

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, A. 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; Karkizaki 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 газово-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 газово-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 газво-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 газово-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 газво-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 газво-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 газво-флюидных систем на островном склоне Курильской котловины.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

На выявленном участке газво-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-

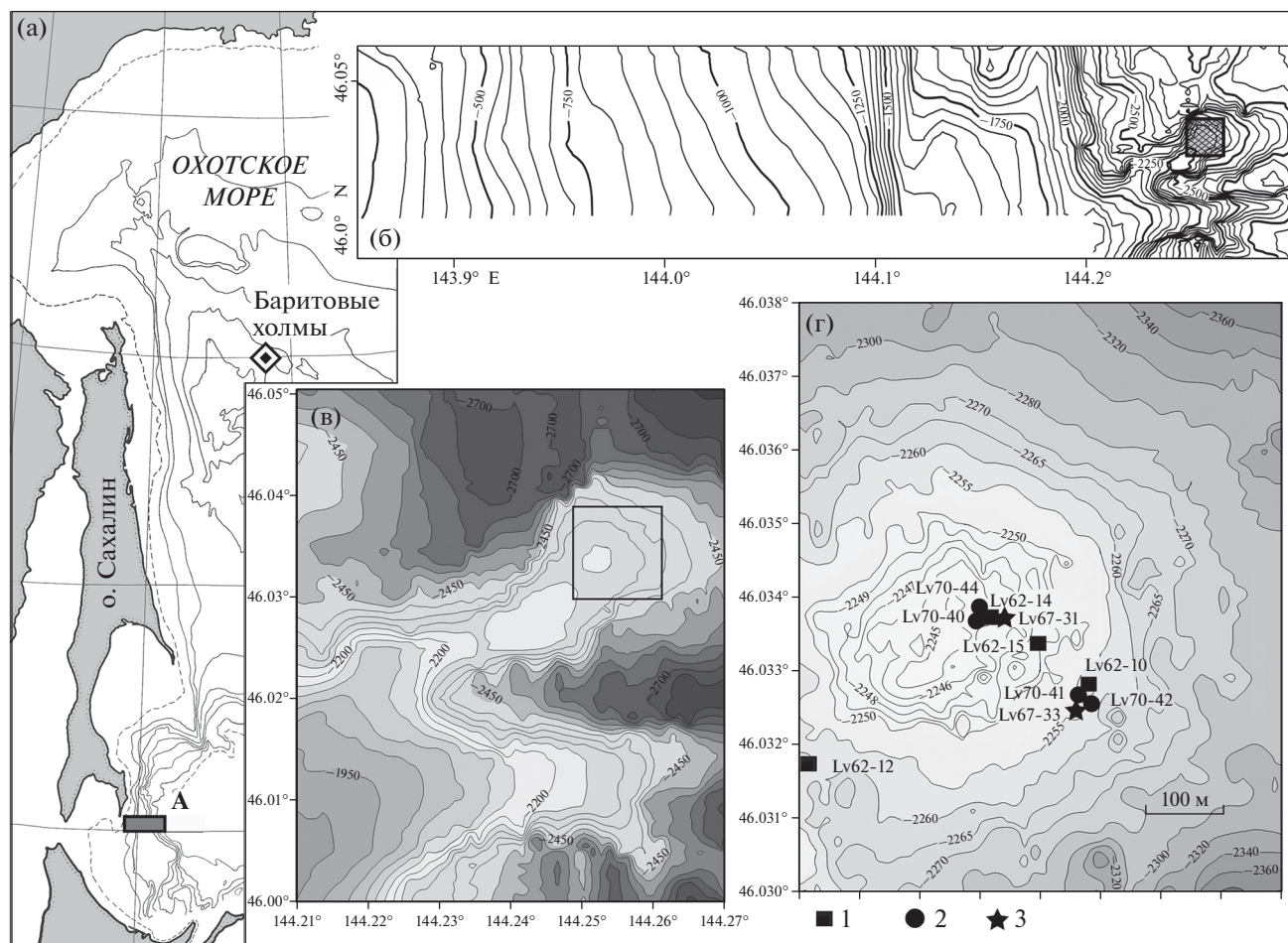


Рис. 1. Местоположение участка с карбонатно-баритовой минерализацией на западном склоне Курильской котловины в Охотском море.

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. Внутри 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 трубы 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 составила 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 $0.709212 \pm \pm 0.000006$ ($2\sigma_{\text{средн}}$, $n = 7$). 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 диатомами (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, *Euphydicula zabelinae* (Jousé) S. Blanco & C.E. Wetzel, *Thalassiosira jacksonii* Koizumi et Barron, *T. gravis* f. *fossilis* Jousé, *T. antiqua* (Grunow) Cleve, *T. insigna*

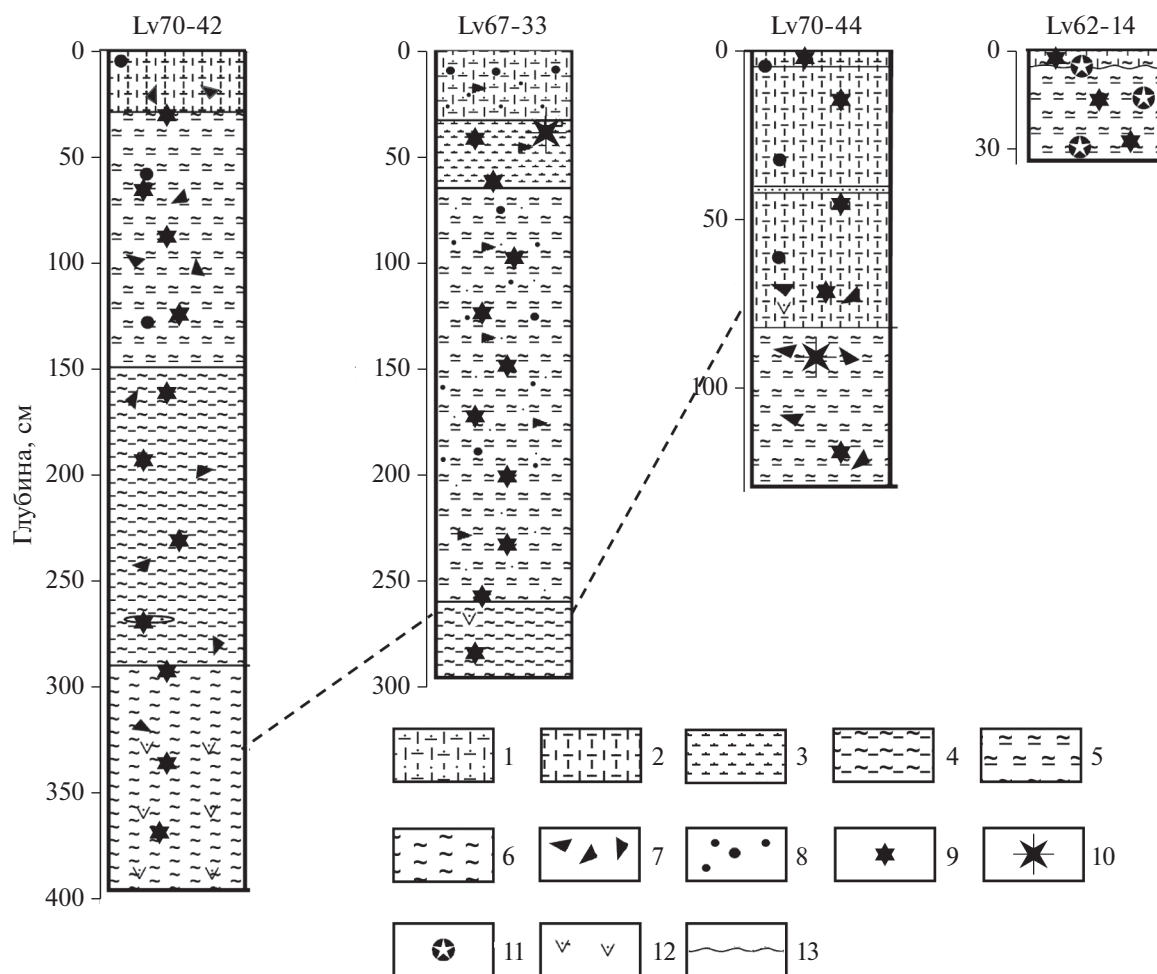


Рис. 2. Типичные колонки отложений западного склона Курильской котловины с признаками карбонатной и баритовой минерализации.

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) Mereschowsky, *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 praegranulata* var. *praeislandica* f. *praeislandica* (Simonsen) Moiseeva) видами.

Силикофлагеллаты характеризуются высокой численностью холодноводного вида *Octactis*

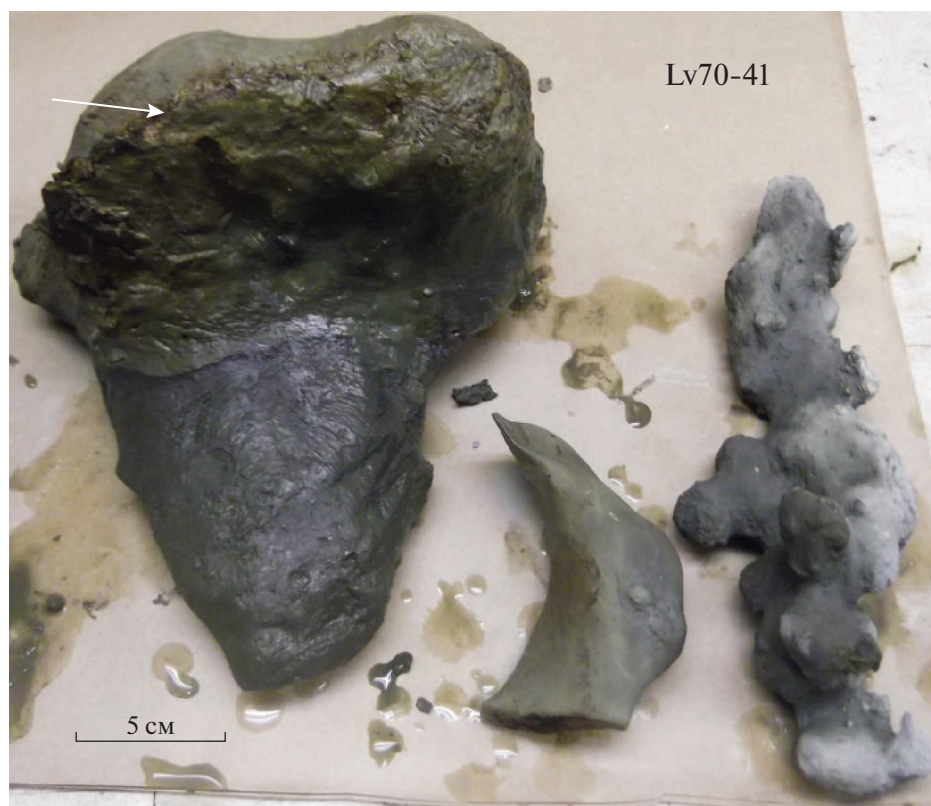


Рис. 3. Крупные карбонатные конкреции разного морфологического облика в толще диатомитов неогенового возраста (станция Lv70-41). Стрелкой показана поверхность раздела вода–осадок, подчеркнутая смектитизированным осадком и тонкой корочкой гидроксидов железа и марганца.

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 микти-тами 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 *Actinopteryx senarius* (Ehrenberg) Ehrenberg, *Chaetoceros* spp., *Thalassiosira grava* 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 *Euphyxidicula 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, *Euphyxidicula turris* (Greville) S. Blanco & C.E. Wetzel. Постоянными компонентами являются вымершие в миоцене виды *Stephanogonia hanzawae* Kanaya, *Ikebea tenuis* (Brun) Akiba, *Actinocyclus ingens* Rattray, *Euphyxidicula 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 praeфрага* (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 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 подтока 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 разрезах 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 высокомагнезильного 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). Высокомагнезильный 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 магнезильных 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 магнезильного 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 обогащенных 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-

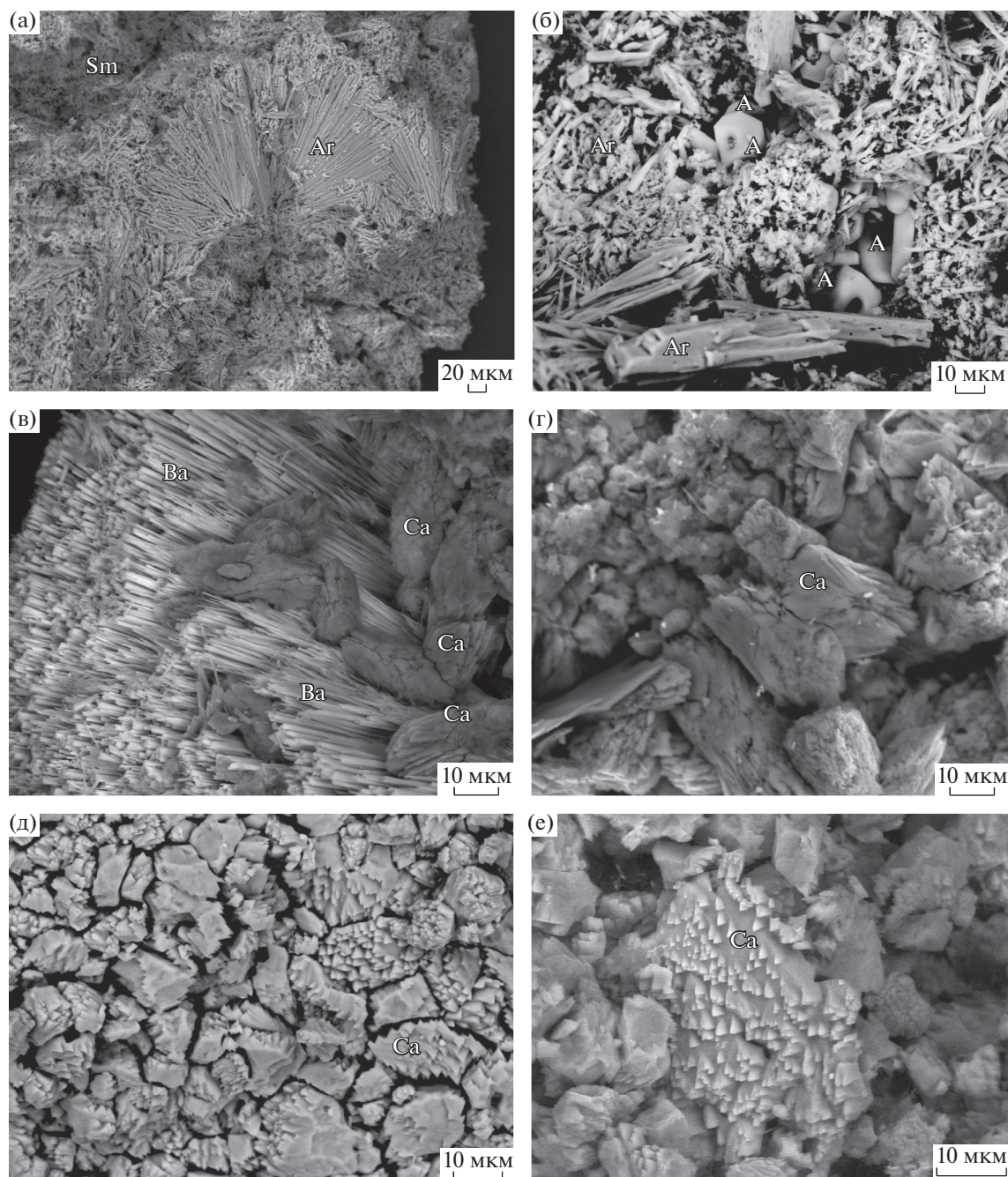


Рис. 4. Морфологические разновидности карбонатных новообразований в отложениях колоннок.

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 – антарктиита $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (?); 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 сrostков беспорядочно ориентированных баритовых кри-

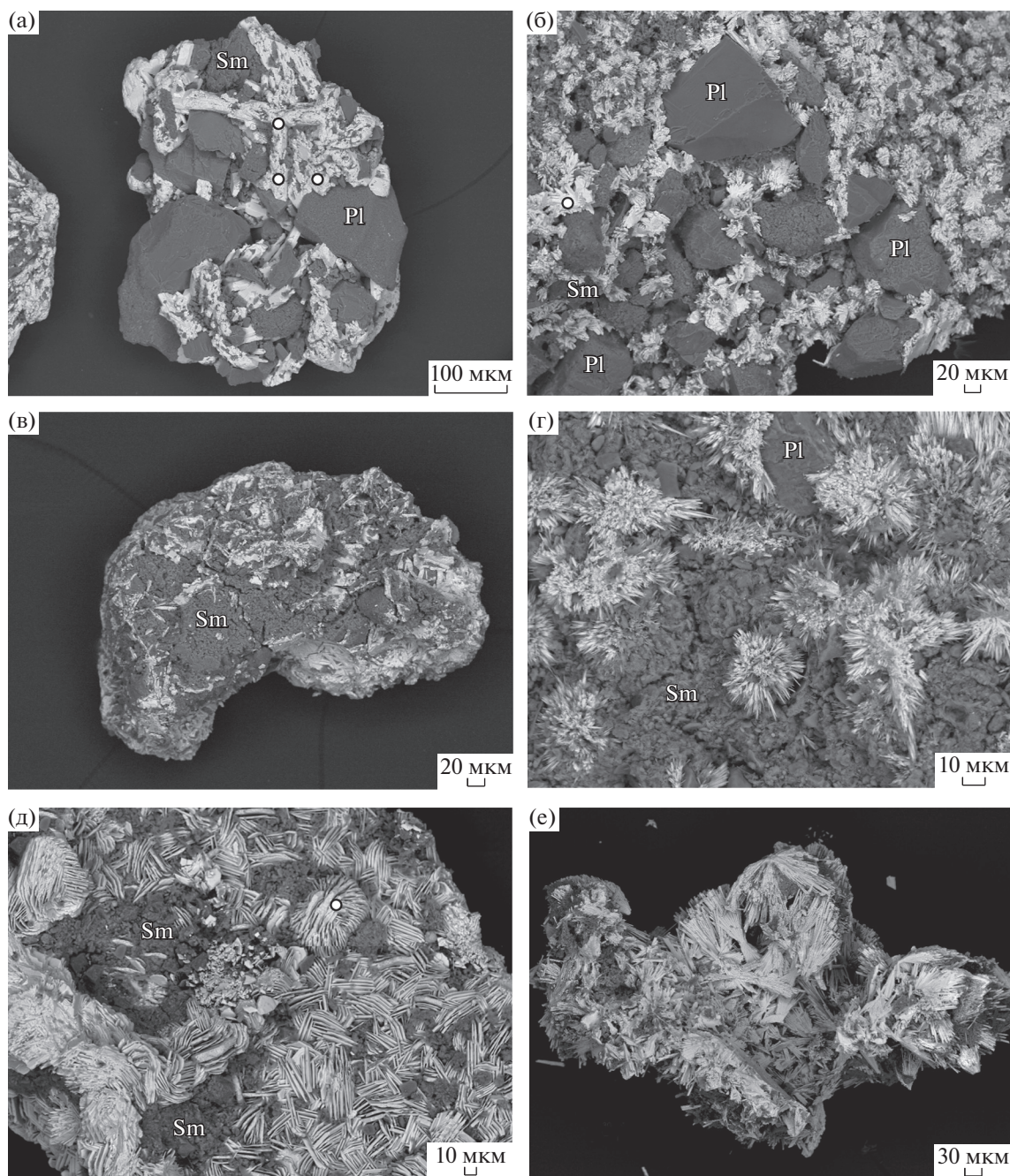


Рис. 5. Морфологические разновидности включений барита в отложениях “грязевого вулкана”.

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-

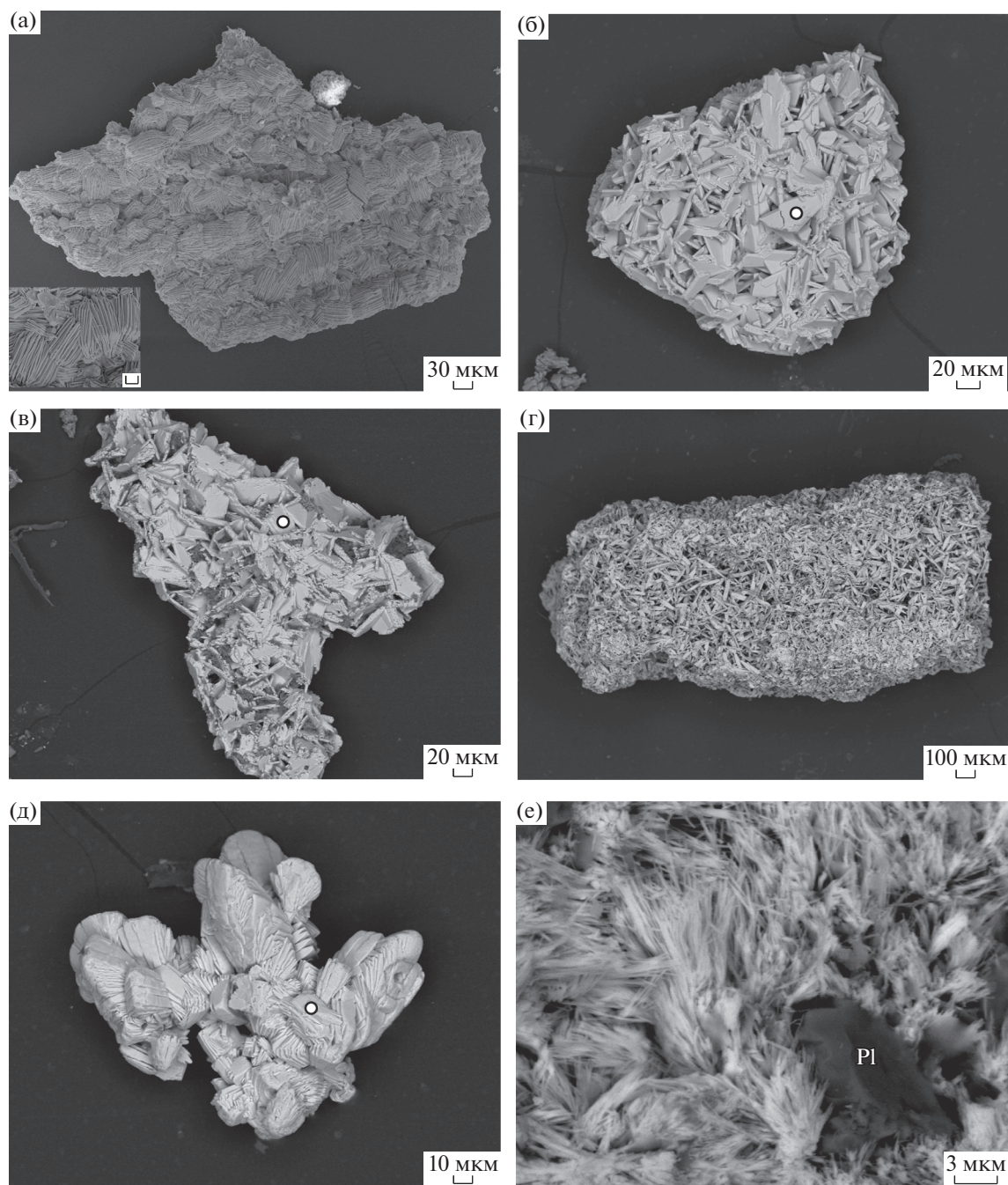


Рис. 6. Корки кристаллов барита и псевдоморфозы заполнения ходов зарывающихся донных организмов в отложениях колонок.

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 сросшимися 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 ($\delta^{34}\text{S} = 68.5\text{‰}$ CTD), определенный в барите из диатомитов станции Lv70-41, свидетельствует о его диагенетическом происхождении и образовании за счет бактериальной сульфат-редукции [McCready, Krouse, 1980; Mizutani, Rafter, 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 высокомагнезического кальцита. По изотопному составу углерода и кислорода ($\delta^{13}\text{C} = -45.7\text{‰} \dots -50.3\text{‰}$ PDB, $\delta^{18}\text{O} = 4.8\text{‰} \dots 5.1\text{‰}$ 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 высокомагнезического 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

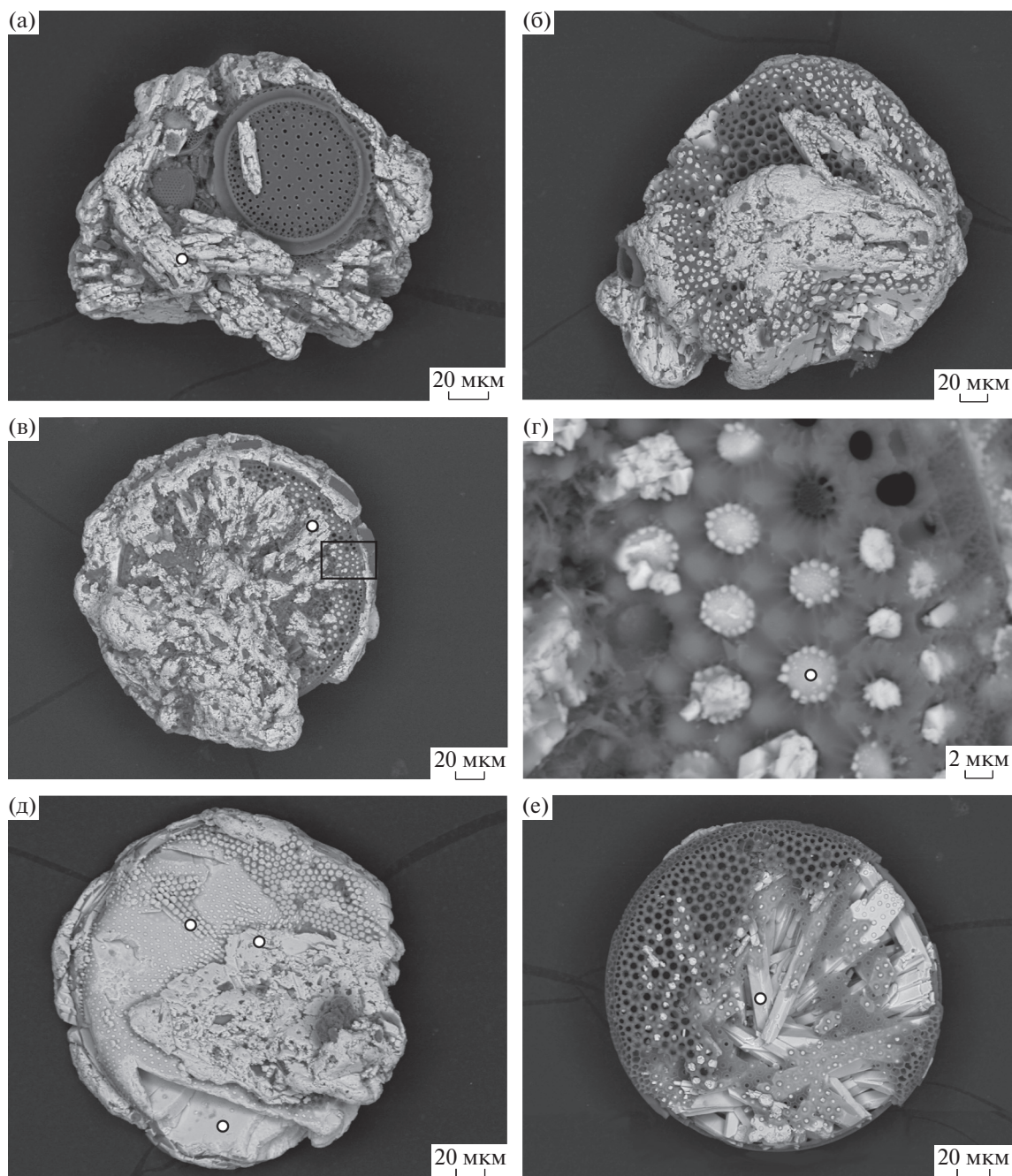


Рис. 7. Баритовая минерализация в литифицированных осадочных породах неогенового возраста (диатомитах) станции Lv70-41.

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 алевроито-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 алевроито-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

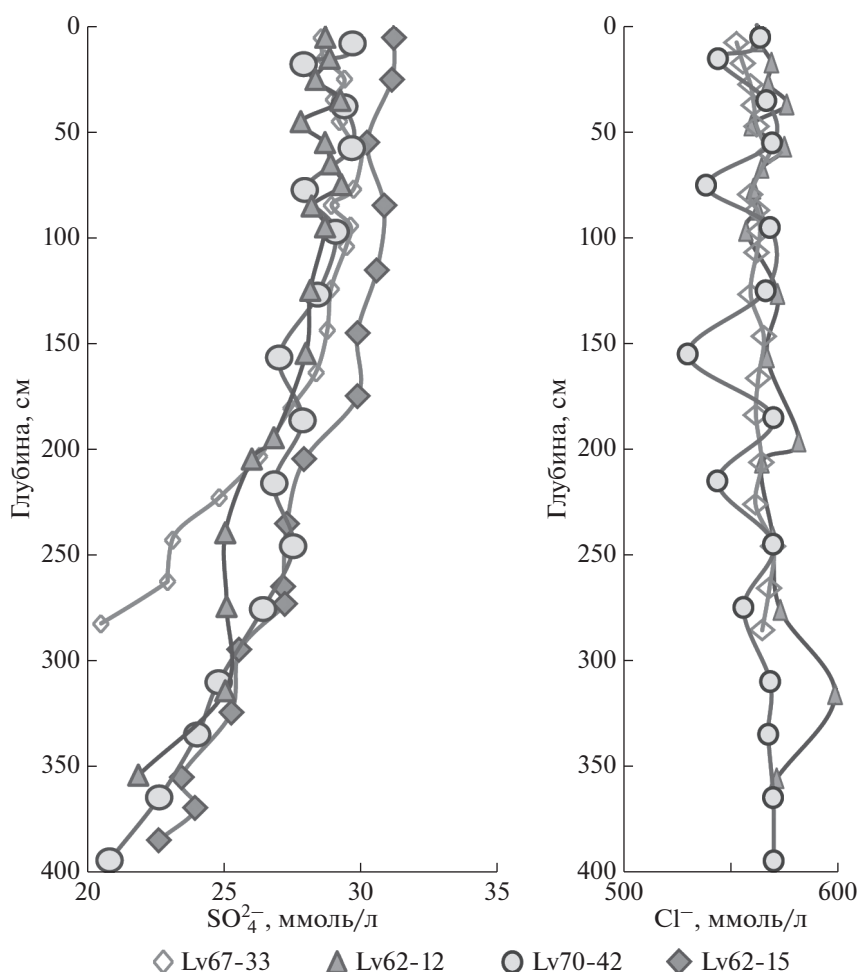


Рис. 8. Распределение содержания сульфат- и хлор-ионов в поровых водах отложений изученных колонок.

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.

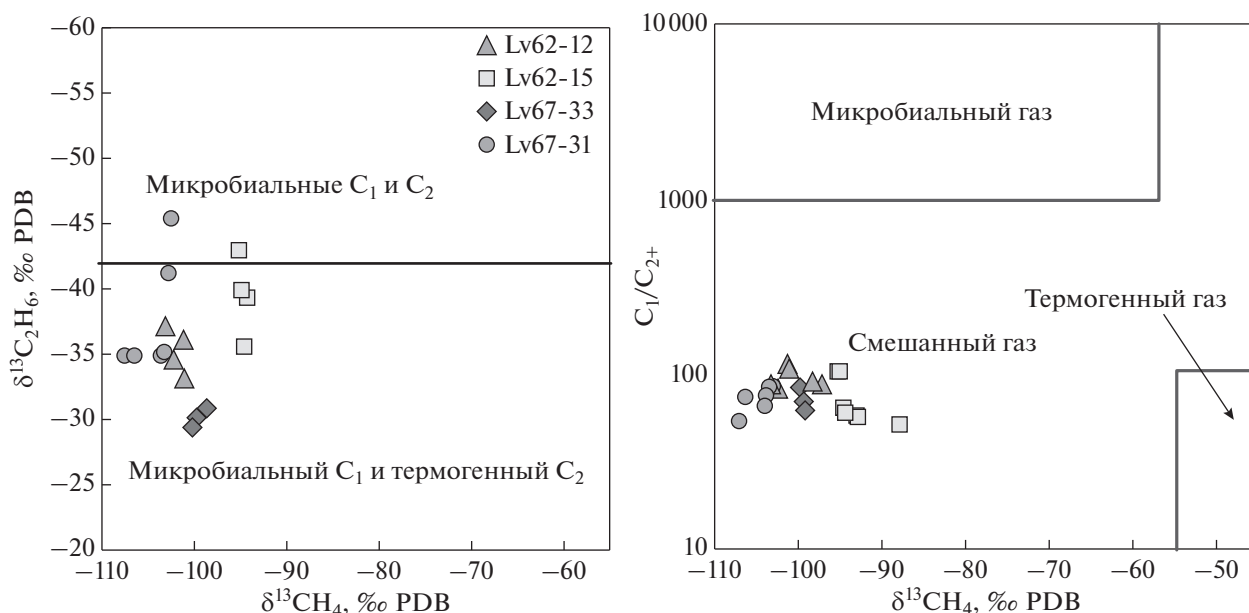


Рис. 9. Взаимосвязь между молекулярным и изотопным составами газов в поровом пространстве отложений изученных колонок.
а — соотношение величин $\delta^{13}\text{C}$ метана (CH_4) и этана (C_2H_6); б — соотношение величин $\delta^{13}\text{C}$ метана и C_1/C_{2+} . Границы полей газов различного происхождения 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; Tarutani 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., 2015a]. 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 ($\delta^{34}\text{S} = 68.5\text{‰}$ CTD) свидетельствует о диагенетическом их происхождении за счет бактериальной сульфат-редукции [McCready, Krouse, 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 андезито-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 (№ AAAA-A17-117030110033-0 и AAAA-A17-117030110035-4), 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 и условия 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, 20156. 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 газовыделений 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 genies? // 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., Ravensschlag 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-Frías 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., Derkach 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 cyclicity 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 Look-up 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.