

## К МИНЕРАЛОГИИ КАРБОНАТНЫХ ОБРАЗОВАНИЙ ГАЗОВЫХ ИСТОЧНИКОВ ЧЕРНОГО МОРЯ

*Приведены новые данные по минералогии карбонатных образований, связанных с деятельностью метановых источников на дне Черного моря. Высказано предположение, что источником  $CO_2$ , формирующим карбонаты, являются газы, выделяемые грязевыми вулканами и сипами.*

Карбонатные образования, связанные с деятельностью донных метановых источников, обнаружены в последние годы во многих районах Мирового океана. Многие десятки метановых сипов открыты на активных и пассивных окраинах Тихого, Атлантического, Индийского и Северного Ледовитого океанов на различных глубинах. Наиболее детально изучены они в районе островов Алеутских, Барбадос, Баффинова Земля, в Норвежском море, у побережья штата Орегон, в Мексиканском заливе и в некоторых других районах [4, 8, 10–14, 19, 23, 24, 29].

Одно из первых сообщений о вещественном составе карбонатов свидетельствует, что в конкрециях из осадков Калифорнийского залива установлен аутигенный кальцит, протодоломит и магнезиальный кальцит [14].

Р. Мацумото описал карбонатные корки на континентальном шельфе острова Баффинова Земля, считая, что они образовались путем окисления углеводов. В составе корок присутствуют доломит, высокомагнезиальный кальцит и арагонит [29].

Детально рассмотрены морские карбонатные конкреции и корки на поверхности илов в районе выхода газового источника в Охотском море [11].

Аутигенные карбонаты в кальдере грязевого вулкана Хаакон Мосби в Норвежском море образованы на поверхности дна при анаэробном окислении метана специфическим сообществом микроорганизмов. Установлено, что основной минерал их — кальцит в парагенезисе с баритом [10, 12].

Наиболее подробно карбонатные новообразования описаны в Черном море. Они были обнаружены в местах выходов газовых факелов на северо-западном шельфе сотрудниками ИнБЮМ НАНУ [6], ИГН НАНУ [4] и почти одновременно сотрудниками ОМГОР НАНУ на материковом склоне (Ломоносовский подводный массив) [23]. Затем, в течение почти двух десятков лет, при проведении морских экспедиционных исследований на шельфе, континентальном склоне и в глубоководной части Черного моря при драгировании дна неоднократно были найдены и подняты разнообразные карбонатные образования и постройки.

© Е. Ф. Шнюков<sup>1</sup>, В. А. Кутний<sup>1</sup>, Н. А. Маслаков<sup>1</sup>, Е. Е. Шнюкова<sup>2</sup>:

<sup>1</sup> Отделение морской геологии и осадочного рудообразования НАН Украины, Киев, Украина.

<sup>2</sup> Институт геохимии, минералогии и рудообразования НАН Украины, Киев, Украина.

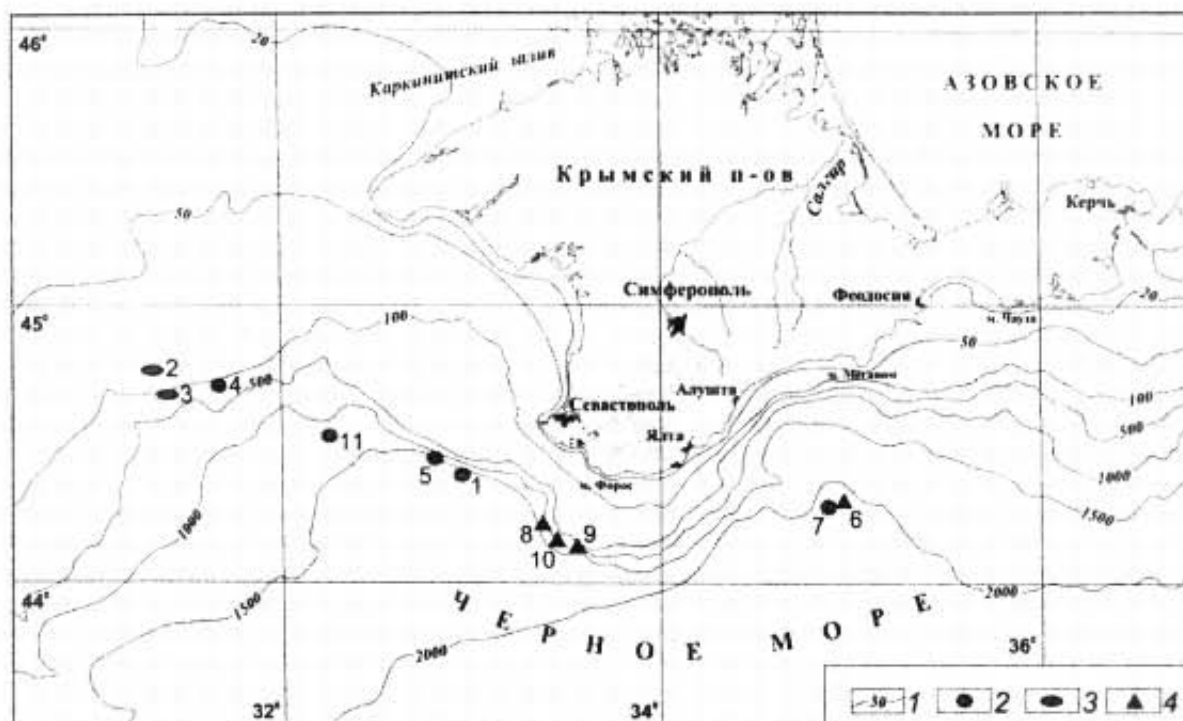


Рис. 1. Карбонатные образования, поднятые во время экспедиционных исследований в Черном море в разные годы:

1 — изобаты; 2 — коралловидные постройки; 3 — литифицированные ракушечные банки; 4 — обломки карбонатных построек.

Как показали исследования, в Черном море карбонатные образования расположены рядом с газовыми факелами или грязевыми вулканами [6, 23, 21]. Обобщая материалы, отметим, что карбонатные новообразования установлены на многих станциях (рис. 1). Эти необычные постройки наблюдались также с подводных аппаратов [4, 6, 23].

Морфологически они выглядят весьма разнообразно — бугристые плиты, округлые, коралловидные наросты, трубчатые образования высотой 1,5–2,0 м, тонкие дырчатые покровы мощностью 2–3 см на поверхности газонасыщенных илов [6, 19, 23]. Во многих случаях поверхность карбонатных сооружений покрыта налетом бактериальных матов толщиной 1,5–2,0 см.

По нашему мнению, все карбонатные новообразования могут быть подразделены на три типа: литификаты; постройки газовых факелов (трубчатые образования, коралловидные обрастания, бугристые плиты и т. д.); корки и покровы газонасыщенных илов в районах действия грязевых вулканов (таблица).

Литификаты были встречены нами на северо-западном шельфе Черного моря [8] при проведении экспедиционных работ в 5-ом рейсе НИС “Киев” (ст. 199, гл. моря 129 м и ст. 242, гл. моря 112 м). Банки расположены южнее основных полей распространения ракушняка. В пределах полигона судовой установкой “SIMRAD” зафиксированы факелы газыделений.

Таблица

Карбонатные образования, связанные с газовыделением на дне Черного моря

№ п/п	№ станции	Координаты		Глубина, м	Вид	Возраст, лет	Литература
		широта	долгота				
<b>НПС "Ихтиандр", 1993 г.</b>							
1	7	44°25,32	32°57,78	1738	коралловидные карб. образования	матрица — 17500±540 сферулы — 15150±380	[23]
<b>НИС "Киев", 5-й рейс, 1995 г.</b>							
2	242	44°46,60	31°19,80	112	литифицированная банка	створки — 7710±19 цемент — 7670±80 новообразования кальцита — 5330±70	[8]
3	199	44°40,60	31°23,00	129	литифицированная банка	створки — 7520±70 новообразования арагонита — 6740±70	[8]
<b>Лодка-лаборатория "Бентос", 1990 г.</b>							
4		44°41,7	31°40,7	225	"курильщик"	основание — 5100 верхн. часть — 3400	[6]
<b>НИС "Проф. Водяницкий", 56-й рейс, 2001 г.</b>							
5	5590	44°27,4	32°48,6	1600	"курильщик" в виде трубы	сферулы — 5430±130 верх — 7520±160 ниж. часть — 9050±180	[18, 19]
<b>НИС "Проф. Водяницкий", 57-й рейс, 2002 г.</b>							
6	5660	44°16,93	34°58,37	2093	карб. корки и трубчатые образования	корки — 5200±120 трубки: верх — 4300±140 низ — 3500±140	[21]
<b>НИС "Проф. Водяницкий", 59-й рейс, 2003 г.</b>							
7	5769	44°16,469	34°50,048	2137	фрагмент "курильщика"	—	
<b>НИС "Проф. Водяницкий", 62-й рейс, 2005 г.</b>							
8	5805	44°11,78	33°23,00	1529	карб. обломки	—	
9	5806	44°07,07	33°32,29	1078	карб. обломки	—	
10	5861	44°08,12	33°25,98	1585	карб. обломки	—	
<b>ПЛБ "Бентос-300", 1991 г.</b>							
11		44°30,3	32°14,5	шельф	"курильщик"	—	[4]

**Примечание.** Радиоуглеродное датирование карбонатных образований, поднятых нами в морских экспедициях, проведено в радиоуглеродной лаборатории Института геохимии окружающей среды НАН Украины. Измерения проводились на низкофазном жидкостном сцинтилляционном спектрометре Quantulus-1220™ фирмы Wallac (аналитик Н. Н. Ковалюх).

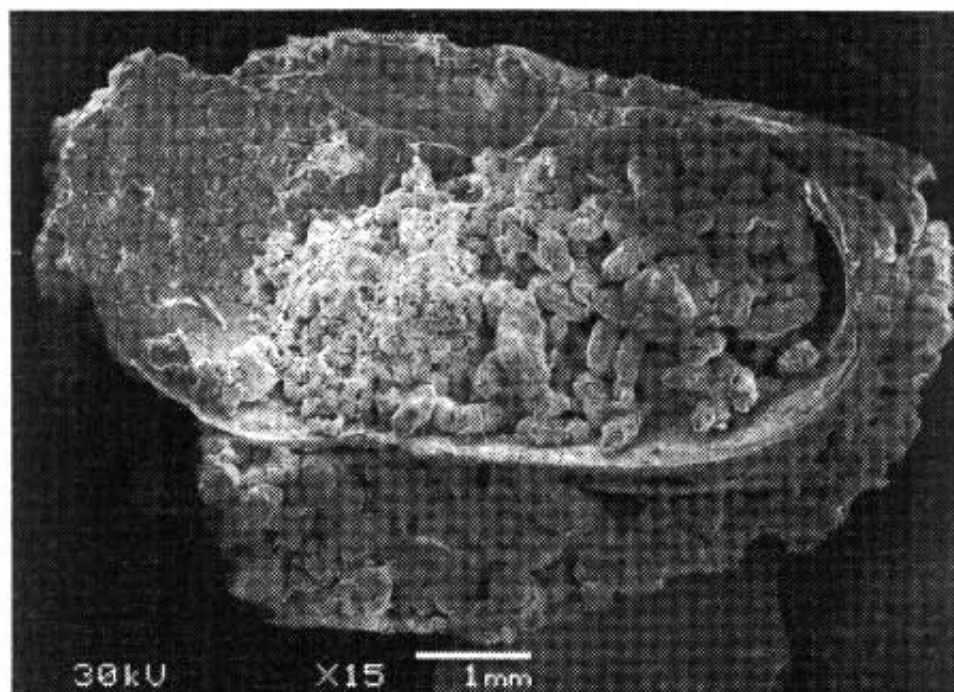


Рис. 2. Гранулы кальцита в раковине *Modiola phaseolina* (ст. 242, 5-й рейс НИС "Киев", 1995 г.). Съемка образцов (рис. 2, 4–8), произведена на микроанализаторе JSM-606 LA (аналитик Д. П. Деменко).

При драгировании на ст. 199 подняты обломки литификата с фауной *Mytilus galloprovincialis*, в плотносомкнутых парных створках которой обнаружены скопления мельчайших игловидных кристалликов, диагностированных как арагонит. Литификат, поднятый на ст. 242, представляет собой сцементированные раковины *Modiola phaseolina*, в парных створках которых обнаружены мелкие (0,2–0,3 мм) гранулы кальцита (рис. 2). Цементирующее вещество представлено тонкодисперсным плотным микритом. Встречаются участки ожелезнения и мелкие включения битуминозного вещества.

Наиболее детально изучались карбонатные постройки — трубчатые образования, коралловидные обрастания, бугристые плиты, при этом состав отдельных образцов этих построек довольно резко отличался по текстурно-структурным особенностям и минералогии.

Так, при рентгенометрическом изучении постройки, поднятой на континентальном склоне в районе развития магматических пород, установлен карбонат, близкий к кутнагориту —  $\text{Ca}(\text{Mn}, \text{Mg})\text{CO}_3$  (классический кутнагорит имеет формулу  $\text{CaMn}(\text{CO}_3)_2$  [9]).

Карбонатная постройка, поднятая в 57-ом рейсе НИС "Профессор Водяницкий", изучалась детально. Основное тело ее слагает кальцит, но рентгенофлуоресцентным анализом было установлено повышенное содержание бария в сферолитах (до 2080 г/т), а на дифрактограмме карбонатного сферолита в наборе линий были отмечены рефлексy — 1,895(5) и 1,858(14), наличие которых дало основание утверждать, что в смеси карбонатов присутствует норсетит —  $\text{BaMg}(\text{CO}_3)_2$  (прибор РЭММА, аналитик А. В. Андреев). Исследования, проведенные на электронном микроскопе УХА-35А фирмы

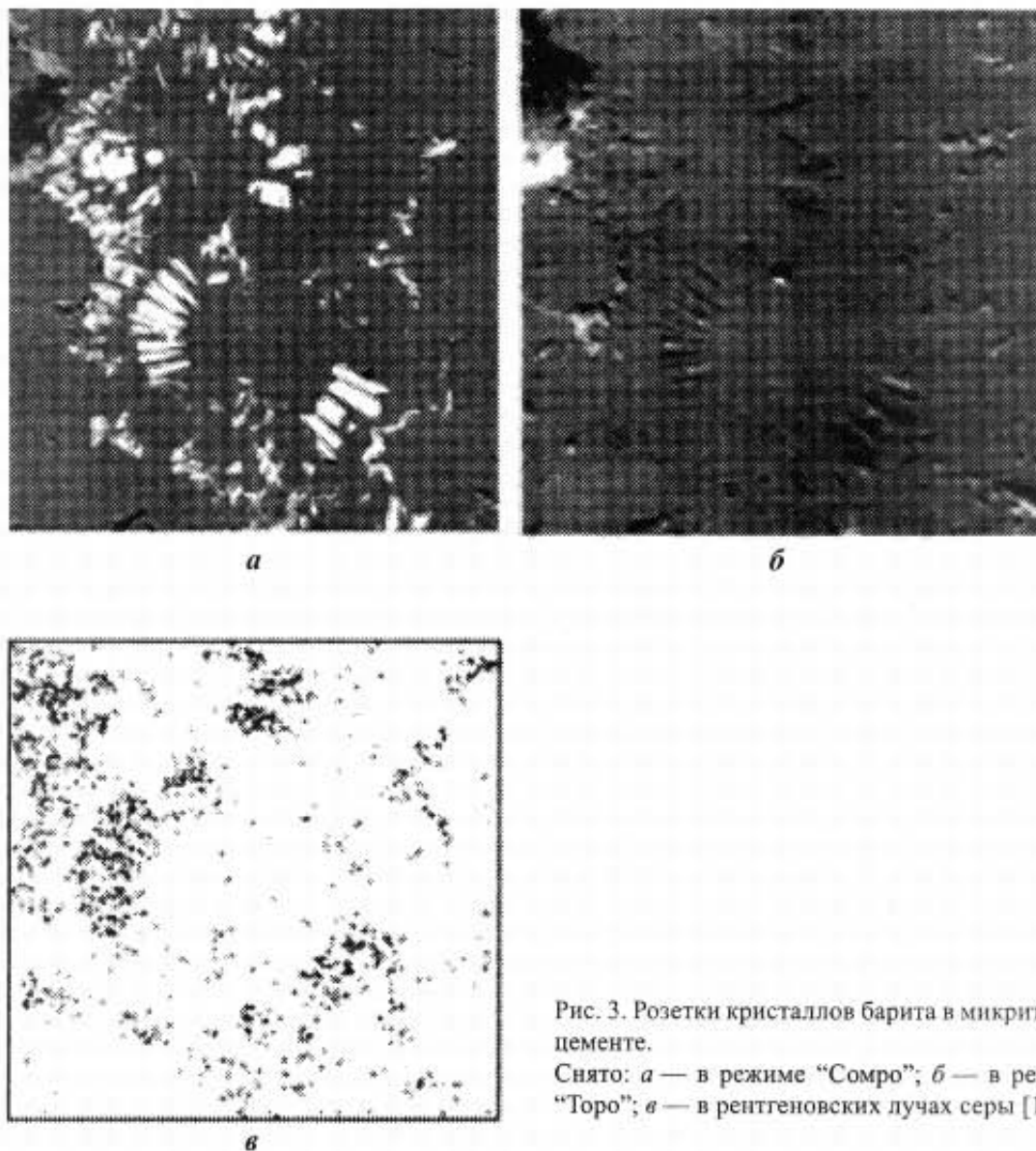


Рис. 3. Розетки кристаллов барита в микроцементе.  
Снято: *a* — в режиме “Сомро”; *б* — в режиме “Торо”; *в* — в рентгеновских лучах серы [19].

JEOL (аналитик А. В. Андреев) позволили обнаружить сферический, радиальнолучистый сросток кристаллов барита —  $BaSO_4$ . Диаметр сростка — 100  $\mu m$  (рис. 3) [23]. На других снимках выделения барита имеют причудливые формы в виде сложно ориентированных скоплений веерообразной и гроздьевидной конфигурации. Дальнейшее изучение позволило обнаружить ряд новых минералов в составе построек.

На микрофрагменте карбонатного курильщика со станции 5590, на площади 200 × 200  $\mu m$  обнаружено скопление шестоватых кристаллов (рис. 4). Химический анализ, проведенный в трех точках вещества, показал присутствие  $CaO$  с небольшой примесью  $MgO$ .  $CaO$  — 48,7%; 50,23%; 55,42%.  $MgO$  — 6,28%; 6,39%; 7,94%. Шестоватые и радиальнолучистые агрегаты дают возможность предполагать, что это арагонит с небольшой примесью магния. По А. Г. Бетехтину [1], арагонит часто содержит примесь магния. По Е. К. Лазаренко [9], такой состав позволяет диагностировать минерал как арагонит магнистый.

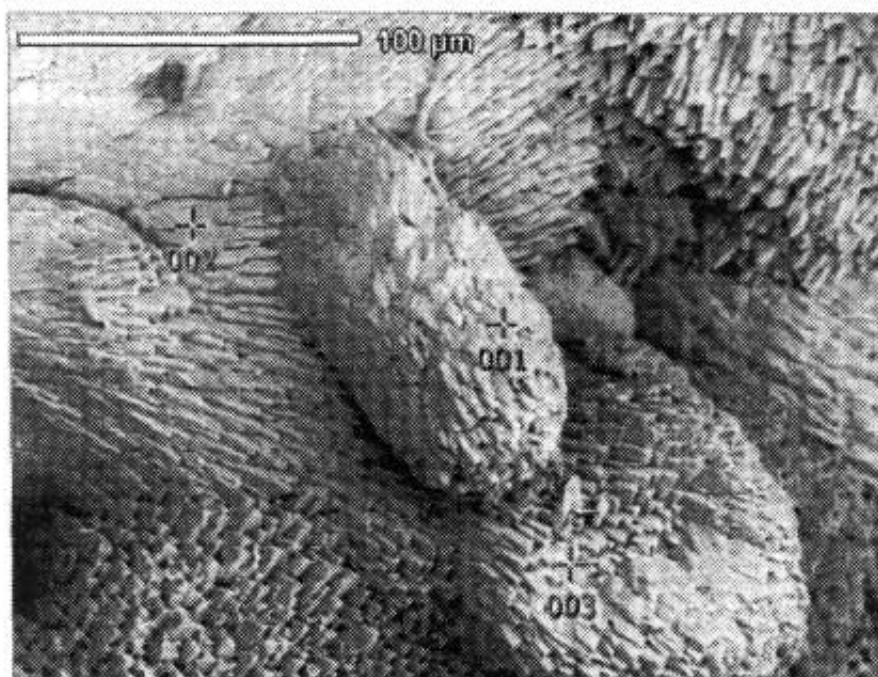


Рис. 4. Микрофрагмент карбонатного курильщика (ст. 5590, 56-й рейс НИС "Профессор Водяницкий", 2001 г.).

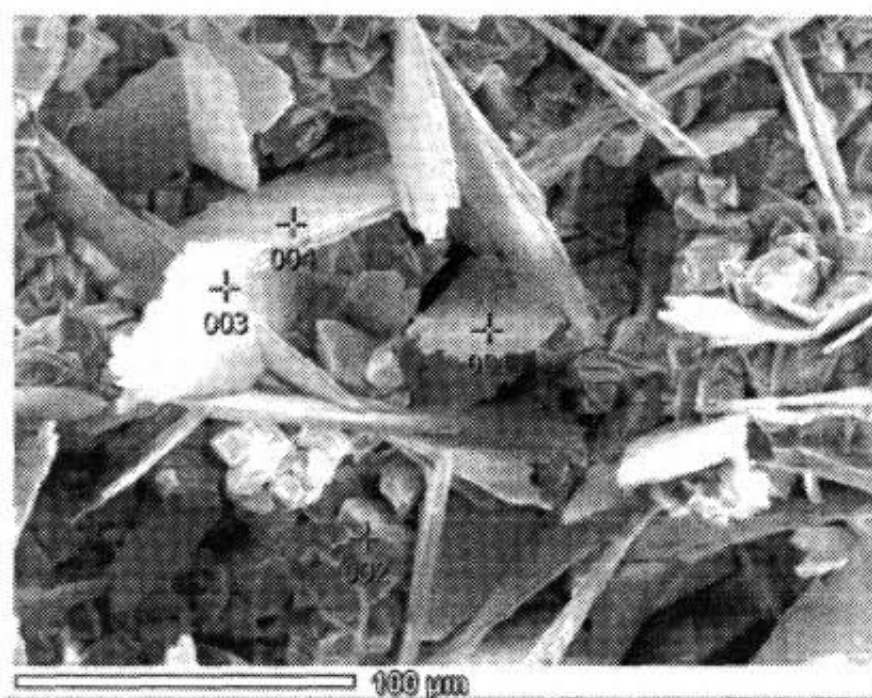


Рис. 5. Микрофрагмент карбонатного новообразования (ст. 5769, 59-й рейс НИС "Профессор Водяницкий", 2003 г.).

В 2003 г. драгированием с борта НИС "Профессор Водяницкий" (ст. 5769) был поднят фрагмент карбонатной постройки в виде бугристого образования, изучение которого позволило установить, что в его составе присутствует смесь  $\text{CaO}$  и  $\text{BaO}$  с примесью стронция (рис. 5). Анализ в точке 002 выявил

содержание  $\text{CaO}$  — 50,33%;  $\text{BaO}$  — 18,07%;  $\text{SrO}$  — 1,82%, что дает возможность допускать существование минерала — карбоната кальция с примесью бария и стронция — кальцита баристого [9]. Анализы в точках 001, 003, 004 показывают содержания соответственно:  $\text{BaO}$  — 64,00%; 50,46%; 49,96%;  $\text{CaO}$  — 5,11%; 7,55%; 2,77%; 23,03%; 20,59%;  $\text{SrO}$  — 2,91%; 2,70%; 2,82%. Учитывая пластинчатые формы выделения, характерные для барита, минерал можно диагностировать как кальциобарит [9].

На Форосском выступе были подняты карбонатные обломки, при изучении которых обнаружены сростки скаленоэдрических кристаллов размером 0,2–0,3 мм, напоминающих “беломорские рогульки” арагонита (рис. 6). Кроме  $\text{CaO}$  в составе сростков в количестве менее 1% присутствует  $\text{MgO}$ .

Карбонатные новообразования в виде корок установлены нами вблизи грязевого вулкана Двуреченского, расположенного в южной части прогиба Сорокина [21]. В кальдере грязевого вулкана в тот момент были зафиксированы два мощнейших газовых факела.

Карбонатные корки, поднятые при драгировании дна, представляют собой плоские, черепицеобразные образования светлосерого цвета толщиной 0,5–3 см. С одной стороны они покрыты слизистым бактериальным слоем мощностью 0,1–1 см. Среди карбонатных обломков встречаются мелкие трубчатые формы и их фрагменты. Корки на дне, по-видимому, образуют сплошной покров, лежащий на газонасыщенных илах. Повсеместно в корках наблюдаются сквозные отверстия диаметром от 0,5 до 1 см (редко 2–3 см), через которые высачивался газ. Трубчатые формы являются начальной стадией развития метанового курильщика. С внешней стороны они также покрыты бактериальным слоем, под которым обнаружены зачатки карбонатных сферолитов размером 1–2 мм.

В прозрачных шлифах карбонат плоских корок представлен микрозернистым монотонным микритом с включением мельчайших частиц ила и органического вещества. На локальных участках (0,5–1,0 мм) наблюдается слабая раскристаллизация карбонатного вещества. Сферолиты имеют характерное радиальнолучистое строение.

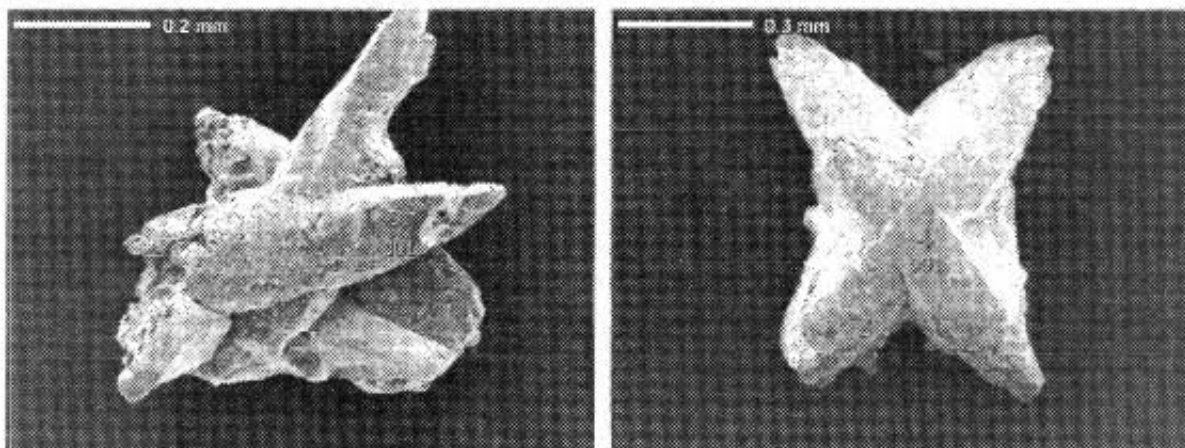


Рис. 6. Микрофрагменты карбонатных новообразований (ст. 5806, 62-й рейс НИС “Профессор Водяницкий”, 2005 г.).

Изучение химизма карбонатных корок, выполненное рентгенфлуоресцентным и рентгеноструктурным методами в Киевском Национальном университете им. Тараса Шевченко (аналитики А. В. Андреев, С. П. Савенок) показало повышенное содержание в пробах бария, карбонат плоских корок и вертикальных наростов имеет межплоскостные расстояния  $d(104) — 3,001\text{Å}$  и  $3,009\text{Å}$ , т. е. меньше чем у обычного кальцита  $d(104) — 3,035\text{Å}$ , что характерно для магниевых карбонатов. В сферолитах почти полностью отсутствуют кальцит, а карбонатная составляющая представлена, возможно, фатеритом или альстенитом (ромбический  $\text{CaBa}(\text{CO}_3)_2$ ). Выводы сделаны на основании сравнения соотношения полученных данных с интенсивностями дифракционных максимумов барита  $d(200) — 3,577\text{Å}$  и  $d(210) — 3,319\text{Å}$  [21].

Изотопный состав углерода определялся на масс-спектрометре Ми-1201 МВ в лаборатории Отдела геохимии изотопов и геохронологии ИГМР НАНУ (аналитики В. С. Мороз, Л. И. Проскурко). Для плоских корок  $d^{13}\text{C}$  составляет  $28,5\text{‰}$ , для вертикальных наростов —  $28,6\text{‰}$ , для бактериальных матов —  $40,1\text{‰}$ .

По данным радиоуглеродного датирования (см. табл., ст. 5660), карбонаты, развитые в районе вулкана Двуреченского, относительно молодые. Возраст корок, развитых на илах, составляет  $5200 \pm 120$  лет. Трубочатые наросты являются вторичными в стадии развития постройки. Одна из трубчатых форм длиной 8 см имеет в основании возраст  $4300 \pm 140$  лет, а в верхней части  $3500 \pm 140$  лет.

При драгировании на Форосском выступе континентального склона Черного моря (ст. 5861) с глубины 1383 м наряду с немногочисленными известняками и мергелями палеогена был поднят необычный образец, представляющий собой светлосерый изогнутый обломок твердой известковой породы размером 10 см. Поверхность образца покрыта неправильной формы мелкими углублениями. На сколе порода темнее, чем на поверхности. Под микроскопом (обр. 5861/1) порода кажется мономинеральной, имеет панидиоморфнозернистую структуру и состоит из кристаллографически очерченных мелких зерен размером  $0,02–0,04$  мм, имеющих некоторые оптические характеристики кальцита (одноосные, отрицательные), но обладающих, однако, меньшей псевдоадсорбцией и необычной формой кристаллов. Последние, как видно при увеличении объектива  $20\times$ , представляют собой гексагональные призмы с дипирамидальными головками, при этом гексагональные разрезы не изотропны, как должно быть, а имеют яркие цвета интерференции и обычно несут внутренний темный изотропный шестиугольный контур, повторяющий наружный. При еще большем увеличении в режиме топосъемки микроанализатора также видно, что удлиненнопризматические кристаллы чередуются с гексагональными (или псевдогексагональными?) формами (рис. 7).

Для этого образца в Киевском Национальном университете им. Тараса Шевченко был выполнен рентгеноструктурный анализ (аналитик С. П. Савенок), установивший многофазность объекта. Компьютерная обработка рентгенограммы (рис. 8) выявила 4 минеральные фазы: преобладает каль-



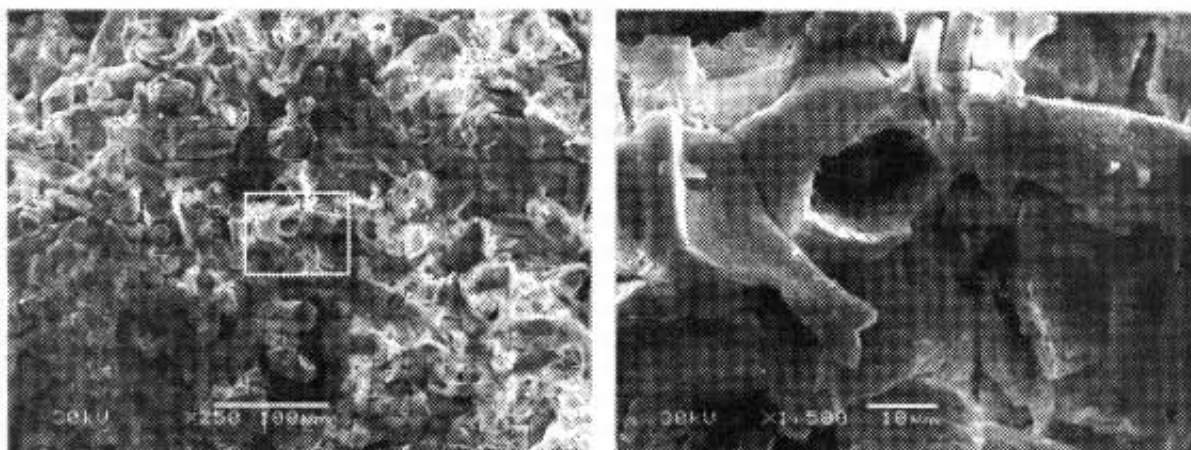


Рис. 7. Микрофрагмент предполагаемого моногидрокальцита. Удлиненные призматические кристаллы чередуются с гексагональными (или псевдогексагональными?) формами.

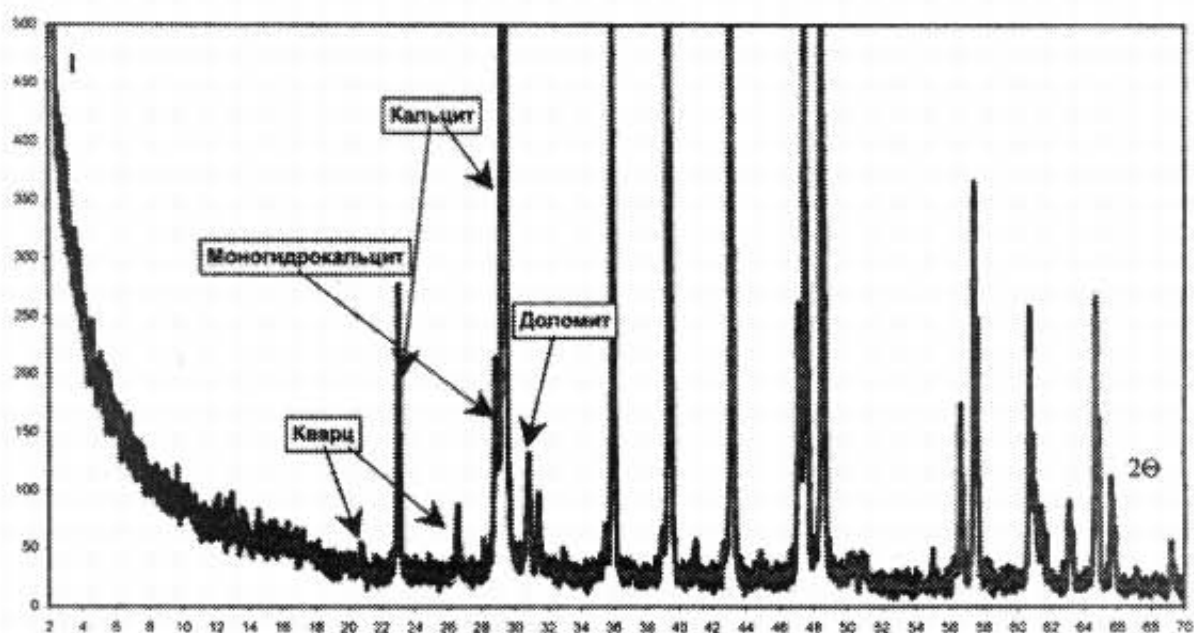


Рис. 8. Рентгенограмма образца 5861/1, выполненная в Киевском Национальном университете им. Тараса Шевченко (аналитик С. П. Савенко).

цит, в незначительных количествах доломит, немного кварца (последний виден в шлифах в виде редких отдельных зерен). А вот вторая по значимости фаза принадлежит очень редкому минералу — моногидрокальциту —  $\text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (по другим данным  $\text{CaCO}_3 \cdot 0,65\text{H}_2\text{O}$ ).

Моногидрокальцит впервые был обнаружен в карбонатных новообразованиях среди донных отложений в прибрежной части оз. Иссык-Куль (Киргизия). По [17], “вещество новообразований представляет собой твердую известковистую породу, дырчатую, пористую, покрытую неровностями, неправильными бугорками и извилистыми валиками, разделенными причудливыми углублениями, переходящими в сквозные отверстия”. Это описание вполне применимо к найденному нами образцу. Именно моногидрокальцит имеет гексагональную сингонию и дипирамидальный образ кристаллов.

Позднее он был обнаружен в спелеотермах карстовых пещер Западной Германии [27], в озерах Феллмонгери и Бутлер на юго-востоке Южной Австралии [30], в осадках озер Майбалык и Текеколь (Северный Казахстан) [26], а в последнее время — в донных осадках оз. Хубсугул (Монголия) [5]. Во всех случаях моногидрокальцит сосуществует с несколькими карбонатными минералами в виде корок, конкреций и образуется в солоноватоводных водоемах на глубине до 7 м. Моногидрокальцит метастабилен и при атмосферном давлении рано или поздно (время точно не установлено) переходит в кальцит. Однако известно, что уменьшение температуры и повышение гидростатического давления способствуют стабильности моногидрокальцита [28]. Поэтому можно допустить, что на дне Черного моря в разломных зонах Прикрымского континентального склона, в местах пресноводной разгрузки, где вода опресняется и охлаждается, возможно образование моногидрокальцита. В шлифе видны, по сути, псевдоморфозы кальцита по моногидрокальциту, а первичный минерал законсервирован в виде темного контура.

Повторный рентгеноструктурный анализ исследуемого образца, выполненный в ИГМР НАНУ спустя полгода (аналитик Г. И. Сиротенко), не подтвердил наличие моногидрокальцита, установив лишь кальцит с примесью доломита. Методом ИК-спектromетрии в ИГМР НАНУ в этом образце также не был выявлен водосодержащий карбонат (аналитик Е. А. Ильченко). Поэтому однозначно говорить о находке моногидрокальцита не приходится, но нельзя и проигнорировать необычные формы выделения карбонатов на дне Черного моря.

Все исследователи, включая авторов, едины в том, что главный минерал карбонатных новообразований — кальцит, в некоторых случаях арагонит [6, 10, 23]. Однако, минералогически это гораздо более сложные образования. Предположительно зафиксированы моногидрокальцит и альстонит, в ряде случаев — минералы бария.

Повсеместно в нерастворимом остатке карбонатов (после обработки в HCl) присутствуют окатанные и полуокатанные зерна кварца, мелкие кристаллики пирита, шероховатые с поверхности мелкие сферолиты марказита, космические шарики. В двух случаях установлен маргарит и пирофиллит. Все это — результат механического загрязнения пористых и кавернозных построек, отчасти, возможно, при драгировании по толще осадков.

Представления о происхождении карбонатных новообразований, приуроченных к метансодержащим газовыделениям, довольно разноречивы, хотя все исследователи склоняются к мысли о генезисе карбонатов за счет окисления метана и углеводородных газов вообще до  $\text{CO}_2$  двумя способами — химическим и биохимическим. Химическое окисление предполагает изменение метана, например, при распреснении морской воды субмаринными водами. Биохимический путь допускает бактериальное окисление метана и формирование углекислоты, увязывающейся в составе карбонатов. Источником метана могут быть газовыделения из глубоких недр, газогидраты, органическое вещество осадков.

Подобная схема может быть принята для мелководных новообразований шельфа, где в составе вод содержится кислород и возможны процессы

окисления. Трудно, однако, допускать развитие процесса окисления метана в глубоководной сероводородной среде. Кроме того, даже на шельфе карбонатные новообразования фиксируются не возле каждого сипа, а лишь в некоторых из них. При процессах окисления метана они должны были бы развиваться повсеместно.

Изучение газового состава грязевых вулканов, развитых в прилежащих к Черному морю районах Керченского и Таманского полуостровов позволяет преодолеть кажущееся противоречие.

В составе газов грязевых вулканов, кроме метана, постоянно содержатся углекислый газ, тяжелые углеводороды, азот, аргон, гелий, сероводород и др. [25]. Главные компоненты — метан (80–89%) и углекислый газ (от долей процента до 91,7%). Содержание углекислоты меняется от незначительных до высоких значений концентраций за короткое время [2]. Природа углекислоты в составе газов сложна — от глубинной метаморфической и, возможно, магматической до продуктов выщелачивания карбонатов горячими растворами [3].

Грязевулканические очаги на суше сопровождаются частыми травертиновыми образованиями, хотя и не во всех грязевых вулканах. Здесь, таким образом, также прослеживается избирательность образования карбонатов, как и на шельфе. И эту избирательность легко объяснить не повсеместным присутствием углекислоты в составе газов грязевых вулканов.

Не отрицая принципиально возможность окисления метана в водной толще до углекислоты, для новообразований карбонатов в глубоководной толще Черного моря исходный материал мы видим скорее в выделении углекислоты в составе газов.

Что касается минералогической стороны вопроса, то первичные выделения карбонатов, надо полагать, были очень тонкодисперсными или даже аморфными, как в литификатах [8], затем могли преобразовываться в моногидрокальцит или непосредственно в кальцит, в ряде случаев проходя еще стадию арагонита с последующим изменением в кальцит, как наиболее устойчивую форму карбоната кальция. Электронномикроскопическое изучение выделений карбонатов позволяет предположить такой путь, учитывая многочисленные удлиненные формы кристаллов, характерные для арагонита.

Наличие сульфата бария объясняется выносом бария и сернистых соединений газами.

Для выяснения генетической принадлежности флюидов, создающих аутигенные карбонаты, определяется изотопный состав углерода [3, 6, 11, 15].

К сожалению, вопрос о природе газов с помощью изучения их изотопии, в частности изотопии углерода, в условиях зоны субдукции, где развиты газовые выходы, разрешить трудно, ибо погружение содержащих органическое вещество мощных толщ одной плиты под другую плиту может вызывать перегонку захороненного органического вещества с генерацией углекислоты, и оценивать природу последней поэтому затруднительно.

Таким образом, проведенное минералогическое изучение карбонатных образований Черного моря, связанных с газовым вулканизмом, позволяет

установить в их составе преобладающий минерал кальцит с различным содержанием магния и бария, арагонит, доломит, кутнагорит, предположительно моногидрокальцит, альстонит, а также также норсетит и барит. Сведения о минеральном составе карбонатных новообразований как производных процесса газовой выделения накапливались постепенно и пополнялись по мере использования новых лабораторных средств и методов исследования. Весьма возможно, что в дальнейшем список минералов будет увеличен.

Возраст карбонатных построек колеблется в широких пределах от 3 до 17 и более тысяч лет. Максимальные значения достигали 30 тысяч лет, но, видимо, эти цифры обусловлены предельными возможностями радиоуглеродного метода, и существуют более древние образования, что свидетельствует о длительности процесса газовой выделения и связанного с ним аутигенного карбонатообразования.

Генетически образование карбонатов кальция, магния, бария, сульфата бария связано, возможно, не столько с окислением метана, сколько с процессами выноса углекислоты, особенно в районах развития грязевых вулканов. Изучение грязевых вулканов Керченско-Таманской зоны, находки новообразованных травертинов со всей очевидностью свидетельствуют о важной роли углекислоты в составе газов и о возможности такого процесса в море.

1. *Бетехтин А. Г.* Минералогия.— М.: Гос. изд-во геол. литературы, 1950.— С. 505–508.

2. *Войтов Г. И.* О химических и изотопно-углеродных нестабильностях грифонных газов грязевых вулканов (на примере Южно-Каспийской и Таманской грязевулканических провинций) // *Геохим.*— № 4.— 2001.— С. 422–433.

3. *Галимов Э. М.* Геохимия стабильных изотопов углерода.— М.: Недра, 1968.— 224 с.

4. *Геворкьян В. Х., Бураков В. И., Исагулова Ю. К. и др.* Газовыделяющие постройки на дне северо-западной части Черного моря // *ДАН УССР.*— № 4.— 1991.— С. 80–85.

5. *Жданова А. Н.* Моногидрокальцит в донных осадках озера Хубсугул (Монголия) // *Строение литосфера и геодинамика. Мат-лы XXI Всероссийской молодежн. конф. (отв. ред. Г. Ф. Уфимцев).*— Иркутск, 2005.— С. 142–143.

6. *Иванов М. В., Поликарпов Г. Г., Леин А. Ю. и др.* Биогеохимия цикла углерода в районе метановых газовойделений Черного моря // *Докл. АН СССР, 1991.*— Т. 3.— № 5.— С. 1235–1240.

7. *Костов И.* Минералогия.— М.: Мир, 1971.— С. 529–530.

8. *Кутний В. А., Иноземцев Ю. И.* Литификаты как показатель деятельности газовых факелов на северо-западе Черного моря // *Геологические проблемы Черного моря.*— К., 2001.— С. 216–227.

9. *Лазаренко С. К., Винар О. М.* Мінералогічний словник.— К.: Наук. думка, 1975.— 772 с.

10. *Леин А. Ю.* Потоки метана из холодных метановых сипов Черного и Норвежского морей: количественные оценки // *Геохимия, 2005.*— № 4.— С. 138–159.

11. *Леин А. Ю., Гальченко В. Ф., Покровский Б. Г. и др.* Морские карбонатные конкреции как результат процессов микробного окисления газ-гидратного метана в Охотском море // *Геохимия, 1989.*— № 10.— С. 1396–1406.

12. *Леин А. Ю., Горшков А. И., Пименов Н. В. и др.* Аутигенные карбонаты на метановых сипах в Норвежском море: минералогия, геохимия, генезис // *Литол. и полезн. ископ., 2000.*— № 4.— С. 339–354.

13. *Леин А. Ю., Иванов М. В., Пименов Н. В., Гулин М. Б.* Геохимические особенности карбонатных построек, образующихся при микробном окислении метана в анаэробных условиях // *Микробиология.*— 2002.— Т. 71.— № 1.— С. 89–102.
14. *Леин А. Ю., Логвиненко Н. В., Волков И. И. и др.* Минеральный и изотопный состав диагенетических карбонатных минералов конкреций из восстановленных осадков Калифорнийского залива // *Докл. АН СССР.*— 1975.— Т. 224.— № 2.— С. 426–429.
15. *Лидер М. Р.* Седиментология.— М.: Мир, 1986.— 439 с.
16. Минералогические таблицы. Справочник. (Е. И. Семенов, О. Е. Юшко-Захарова, И. Е. Максимюк и др.).— М.: Недра, 1981.— С. 116.
17. *Сапожников Д. Г., Цветков А. И.* Выделение водного карбоната кальция на дне оз. Иссык-Куль // *ДАН СССР,* 1959.— Т. 124.— № 2.— С. 402–405.
18. *Шнюков Е. Ф., Зиборов А. П.* Минеральные богатства Черного моря.— К., 2004.— 277 с.
19. *Шнюков Е. Ф., Кутний В. А.* Карбонатные образования как производное газовой выделений на дне Черного моря // *Геофиз. журн.*— № 2.— Т. 25.— 2003.— С. 90–99.
20. *Шнюков Е. Ф., Леин А. Ю., Егоров В. Н. и др.* Обнаружение в Черном море глубоководных карбонатных построек биогенного происхождения // *ДАН Украины.*— № 1.— 2004.— С. 118–122.
21. *Шнюков Е. Ф., Пасынков А. А., Клещенко С. А., Кутний В. А.* Крупнейший газовый фонтан Черноморской впадины // *Геофиз. журн.,* 2003.— № 2.— Т. 25.— С. 170–176.
22. *Шнюков Е. Ф., Соболевский Ю. В., Гнатенко Г. И. и др.* Грязевые вулканы Керченско-Таманской области. Атлас.— К.: Наук. думка, 1986.— 149 с.
23. *Шнюков Е. Ф., Соболевский Ю. В., Кутний В. А.* Необычные карбонатные постройки континентального склона северо-западной части Черного моря — вероятное следствие дегазации недр // *Литол. и полезн. ископ. сентябрь — октябрь,* № 5.— 1995.— С. 451–461.
24. *Шнюков Е. Ф., Старостенко В. И., Гожик П. Ф. и др.* О газоотдаче дна Черного моря // *Геол. журн.,* 2001.— № 4.— С. 7–14.
25. *Шнюков Е. Ф., Шереметьев В. М., Маслаков Н. А. и др.* Грязевые вулканы Керченско-Таманского региона.— Краснодар, 2005.— 176 с.
26. *Штеренберг Л. Е., Александрова В. А., Божевольнова Н. А. и др.* Моногидрокарбонат ( $\text{CaCO}_3 \cdot \text{CH}_4$ ) в осадках озер Майбалык и Текеколь (заповедник Боровое, Северный Казахстан) // *Литол. и полезн. ископ.,* 1983.— № 1.— С. 89–100.
27. *Fishbeck R., Muller G.* Monohydrocalcite, Hydromagnesite, Nesquehonite, Dolomite, Aragonite and Calcite in Speleotherms of the Frankische Schweiz, Western Germany // *Contr. Mineral and Petrol.*— 1971.— V. 33.— P. 87–82.
28. *Hull H., Turrnbull A. G.* A Thermochemical Study of Monohydrocalcite // *Geochim. et Cosmochim. Acta.*— 1973.— V. 37.— P. 685–694.
29. *Matsumoto R.* Vuggy Carbonate Crust Formed by Hydrocarbon Seepage on the Continental Shelf of Baffin Island Northeast Canada // *Geochem. J.*— 1990.— 24.— P. 143–158.
30. *Taylor G. F.* The Occurrence of Monohydrocalcite in the Two Small Lakes in South-East South Australia // *Amer. Mineralogist.*— 1975.— V. 60.— P. 690–697.

Наведено нові дані з мінералогії карбонатних утворень, пов'язаних з діяльністю метанових джерел на дні Чорного моря. Припущено, що джерелом  $\text{CO}_2$ , що формує карбонати, постають гази грязьових вулканів та сипів.

New data on the mineralogy of carbonate formations associated with the activity of methane emissions on the Black Sea floor are given. Gases escaping from mud volcanoes and seeps are suggested to be a source of  $\text{CO}_2$  when forming of carbonates.