой подход позволил детально охарактеризовать состав экстрагируемых фракций нафтидов, но, к сожалению, не дал возможности использовать принятые в нефтяной геохимии генетически информативные диаграммы [2].

Материал нафтидов для анализа отбирался вручную под бинокулярным микроскопом. Валовая проба органического вещества обр. Р69-4 содержит (в мас. %): С – 53.93; S – 6.97; Н – 3.78; N – 0.54. Затем две навески (50 мг и 26 мг) были экстрагированы хлороформом по различным методикам. Оба экстракта обладают интенсивной голубой флюоресценцией под ультрафиолетовым облучением (254 нм). На первом этапе экстрагирование легкорастворимых соединений было выполнено из навески 50 мг в аппарате Сокслета при температуре кипения хлороформа (Т=61.2°C, длительность 30 минут). В экстракт было переведено 3 мг (6 мас. %) вещества из исходной навески в 50 мг.

По данным хромато-масс спектрометрии, в этом экстракте преобладают типичные для тяжелых нефтяных фракций парафиновые углеводороды (52.3 %) с длиной цепи 15-30 атомов С (максимум 22-26 атома С). Прочие соединения присутствуют в подчиненных количествах (рис. 8).

– Ароматические соединения (сумм. >11%): антрацен (1.4 %), фенантрен, а также их метил- и этилзамещенные производные, фенол, бромфенолы и их простые эфиры с терминальными парафиновыми спиртами, нафталин и его алкилзамещенные производные.

– Изопреноидные соединения (сумм. <8%): сквален, алканы (разветвленные, производные нафтеннов, стераны, гопаны).

– Продукты преобразования исходных нормальных парафиновых алканов (сумм. <5%): терминальные карбоновые кислоты и их сложные эфиры низкомолекулярных спиртов, терминальные алкены, спирты и бромзамещенные производные (<2%).

Данные ¹Н ЯМР спектроскопии подтверждают присутствие в этой пробе алифатических и ароматических углеводородов, альдегидов, гетероциклических соединений и следовых количеств карбоновых кислот.

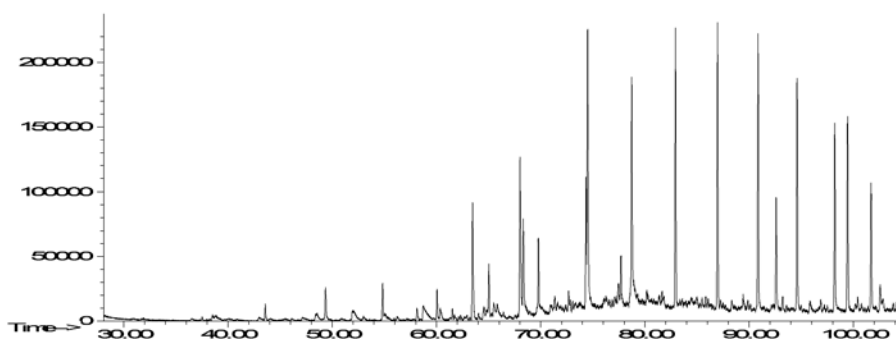


Рис. 8. Хромато-масс спектр алканов C₁₅₊ (максимум 22-26 атомов С), выделенных посредством экстракции в хлороформе из нафтидов тектонической брекчии

На втором этапе из отдельной навески (26 мг) была произведена высокотемпературная микроволновая экстракция хлороформом ($T=140\text{ }^{\circ}\text{C}$, длительность 1 час), что позволило перевести в раствор 6 мг (23% от массы образца), затем проанализировать труднорастворимые органические соединения, и таким образом охарактеризовать компонентный состав легких фракций керогена. Экстракция была выполнена в микроволновом реакторе Anton Paar Monowave 300. В этом экстракте преобладают ароматические соединения ряда бензола, антрацена, нафталина, фенантрена и пирена (в сумме 77.6 % от количества экстрагированных веществ). Помимо них в экстракте идентифицированы алканы, элементарная сера, сквален и полициклические соединения стеранового ряда.

Прямые аналитические определения типов органических соединений в пробе деградированных нафтидов (обр. Р69-2) оказались затруднены ввиду низкого содержания $C_{\text{орг}}$ и высокой гетерогенности материала. Из отобранного вручную органического вещества был снят ИК-спектр (рис. 9). В нем присутствуют полосы поглощения: валентных колебаний C-H связей при sp^3 -гибридных атомах углерода ($2922, 2854\text{ см}^{-1}$), валентных колебаний C-H связей при sp^2 -гибридных ароматических атомах углерода ($3050, 690-900\text{ см}^{-1}$), а также полоса поглощения валентных колебаний C=O связей (1697 см^{-1}), характерных для альдегидов и карбоновых кислот. Интенсивная широкая полоса с максимумом (3420 см^{-1}), характерная для валентных колебаний O-H связей, присутствующих в составе фенолов и карбоновых кислот. Хлороформенный экстракт легко растворимых органических соединений обр. Р69-2 также обладает интенсивной голубой флюоресценцией в ультрафиолетовых лучах (254 нм).

Изотопный состав углерода нафтидов из образцов Р69-2 и Р69-4 был определен путём полного сжигания навески. Вследствие этого полученные величины $\delta^{13}\text{C}$ характеризуют как растворимую, так и нерастворимую компоненты органического вещества и, следовательно, являются интегральными. Биodeградированное вещество (Р69-2) характеризуется величиной $\delta^{13}\text{C}$

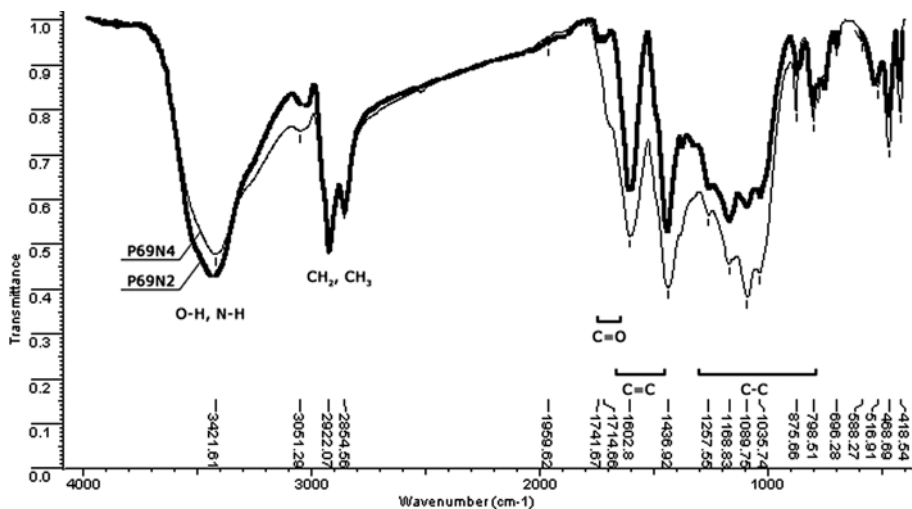


Рис. 9. ИК-спектры «свежих» и биodeградированных нафтидов, обр. Р69-4 и Р69-2

–21.8‰, а “свежие” нафтиды (P69-4) –21.3‰. Учитывая, что доля растворимого в хлороформе органического вещества в изученных нами образцах составляет около 20 %, полученные значения –21.3... –21.8‰ несколько завышены в сравнении с составом нерастворимого в хлороформе керогена. Однако эта разница не превышает нескольких промилле.

На сегодня для Черного моря установлено, что все углеродсодержащие соединения, возникающие в зонах метановой эмиссии, значительно обогащены легким изотопом ^{12}C [5, 14]. Анализ опубликованных данных позволяет установить статистически обоснованные диапазоны вариаций изотопного состава углерода метана сипов ($\delta^{13}\text{C} -59 \div -72\text{‰}$), существующих в их пределах микробных матов ($\delta^{13}\text{C} -75 \div -83\text{‰}$) и арагонитовых построек метановых курильщиков ($\delta^{13}\text{C} -36 \div -45\text{‰}$). Фракционирование изотопов углерода преимущественно осуществляется в процессе биогенного окисления метана [6]. Концентрируя лёгкий изотоп ^{12}C , биомасса сбрасывает тяжёлый изотоп ^{13}C в виде аутигенных карбонатов.

Очевидно, что исследованные образцы нафтидов из тектонической брекчии ЛПМ являются изотопно-тяжелыми по углероду ($\delta^{13}\text{C} \approx -21.5\text{‰}$), что не позволяет связать их образование с отчетливо проявленным в этом районе процессом глубинной метановой эмиссии. Вместе с тем данные изотопного анализа и хромато-масс спектрометрии (прежде всего, обогащение пробы скваленом, присутствие стеранов и гопанов) позволяют предполагать образование изученных нафтидов из остатков наземной растительности. Известно, что аквагенное и террагенное органическое вещество значительно отличаются по изотопному составу углерода нерастворимых в хлороформе фракций. Аквагенное органическое вещество значительно обогащено лёгким изотопом углерода (диапазон значений $\delta^{13}\text{C}$ от –34 до –28‰) в сравнении с террагенным ($\delta^{13}\text{C}$ от –26 до –24‰) [2]. Присутствие в изученном материале альдегидов, терминальных карбоновых кислот и спиртов свидетельствует о протекавших в системе ферментативных окислительных процессах. Наличие бромалканов указывает на имевшее место взаимодействие продуктов биодеградации нафтидов с морской водой, а наличие спиртов – на их последующий гидролиз.

Особенности редкоземельных спектров обогащенной нафтидами породы. Характер распределения редкоземельных элементов (РЗЭ) в различных фракциях и валовых пробах пород широко используется как эффективный трассер условий образования осадков [9]. В нашем случае такого рода исследования были выполнены для гетерогенного по фазовому составу образца P-69-4, где наряду с кварцевым песком и разнообразными слоистыми силикатами присутствовали пирит и нафтиды.

Распределение РЗЭ между различными фазами, входящими в состав породы, было определено путем дифференциального выщелачивания валовой пробы соляной и уксусной кислотами. Для этого образец весом 0.1 г, измельченный до 150 мкм, помещался в 2 мл 3% уксусной кислоты (НАс) на 24 часа. Другая навеска образца была обработана 1% соляной кислотой для растворения фосфатных минералов и аморфных гидроксидов Fe и Mn. После центрифугирования раствора и отделения его декантацией осадок дважды промывался водой и затем был полностью переведен в раствор пу-

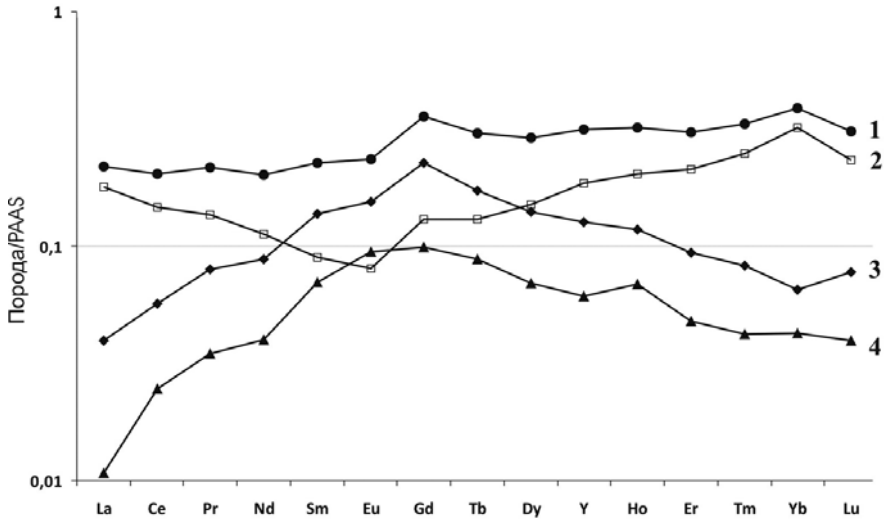


Рис. 10. Спектры распределения редкоземельных элементов и Y, нормированные к составу РААС [9]

1 – для глинисто-песчаного цемента тектонической брекчии; 2 – остатка после выщелачивания породы в HCl; 3 – выщелочек, полученных при взаимодействии породы с HCl; 4 – с уксусной кислотой

тем разложения в смеси кислот ($\text{HF} + \text{HNO}_3 + \text{HClO}_4 + \text{HCl}$) для последующего анализа ИСП-МС. Содержание РЗЭ в породе в целом определялось как сумма концентраций соответствующих элементов в выщелочке (HCl) и нерастворимом остатке.

В целом образец Р69-4 существенно обеднен РЗЭ относительно уровня их концентраций в постаршейском сланце (0.2-0.3 от уровня РААС) (рис. 10). Это объясняется высоким содержанием в изученном образце обломочного кварца. Распределение в нем РЗЭ (нормализованное на РААС) отличается

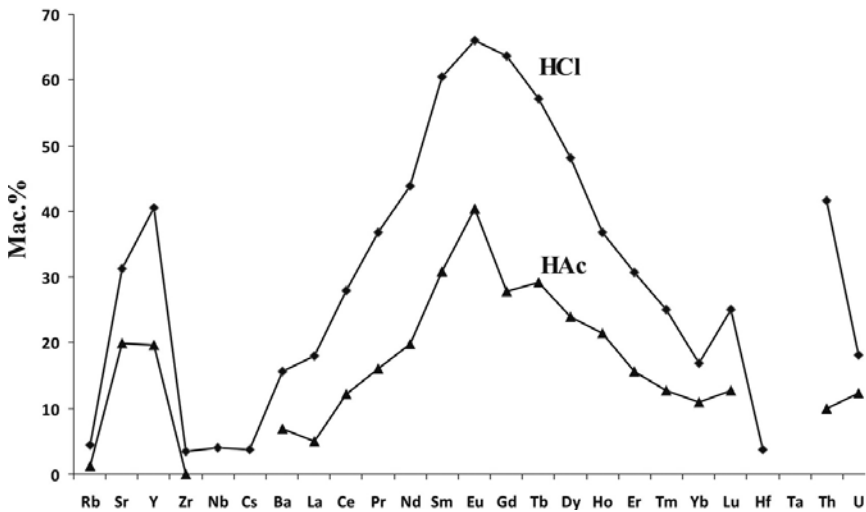


Рис. 11. Мультиэлементные спектры выщелочек из глинисто-песчаного цемента конглобрекчии, полученных при взаимодействии породы с HCl и уксусной кислотой (HAc). Доля выщелоченного элемента (в мас. %) рассчитывалась как отношение концентрации элемента в выщелочке к его концентрации в породе

деплетированием средними РЗЭ, незначительным обогащением легкими РЗЭ и значимым – тяжелыми РЗЭ – $(La/Yb)_{SN}=0.56$, а также содержит и два отчетливых максимума: Gd/Gd^* и Yb/Yb^* – 1.3-1.2.

Концентрации РЗЭ в выщелочке с HAc составляет от 30 до 60% от содержаний РЗЭ в солянокислой выщелочке (рис. 11). При этом спектры распределения РЗЭ подобны и характеризуются значительным обогащением средними РЗЭ: $(La/Sm)_{SN} - 0.29-0.16$; $(Dy/Sm)_{SN} - 1.0$; $(Pr/Yb)_{SN} - 1.2-0.8$; $(Sm/Yb)_{SN} - 2.1-1.6$. Эта особенность исключает наличие в породе значимых количеств арагонита, целиком растворимого в HAc и имеющего принципиально иной спектр распределения РЗЭ. В его отсутствии фазами, концентрирующими РЗЭ, вероятнее всего, являются аморфные гидроксиды Fe, на которые уксусная кислота воздействует слабее, чем соляная. Большая доля средних РЗЭ (до 66% Eu в выщелочке HCl), выщелачиваемых обеими кислотами, указывает на то, что в анализируемой породе средняя группа РЗЭ обладает большей подвижностью по отношению к прочно связанным в других твердых фазах легким и тяжелым РЗЭ.

Распределение РЗЭ в остатке после контакта с HCl (рис. 12) напротив, характеризуется обеднением средними РЗЭ. При этом общее содержание РЗЭ в нерастворимом породном остатке в два раза выше, чем в солянокислой выщелочке. Симметричность спектров позволяет говорить о существовании равновесия в распределении РЗЭ между различными твердыми фазами, слагающими данный осадок.

Основываясь на различиях в спектрах РЗЭ изученного нами осадка и эталонного постархейского сланца (PAAS) (рис. 10-12), можно реконструировать геохимические особенности среды его седиментации. Его главными генетически значимыми особенностями является обогащение тяжелыми РЗЭ и присутствие подвижного комплекса средних РЗЭ. Ранее [16] изучавшие фракционирование РЗЭ между карбонатами, сульфидами и органическим

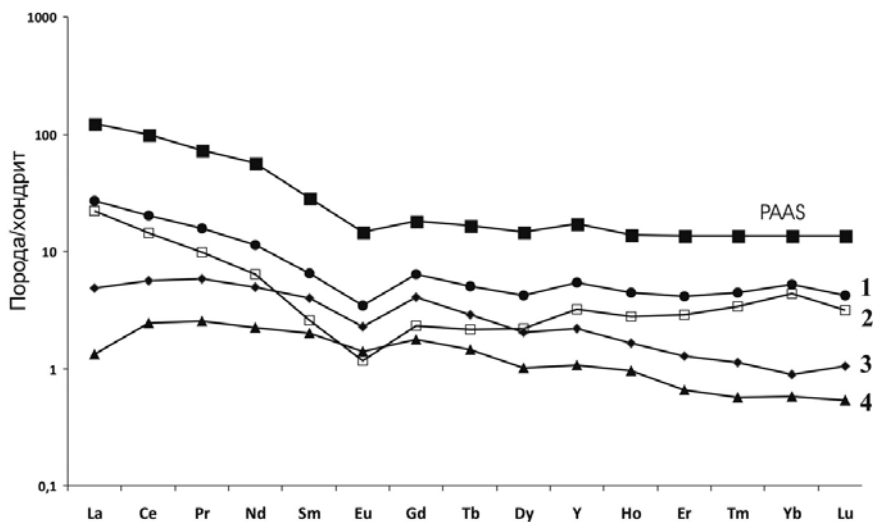


Рис. 12. Спектры распределения редкоземельных элементов и Y, нормированные к составу хондрита: 1 – для глинисто-песчаного цемента конглобрекции ЛПМ; 2 – остатка после выщелачивания породы в HCl; 3 – выщелочек, полученных при взаимодействии породы с HCl; 4 – с уксусной кислотой. Данные приведены в сравнении с PAAS [9]

веществом в черных сланцах Онтарио, установили, что в такого рода осадках именно органика является аккумулятором РЗЭ. Однако их накопление в органическом веществе, также как и в сульфидах, не сопровождается значимым межэлементным фракционированием. Значимо фракционированы и обогащены тяжелыми РЗЭ только карбонаты.

В работе [21] на примере осадков речных дельт рассмотрено влияние органического вещества и моносульфидов железа (гидротроиллитовых илов), как предшественников FeS_2 , на накопление и фракционирование РЗЭ. Было установлено, что сорбционная способность FeS незначительна, не ведет к дифференциации РЗЭ, и, следовательно, не может быть причиной высокой подвижности средних РЗЭ при выщелачивании. Более того, при разложении этого осадка наиболее подвижными оказываются легкие РЗЭ.

Опережающее выщелачивание из осадков средних РЗЭ связывают либо с растворением фосфатов (при непосредственном участии в реакции сульфат-ионов) [17, 20], либо с растворением и/или выщелачиванием аморфных оксидов и гидроксидов железа и марганца [20]. При этом их обогащение средними РЗЭ осуществляется за счет растворения предшествующих фосфорсодержащих фаз, что позволяет говорить о накоплении первичного осадка в обстановке высокой биопродуктивности.

Заключение

Изложенные выше факты позволяют предполагать, что нефтиды, обнаруженные во фрагментах осадочных пород из тектонической брекчии района Ломоносовского подводного массива, представляют собой продукты деградации парафиновых нефтей, возникших из остатков наземной растительности. Формирование этого осадка с высокой вероятностью происходило в опресненном мелководном водоеме. Близость района драгирования к Днепровскому подводному каньону и, в частности, к устью реки Палео-Каланчак [12], позволяет предполагать изначальную связь этих пород с биопродуктивными осадками прибрежно-морской зоны.

Глинисто-песчаная порода, содержащая скопления нефтидов, не является нефтематеринской, а обнаруженные нефтиды следует рассматривать как перемещенные. Изначально они, вероятно, представляли собой парафиновые нефти. Изотопные характеристики входящего в их состав углерода указывают на автономный источник их поступления, не связанный с отчетливо проявленным в этом районе процессом глубинной метановой эмиссии. В процессе взаимодействия с морской водой нефти претерпели специфические химические изменения. На это, в частности, указывает наличие в продуктах деградации нефтидов весьма редких в природе бромзамещенных производных ряда органических соединений. Кроме того, в морской среде нефтиды стали объектом биологической агрессии, осуществлявшейся при участии сообществ сульфатредуцирующих бактерий. Пирит, обнаруженный в составе тектонической брекчии Ломоносовского подводного массива, представляет собой продукт биохимических реакций.

Благодарности. Авторы благодарят к.х.н. А.А. Нефедова (НИОХ СО РАН, Новосибирск) за помощь в выполнении хроматомасс-спектрометрических исследований и интерпретацию спектров, а также к.ф.-м.н. Н.С. Кар-

манова и М.В. Хлестова (ИГМ СО РАН, Новосибирск) за совместно выполненные электронно-микроскопические исследования. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 12-05-90403_Укр_а).

1. Астафьева М.М., Розанов А.Ю., Хувер Р. Фрамбоиды: их структура и происхождение // Палеонтологический журнал. – 2005. – № 5. – С. 3-9.
2. Богородская Л.И., Конторович А.Э., Ларичев А.И. Кероген: методы изучения, геохимическая интерпретация. Новосибирск: филиал «Гео» издательства СО РАН, 2005. – 255 с.
3. Геолого-океанологические исследования континентальной окраины Крыма и прилегающей котловины Черного моря / под ред. Е.Ф. Шнюкова / Киев, 2012.
4. Иванов М.В., Поликарпов Г.Г., Леин А.Ю. и др. Биогеохимия цикла углерода в районе метановых газовыделений Черного моря // ДАН СССР, 1991. – Т. 3. – № 5. – С. 1235-1240.
5. Леин А.Ю. Жизнь на сероводороде и метане // Природа, 2003. – № 10. – С. 1-13.
6. Леин А.Ю., Иванов М.В. Крупнейший на Земле метановый водоем // Природа, 2005. – № 2. – С. 19-26.
7. Лукин А.Е. Биогенно-карбонатные постройки на выступах разуплотненных кристаллических пород – перспективный тип комбинированных ловушек нефти и газа // Нефтегазовая геология. Теория и практика. – 2007. – № 2. – С. 1-21.
8. Реутский В.Н., Логвинова А.М., Соболев Н.В. Изотопный состав углерода поликристаллических агрегатов алмаза, содержащих включения хромита, из кимберлитовой трубки «Мир», Якутия // Геохимия, 1999. – № 11. – С. 1191-1196.
9. Тейлор С. Р., Мак-Леннан С. М. *Континентальная кора: ее состав и эволюция*. М., Мир, 1988. – 379 с.
10. Шацкий В.С., Ситникова Е.С., Козьменко О.А. и др. Поведение несовместимых элементов в процессе ультравысокобарического метаморфизма (на примере пород Кокчетавского массива) // Геология и геофизика, 2006. – т. 47. – № 4. – С. 485-498.
11. Шнюков Е.Ф., Соболевский Ю.В., Кутний В.А. Необычные карбонатные постройки континентального склона северо-западной части Черного моря – вероятное следствие дегазации недр // Литология и полезные ископаемые. – 1995. – №5. – С. 451-461.
12. Шнюков Е.Ф., Щербаков Е.Е., Шнюкова Е.Е. Палеоостровная дуга севера Черного моря. Киев, 1997. – 288 с.
13. Шнюков Е. Ф., Старостенко В. И., Гожик П. Ф. и др. О газоотдаче дна Черного моря // Геологический журнал, 2001. – № 4. – С. 7-14.
14. Шнюков Е.Ф., Кутний В.А. Карбонатные образования как производное газовых выделений на дне Черного моря // Геологический журнал. – 2003. – Т. 25. – № 2. – С. 90-99.
15. Шнюкова Е.Е., Пасынков А.А. Магматизм как фактор рельефообразования Ломоносовского подводного массива (континентальный склон Черного моря) // Геологический журнал. – 2003. – № 1. – С. 74-79.
16. Abanda P.A., Hannigan R.E. Effect of diagenesis on trace element partitioning in shales // Chemical Geology, 2006. – v. 230. – P. 42–59.
17. Censi P., Sprovieri M., Larocca D., Arico P., Saiano F., Mazzola S., Ferla P. Alteration effects of volcanic ash in seawater: Anomalous Y/Ho ratios in coastal waters of the Central Mediterranean sea // Geochimica et Cosmochimica Acta, 2007. – v. 71. – P. 5405–5422.
18. Connan J., Nissenbaum A., Dessort D. Molecular archaeology: Export of Dead Sea asphalt to Canaan and Egypt in the Chalcolithic-Early Bronze Age (4th-3rd millennium BC) // Geochimica et Cosmochimica Acta, 1992. – v.56. – P. 2743-2759.

19. *Connan J., A. Nissenbaum A.* The organic geochemistry of the Hasbeya asphalt (Lebanon): comparison with asphalts from the Dead Sea area and Iraq // *Organic Geochemistry*, 2004. – v. 35. – P. 775–789
20. *Ma L., Jin L., Brantley S.L.* How mineralogy and slope aspect affect REE release and fractionation during shale weathering in the Susquehanna/Shale Hills Critical Zone Observatory // *Chemical Geology*, 2011. – v. 290. – P. 31–49.
21. *Morgan B., Rate A.W., Burton E.D., Smirk M.N.* Enrichment and fractionation of rare earth elements in FeS- and organic-rich estuarine sediments receiving acid sulfate soil drainage // *Chemical Geology*, 2012. – v. 308-309. – P. 60–73.

При проведенні 69-го рейсу НДС «Професор Водяницький» 02.08.2011 р. драгою на станції 5 (2) були вперше підняті великі брили і уламки туфів і конглобрекцій, збагачені сульфідами з вкрапленнями твердих нафтидів. У статті наведено перші результати мінералого-геохімічного дослідження цих незвичайних утворень.

During the 69th cruise of the R/V “Professor Vodyanitsky” large blocks and debris of tufa and breccia-conglomerate containing sulfide and including hard naphthide first were evoked with drag. The first results of mineralogic and geochemical research for these exceptional samples are described.

Поступила 02.08.2012 г.