

# Изотопы серы и углерода на активных гидротермальных полях Срединно-Атлантического хребта

А. Ю. Леин

Институт океанологии им. П. П. Ширшова РАН (ИОРАН)

**Аннотация.** На основании экспериментальных данных по изотопному составу соединений серы и углерода в горячих растворах, сульфидных рудах и в биомассе организмов гидротермальных сообществ на 4-х разновозрастных активных полях САХ (14°, 26°, 29° и 36° с.ш.) рассмотрены изотопно-геохимические особенности “осевых” и “глубинных” циркуляционных гидротермальных систем. Глубинные системы отличаются от осевых повышенными концентрациями изотопно-тяжелого  $\text{CH}_4$  ( $\delta^{13}\text{C} = -13,4 \div -14,3\text{‰}$ ) во флюидах и нефтяных углеводородов в составе сульфидных руд. Установлена изотопная неоднородность  $\text{C}_{\text{орг}}$  в сульфидных рудах, подтверждающая его полигенную природу. Основной составляющей  $\text{C}_{\text{орг}}$  всех изученных руд является “свежая” и/или термически преобразованная биомасса организмов гидротермального сообщества, живущих за счет процессов хемосинтеза на  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_2$  и др. восстановленных соединениях гидротерм и отличающихся от обычного фотосинтезированного  $\text{C}_{\text{орг}}$ . в океане или аномально легким ( $\delta^{13}\text{C} \approx -30\text{‰}$ ) или аномально тяжелым ( $\delta^{13}\text{C} \approx -11\text{‰}$ ) изотопным составом органического углерода. Метан гидротермальных флюидов, в отличие от  $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{H}_2$ , лишь частично утилизируется микробным сообществом и поэтому должен составлять основную часть пула растворенного  $\text{CH}_4$  в глубинных водах океана.

## Введение

Изотопный состав серы и углерода – один из наиболее надежных и информативных показателей в геохимии гидротермального процесса, дающий представление о генезисе источника и о дальнейших путях преобразования соединений этих двух элементов на поверхности дна. Уже в первых работах [Arnold and Sheppard, 1981; Styrer et al., 1981], посвященных изучению изотопного состава серы гидротермальных сульфидных руд срединно-океанических хребтов (СОХ) было установлено, что сера рудообразующего раствора включает в себя серу из двух источников: (1) сульфидную серу из магматических пород ( $\delta^{34}\text{S}=0,0\text{‰}$ ) и (2) серу, образованную при восстановлении сульфата океанической воды ( $\delta^{34}\text{S-SO}_4=20\text{‰}$ ). Результаты изотопного анализа серы растворов и руд, а также результаты компьютерного моделирования дали основание считать, что

причиной утяжеления изотопов гидротермальной серы относительно серы магматических сульфидов является увеличение доли изотопно-тяжелой серы, образующейся при восстановлении сульфат-иона океанической воды, на фоне постепенного уменьшения магматической серы в результате метасоматической преобразованности пород океанской коры [Гричук, Леин, 1991; Леин и др., 1991].

Другими словами, разнообразие наблюдаемых в растворах и рудах значений  $\delta^{34}\text{S}$  сульфидов предлагалось объяснять разной степенью зрелости гидротермальных систем, подразделяя их на молодые “короткоживущие” и зрелые “долгоживущие” системы. Подразумевалось, что в недрах молодых систем сохраняется избыток неизмененных магматических пород (базальтов, долеритов), а в “зрелых” системах эти породы подвергаются длительной метасоматической проработке [Гричук, 1998].

Изотопный состав соединений углерода в сульфидных рудах и гидротермальных растворах СОХ и, в частности Срединно-Атлантического хребта (САХ) изучен несравненно менее детально, чем изотопный состав серных соединений. Источником соединений углерода в растворах предполагается  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  и  $\text{CH}_4$  магматических пород, суммарный ( $\Sigma\text{CO}_2$

©2000 Российский журнал наук о Земле.

Статья N RJE00049.

Онлайновая версия этой статьи опубликована 25 января 2001.  
URL: <http://eos.wdcb.ru/rjes/v03/RJE00049/RJE00049.htm>

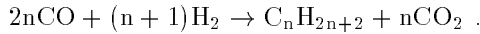
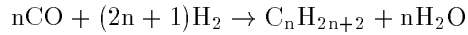
Table 1. Концентрация и изотопный состав серы и углерода во флюидах активных гидротермальных полей САХ

Район	Возраст рудного тела, 10 <sup>3</sup> лет	Тип гидротермальной системы	Породы, участвующие в образовании флюида	Положение реакционной зоны	H <sub>2</sub> S, mM	$\delta^{34}\text{S-H}_2\text{S}, \text{‰}$	H <sub>2</sub> , мкМ	CH <sub>4</sub> , мкМ	$\delta^{13}\text{C-CH}_4, \text{‰}$	CO <sub>2</sub> , mM	$\delta^{13}\text{C-CO}_2, \text{‰}$	H <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>
ТАГ (26° с.ш.)	60	осевая циркуляционная система (I тип)	базальты MORB, долериты	над осевой внутрикоровой магматической камерой	3,5÷6,7 <sup>1</sup>	6÷7 <sup>4</sup>	152-370 <sup>1</sup>	124-147 <sup>1</sup>	-14,6	2,9÷3,4 <sup>1</sup>	-5,6 <sup>1</sup>	1,2÷2,5
Брокен Спур (29° с.ш.)	1				9,3±1,7 <sup>2</sup>	-1,5÷-2,6	426÷1026	65÷130	-16,0÷-18,0			6,6÷7,9
Логачев (14°45' с.ш.)	60	глубинная циркуляционная система (II тип)	ультрабазиты, серпентиниты	на границе кора-мантии	2,5	2,2÷2,8	12600	2310	-13,8÷-14,3		-4,3	5,4
Рейнбоу (36° с.ш.)	20				2,3 <sup>3</sup>	2,4÷3,1	13000 <sup>3</sup>	2200 <sup>3</sup>	-13,4		-4÷-1	5,9

Данные: <sup>1</sup>Charlou et al., 1996; <sup>2</sup>James et al., 1994; <sup>3</sup>Donal et al., 1997; <sup>4</sup>Gemmel and Skarpe, 1998].

=  $\text{CO}_2 + \text{HCO}_3^-$ ) бикарбонат (растворенный органический углерод) морской воды.

Значения  $\delta D$  ( $\delta D \sim 100\text{‰}$ ) и  $\delta^{13}\text{C}-\text{CH}_4$  ( $\delta^{13}\text{C} - 15,0 \div -23,9\text{‰}$ , [Charlou and Donval, 1993]) позволяют думать, что основная часть метана в гидротермальных растворах СОХ образовалась в результате процесса Фишера-Тропша, т.е. в условиях высокотемпературного синтеза ( $T \geq 400^\circ\text{C}$ ) на водороде и СО:



Все сказанное касается гидротермальных растворов и руд, формирующихся в базальтах MORB и долеритах предположительно над осевой внутрикоровой магматической камерой, в так называемой (I тип) **осевой циркуляционной гидротермальной системе** [Богданов и др., 1997].

В 1997 г. был открыт новый тип гидротермальной минералообразующей системы (II тип), получивший название **глубинной циркуляционной системы**, с реакционной зоной, расположенной на границе океанической коры и мантии в ультрабазитах и серпентинитах [Богданов и др., 1997]. Это открытие почти совпало по времени с обнаружением аномально высоких концентраций  $\text{CH}_4$  в придонных водах на значительном по длине отрезке ( $\sim 2000$  км) САХ от  $12^\circ$  с.ш. до  $36^\circ$  с.ш. [Bougault et al., 1998].

Присутствие  $\text{CH}_4$  во флюидах ( $27\text{--}301$  мкМ/кг) является одной из характерных особенностей газового состава всех известных гидротермальных флюидов. Но в гидротермальных флюидах, образующихся при серпентинизации ультраосновных пород, концентрации  $\text{CH}_4$  достигают  $2200$  мкМ/кг [Donval et al, 1997], т.е. на 1–2 порядка превышают все известные ранее концентрации  $\text{CH}_4$  во флюидах осевой циркуляционной системы I типа.

Полученные новые данные по метановым аномалиям в придонных водах осевых зон САХ и экстремально высокие концентрации  $\text{CH}_4$  во флюидах двух вновь открытых активных гидротермальных полей  $14^\circ 45'$  с.ш. (Логачев) и  $36^\circ$  с.ш. (Рейнбоу), связанных с серпентинитовыми протрузиями, вновь вызвали острый интерес к вопросу о происхождении  $\text{CH}_4$  и УВ флюидов, в частности, в связи с проблемами нефтегазообразования. Этот факт нашел отражение в ряде научных публикаций [Дмитриев и др., 1999; Дмитриевский и др., 1997].

Цель настоящей статьи – обобщение результатов исследования изотопного состава соединений серы и углерода в растворах, рудах и в биомассе гидротермальных сообществ на гидротермальных полях разного возраста, относящихся к двум разным типам гидротермальных систем, на примере 4-х активных

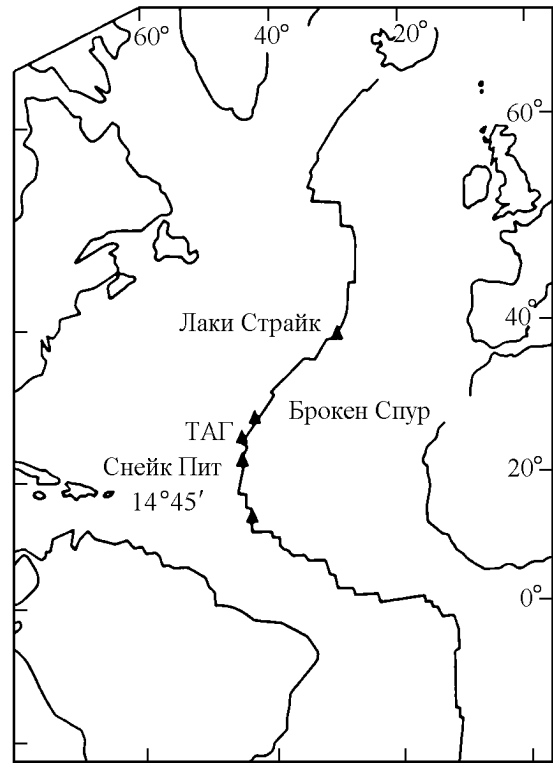


Рис. 1. Географическое расположение гидротермальных полей Срединно-Атлантического хребта.

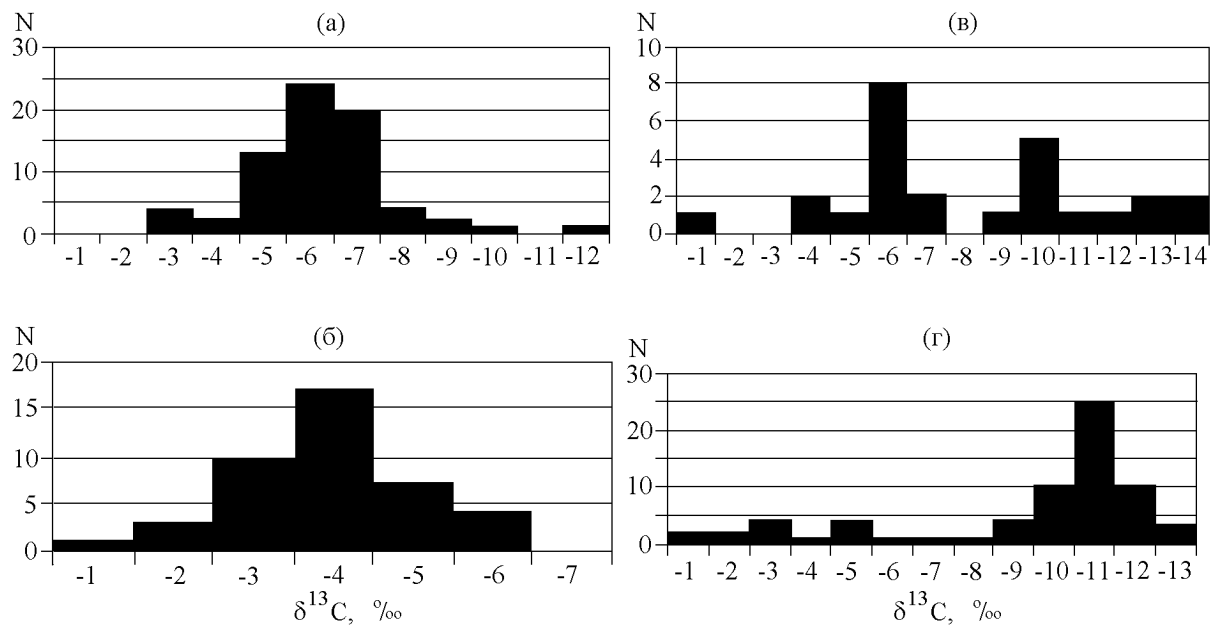
полей САХ  $14^\circ 45'$ ,  $26^\circ$ ,  $29^\circ$  и  $36^\circ$  с.ш. САХ (рис. 1, табл. 1).

## Изотопный состав серы

**Рудопроявление ТАГ.** Первые данные по изотопному составу серы сульфидных руд, отобранных с поверхности ТАГ, показали существенное обогащение входящей в их состав серы тяжелым изотопом  $^{34}\text{S}$  [Lein и др., 1991, 1993]. В 1994 г. с помощью ГОА “Мир-1” и “Мир-2” была собрана и проанализирована более представительная коллекция сульфидных руд с поверхности рудного холма ТАГ (рис. 2а). Колебания значений  $\delta^{34}\text{S}$  наблюдались в пределах от  $2,2$  до  $11,2\text{‰}$ .

Изотопные исследования сульфидных руд и сульфидсодержащих пород, слагающих холм ТАГ, были проведены также на образцах, полученных при глубоководном бурении холма в 1995 г. [Gemmell and Sharpe, 1998]. Всего этими авторами было изучено 103 пробы. Средняя величина  $\delta^{34}\text{S}$  сульфидной серы составила  $7,2\text{‰}$  при вариациях от  $0,35$  до  $10,27\text{‰}$ .

Анализ материалов бурения показал, что длинная история гидротермальной активности ТАГ состоит из чередований высокотемпературных и хо-



**Рис. 2.** Гистограмма значений  $\delta^{34}\text{S}$  серы сульфидных руд активных гидротермальных полей САХ: а – ТАГ (по [Богданов и др., 1992; Леин и др., 1991, 1993] с дополнениями); б – Брокен Спур (по [Duckworth et al., 1995] с дополнениями); в – Логачев (по [Богданов и др., 1997]); г – Рейнбоу (данная работа).

лодных периодов. Для объяснения тяжелого изотопного состава сульфидной серы привлекается возможность проникновения холодной морской воды в рудное тело, в результате которого растворялись сульфатные минералы (гипс, ангидрит и др.), утяжеляя изотопный состав серы сульфидов на последующем восстановительном этапе жизни гидротермального холма. Следует заметить, что бурение проводилось на флангах, а не в центре холма, где возможно большее участие сульфата океанских вод в формировании рудного раствора по сравнению с центральной активной зоной, находящейся под влиянием горячего глубинного флюида.

Таким образом, анализ большого массива данных подтвердил выводы об аномально высоком содержании тяжелого изотопа серы в рудах гидротермальной системы ТАГ.

**Рудопроявление Брокен Спур.** Проведено определение изотопного состава серы в образцах сульфидных руд (рис. 2б) и в  $\text{H}_2\text{S}$  из 2-х проб горячего флюида (табл. 1). Трубообразные постройки и шпилевидные сульфидные образования представлены преимущественно халькопирит-изокубанит-пирротин-ангидритовой минеральной ассоциацией. Массивные сульфиды с поверхности холмов и из основания труб состоят из пирита и сфалерита.

Исследования проб сульфидопроявления Брокен

Спур показало различие не только в минеральных парагенезисах, но и в изотопном составе серы в рудах с поверхности холмообразных построек по сравнению с рудными трубами (chimneys). Пирит-сфалеритовые и сфалерит-пиритовые руды, слагающие поверхность холмов и основания труб, обеднены тяжелым изотопом по сравнению с изокубанит-халькопиритовой ассоциацией собственно трубообразных построек в среднем на  $1\text{‰}$ . По изотопным и текстурно-структурным данным предполагается, что медьсодержащие сульфиды сформировались из более поздних растворов, в образовании  $\text{H}_2\text{S}$  которых принимала участие сера сульфат-иона морской воды, контактирующей с горячими базальтами.

Близкие значения  $\delta^{34}\text{S}$  сульфидов приводятся для руд проявления Снейк Пит [Kase et al., 1990]. Имеющиеся данные по изотопному составу серы сульфидных руд из осевых гидротермальных циркуляционных систем I типа как будто бы в общих чертах подтверждают предложенную модель приуроченности изотопно-тяжелых руд к долгоживущим системам, а изотопно-легких – к молодым (рис. 2).

**Рудопроявление Логачев.** Гидротермальный флюид поля Логачев исследовался нами в 1998 г. в 41 рейсе НИС “Академик Мстислав Келдыш”. Значения  $\delta^{34}\text{S}$  серы растворенного  $\text{H}_2\text{S}$  (табл. 1) и сульфидной взвеси варьировали от 2,2 до 2,8‰, т.е. были

заметно обеднены изотопом  $^{34}\text{S}$  по сравнению с серой сульфидных руд, среднее значение  $\delta^{34}\text{S}$  которой равно  $7,6\text{‰}$  (рис. 2в). Минеральные ассоциации и текстурно-структурные особенности руд детально описаны в работе *Богданов и др.* [1997]. Исследования выявили неоднородность изотопного состава серы сульфидных минералов. Авторы цитируемой работы говорят о двух противоположных тенденциях “в изменении соотношения изотопов серы в более поздних минералах: в сульфидах, кристаллизующихся на стенках канала, увеличивается доля легкого изотопа серы, а в сульфидах, замещающих ранние минералы или отлагающихся на внешних стенках постройки, повышается доля изотопно-тяжелой серы”.

Наличие этих двух тенденций *Богданов и др.* [1997] объясняют двумя процессами. Во внешних зонах постройки обогащение серы сульфидов изотопом  $^{34}\text{S}$  вызвано участием в сульфидообразовании сульфат-иона океанской воды, а увеличение доли изотопно-легкой серы в сероводороде флюида и в наиболее поздних минеральных ассоциациях сульфидов может быть результатом вскипания минералообразующего флюида.

Итак, в процессе сепарации (вскипания) флюида изотопно-легкий сульфид ( $\delta^{34}\text{S} = 2,2\text{--}2,8\text{‰}$ , табл. 1) может оставаться в растворе и достигать поверхности дна в составе горячего флюида, частично осаждающаяся в порах и трещинах ( $\delta^{34}\text{S} = 3,4\text{‰}$ , рис. 2в), а изотопно-тяжелые сульфиды осаждаются в подповерхностных условиях, возможно, образуя там штокверковые и жильные рудные тела.

**Рудопроявление Рейнбоу.** Исследование поля Рейнбоу проводилось нами осенью 1998 и 1999 гг., в 41, 42 рейсах НИС “Академик Мстислав Келдыш”. Рудный материал в коллекции представлен фрагментами неактивных и активных труб и массивными сульфидами из тел самих построек (свалы руд). Руды из отдельно стоящих курильщиков состоят из сульфидов Fe, Cu, Zn, часто с преобладанием цинковой минерализации. Руды из внешней зоны гидротермальных холмов имеют преимущественно медную специализацию. Во всех рудах присутствуют сульфиды железа – пирротин, пирит или марказит. По данным рентгенофлуоресцентного анализа в типичной сфалеритовой руде содержание Zn составляет около 30%, Cu~8%, Fe~18%, S~20%, Co~0,4%. В типичной медной руде – Zn~1,6%, Cu~22%, Fe~45%, S~22%, Co~0,9%. Среди основных минеральных фаз следует отметить высокотемпературный кубанит, содержащий 1,3% Co, несколько поколений сфалерита, в том числе его железистые разновидности (до 18% Fe), а также пирротин и пирит. Выделены

три основные парагенные минеральные ассоциации: ранняя – пиритовая, главная – пирротин-пирит-сфалерит-халькопиритовая (кубанитовая) и поздняя – марказит(?)–пирит-халькопирит(+ борнит и ковеллин)- Fe-сфалеритовая.

Значения  $\delta^{34}\text{S}$  сульфидной серы колеблются в пределах от  $0,5$  до  $12,2\text{‰}$ . Наиболее поздние минералы – относительно крупные кристаллы (1–3 мм) халькопирита из центрального канала средней части трубы и тонкодисперсный железистый сфалерит из верхней части трубы – обеднены тяжелым изотопом  $^{34}\text{S}$  и имеют значения  $\delta^{34}\text{S}$  соответственно  $0,5$  и  $0,6\text{‰}$  (рис. 2г).

Значения  $\delta^{34}\text{S}$  растворенного сероводорода исследованных нами горячих флюидов поля Рейнбоу изменяются от  $2,4$  до  $3,1\text{‰}$  (табл. 1). С помощью приборов, установленных на ГОА “Мир-1”, на поле Рейнбоу, так же как на поле Логачев, наблюдалось пульсационное чередование выходящих на поверхность высокосоленых и опресненных разнотемпературных ( $T = 220\text{--}360^\circ$ ) флюидов. Это свидетельствует в пользу явления подповерхностной фазовой сепарации гидротермального раствора, приводящей, так же как на поле Логачев, к фракционированию химических элементов и их изотопов.

Анализ приведенных данных показал, что пределы вариаций значений  $\delta^{34}\text{S}$  серы современных полиметаллических гидротермальных сульфидных руд в океане ( $0,3\text{--}12,2\text{‰}$ ) совпадают практически с пределами значений  $\delta^{34}\text{S}$  серы древних полиметаллических залежей на континентах [*Krouse and Grinenko*, 1991]. Средний изотопный состав серы гидротермальных руд континентов оценивается этими авторами величиной  $\sim 3,5\text{‰}$ , средний изотопный состав серы гидротермальных руд четырех активных полей САХ составил  $4\text{‰}$ .

### Хемосинтез на $\text{H}_2\text{S}$ флюидов и изотопный состав серы биомассы животных гидротермальных сообществ

Выходящий на поверхность дна  $\text{H}_2\text{S}$  гидротермальных флюидов и его производные ( $\text{S}^0$ , тиосульфаты) являются основным субстратом для процесса бактериального синтеза ОВ – процесса хемосинтеза. Вовлечение минеральных соединений серы микроорганизмами в процессы синтеза органических соединений является крупномасштабным биогеохимическим процессом глобального цикла серы.

Изотопные данные подтвердили, что окисление  $\text{H}_2\text{S}$  флюида осуществляется различными хемоавтотрофными микроорганизмами: свободными, прикрепленными (обрастания, маты) и бактериями–

**Таблица 2.** Изотопный состав серы биомассы основных животных на активных гидротермальных полях САХ

Гидротермальное поле	Животное	Ткани	Тип питания	$\delta^{34}\text{S}, \text{‰}$
ТАГ	Rimicaris exoculata	мягкие ткани	тиотрофия	2,6÷3,4
Брокен Спур				-0,7÷2,1
Логачев	Rimicaris exoculata	брюшки	тиотрофия	2,4÷2,7
	Bathymodiolus sp.	жабры	тиотрофия	2,9÷3,1
Рейнбоу	Rimicaris exoculata	брюшки	тиотрофия	2,3÷2,6
	Bathymodiolus sp.	жабры	тиотрофия+метанотрофия	2,7÷3,4
Лаки Страйк*	Bathymodiolus sp.	мышцы	миксотрофия: тиотрофия и метанотрофия	3,7±0,5

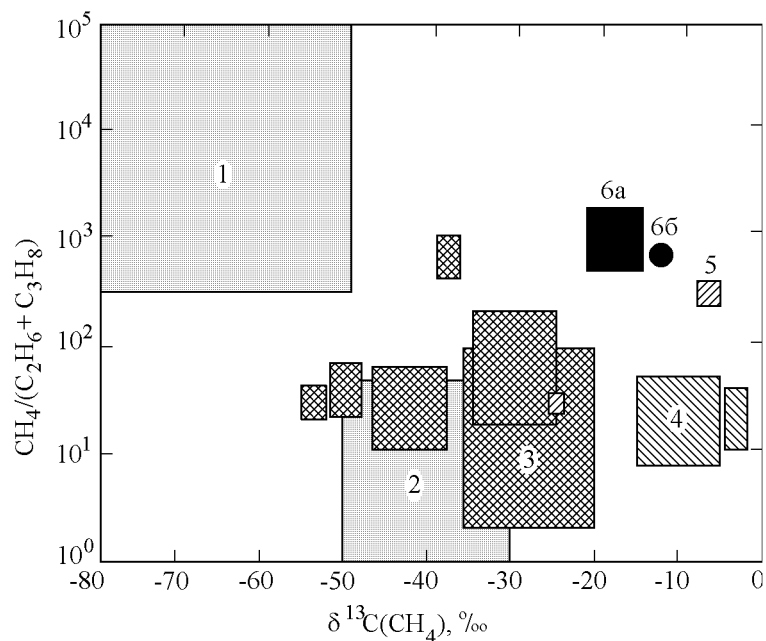
\*[Van Dover et al., 1996].

симбионтами [Leun и др., 1988; Vetter and Fry, 1998]. Все измерения изотопного состава серы биомассы различных организмов гидротермальных сообществ САХ имеют близкие пределы значений  $\delta^{34}\text{S} = -0,7 \div +3,7 \text{‰}$  (табл. 2). Эти данные, во-первых, свидетельствуют о сравнительно гомогенном и легком изотопном составе  $\text{H}_2\text{S}$  флюидов и, во-вторых, говорят об отсутствии сколько-нибудь заметного фрак-

ционирования при бактериальном окислении восстановленных соединений.

Симбиотрофные животные имеют практически такой же изотопный состав серы, что и хемоавтотрофные бактерии, заключенные в их специализированных тканях, т.е. наследуют изотопный состав исходных восстановленных соединений из флюидов.

Это позволяет использовать данные по сере био-



**Рис. 3.** График зависимости отношения  $\text{CH}_4/(\text{C}_2\text{H}_6 + \text{C}_3\text{H}_8)$  и  $\delta^{13}\text{C}-\text{CH}_4$  для метана различного генезиса: 1) микробного, 2) термогенного, 3) докембрийских сланцев, 4) изверженных пород, 5) офиолитов, 6а-6б) гидротермального метана: 6а – из базальтов, 6б – из серпентинитов (по [Horita and Berndt, 1999] с добавлениями).

Таблица 3. Значения  $\delta^{13}\text{C}-\text{C}_{\text{орг}}$  сульфидных руд СОХ

Рудопоявление	Краткая характеристика	$\delta^{13}\text{C}, ‰$
ЮЗ часть Тихого океана, задуговой спрединг		
бассейн Манус	сульфидные руды	$\frac{-21,8 \div -25,4}{-23,6}$
бассейн Лау	сульфидные руды	$\frac{-24,8 \div -25,6}{-25,2}$
Тихий океан		
г. Осевая	хребет Хуан де Фука, сульфидные руды	-25,0
бассейн Гуаймас	Калифорнийский залив, сульфидные руды	$\frac{-22,0 \div -26,9}{-24,6}$
Атлантический океан		
ТАГ	сульфидные руды осадки с рудными минералами	$\frac{-26,1 \div -26,3}{-22,6 \div -23,8}$
Брокен Спур	сульфидные руды	-24,4
Логачев	сульфидные руды осадки с рудой	$\frac{-26,5 \div -27,8}{-22,7 \div -23,3}$
Рейнбоу	сфалерит-халькопиритовая руда сфалеритовая крепкая корка на верхушке трубы нижняя часть сегмента трубы, сложенной плотным сфалеритом центральный канал трубы, сложенной микрозернистым рыхлым халькопиритом рыхлый темносерый микрокристаллический сфалерит с редкими мелкими кристаллами ангидрита желтый явнокристаллический халькопирит из внутренних стенок канала марказит-пиритовая микрозернистая масса из широкой внутренней полости халькопирит (+ борнит + ковеллин) из внешней зоны трубы сфалерит из внешней зоны трубы сфалеритовая труба (средняя проба) сфалеритовая труба сфалерит-халькопиритовая руда халькопирит + сфалерит, внутренняя часть трубы та же труба, но нижняя ее часть, внешняя зона халькопирит + сфалерит сфалерит + халькопирит, центральная зона канала трубы в ее верхней части сфалерит + халькопирит, руда без окисленной корки сфалерит + халькопирит (борнит, ковеллин) и мелкие кристаллики ангидрита	$\frac{-21,3}{-22,8}$ -24,7 -21,1 -22,1 -28,6 -26,3 -22,8 -21,1 -24,8 -23,1 -27,2 -26,5 -23,0 -24,5 -27,9 -30,2 -26,3
		Пределы -21,1 ÷ -30,2
		Среднее -24,7

**Таблица 4.** Изотопный состав  $C_{org}$  взвеси (на фильтрах) из водной толщи над активным полем Рейнбоу

Краткая характеристика проб	$\delta^{13}C, ‰$
Взвесь на фильтрах из 30 литровых батометров Нискина, установленных на ГОА “Мир-1” и “Мир-2”	
Придонные слои воды над “курильщиками”, черные дымы	
черный осадок на фильтре	-23,9
черный осадок на фильтре	-25,6
красновато-коричневый	-25,9
коричневый	-22,6
коричневый	-25,8
Взвесь на фильтрах из плюма на глубинах	
1700 м	-27,0
1783 м	-27,3
1897 м	-26,5
1950 м	-25,2
1950 м	-24,9
2092 м	-25,6
2000 м	-24,8
1932 м	-25,1
1988 м	-25,8
2025 м	-26,6
2064 м	-26,3
2212 м	-25,6
2080 м	-27,1
2102 м	-26,7
2133 м	-27,5
2162 м	-26,2
2226 м	-26,2
2057 м	-26,3
2134 м	-26,0
2167 м	-25,1
2199 м	-25,7
2257 м	-27,4

массы симбиотрофных животных для установления источника восстановленной серы и ее изотопного состава, т.е. отличать организмы, живущие за счет продукции хемосинтеза от обычных морских животных, использующих фотосинтезированное  $OB$ , в том числе в древних гидротермальных постройках.

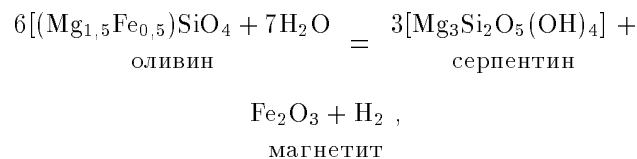
## Изотопный состав углерода

**Гидротермальный флюид.** Концентрация  $CH_4$  в горячих растворах САХ изменяется от 65 до

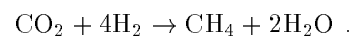
2310 мкМ (табл. 1). Минимальные концентрации  $CH_4$ , наряду с самым высоким отношением  $H_2/CH_4$ , характерны для флюида молодого поля Брокен Спур. Возможно, что на начальных этапах формирования гидротермальной системы поступление в нее бикарбоната (и растворенного  $C_{org}$ ) с морской водой было ограничено. В этом случае синтез  $CH_4$  происходит сравнительно медленно, с заметным разделением изотопов углерода ( $\delta^{13}C-CH_4 = -18,0 ‰$ , табл. 1). При этом большая часть  $H_2$  не утилизируется и остается в растворе.

В долгоживущей гидротермальной системе ТАГ, напротив, отношение  $H_2/CH_4$  во флюиде указывает на почти равное содержание  $H_2$  и  $CH_4$  в растворе, что говорит о достаточном количестве углерода, поступающего с морской водой, и об активном процессе метаногенеза, с меньшим, чем на Брокен Спур, разделением изотопов углерода  $CH_4$  ( $\delta^{13}C-CH_4 = -14,6 ‰$ , табл. 1).

Во флюидах активных полей Логачев и Рейнбоу отношение  $H_2/CH_4$  составляет соответственно 5,4 и 5,9, что также свидетельствует об ограниченном количестве углерода при синтезе метана в этих двух гидротермальных системах и о неполной утилизации  $H_2$  в процессе метаногенеза. Как уже упоминалось, происхождение метана во флюидах Логачев и Рейнбоу, в отличие от всех ранее известных полей, связано с серпентинизацией ультрабазитов по известной реакции:



и с последующим образованием  $CH_4$  при взаимодействии водорода и растворенного бикарбоната морской воды;



Углерод метана ( $\delta^{13}C-CH_4 = -13,4 \div -14,3 ‰$ ) и  $CO_2$ , остаточной от процесса метаногенеза ( $\delta^{13}C-CO_2 = 1 \div -4,3 ‰$ ), во флюиде Рейнбоу обогащен тяжелым изотопом соответственно на  $1-10 ‰$  и на  $1-5 ‰$  сравнительно со всеми известными значениями углерода во флюидах других районов океана (табл. 1, рис. 3). Скорее всего, это объясняется высокой скоростью процесса метаногенеза в присутствии Ni-Fe катализатора при серпентинизации ультрабазитов [Horita and Berndt, 1999].

**$C_{org}$  сульфидных руд.** Измерение изотопного состава  $C_{org}$  в сульфидных рудах показало, что значения  $\delta^{13}C$  варьируют от  $-21,4$  до  $-27,9 ‰$  (табл. 3), составляя в среднем  $-24,7 ‰$ . Разброс изотопных



**Таблица 5.** Значения  $\delta^{13}\text{C}$  биомассы микроорганизмов из обрастаний на твердом субстрате на активных полях САХ

Район	Краткое описание	$\delta^{13}\text{C}\text{-C}_{\text{орг}}, \text{‰}$	Литература
ТАГ	Тионовые эпибионты на доминирующих креветках <i>Rimicaris exoculata</i>	$-11,2 \div -13,5$	[ <i>Rieley et al.</i> , 1996]
Брокен Спур	Тионовые эпибионты на доминирующих креветках <i>Rimicaris exoculata</i>	$-8,6 \div -13,5$	[ <i>Lein и др.</i> , 1997]
Логачев	Бактериальные обрастания на сульфидных постройках	$-16,0 \div -17,2$	Данная работа
Рейнбоу	Бактериальные обрастания на сульфидных постройках	$-14,2 \div -16,6$	Данная работа
Снейк Пит	Бактериальные обрастания на поверхности сульфидных руд	$-17,8 \div -22,0$	[ <i>Polz et al.</i> , 1998]

данных свидетельствует о нескольких генетически неоднородных источниках  $\text{C}_{\text{орг}}$  в рудах.

Проблема происхождения органического вещества в гидротермальных сульфидных рудах представляет интерес с точки зрения возможного абиогенного синтеза  $\text{CH}_4$  и УВ в гидротермальных системах. Очевидно, что часть органического вещества руд имеет биогенное происхождение, связанное как с нормальным седиментационным осаждением  $\text{C}_{\text{орг}}$  на дно из фотической зоны, так и с бактериальными процессами хемосинтеза и метанотрофии, протекающими на активных гидротермальных полях дна океана на глубинах более 2-х км и достигает менее 1% от величины первичной продукции фотосинтеза. Содержание  $\text{C}_{\text{орг}}$  в отложениях пелагиали океана составляет  $<0,5\%$ , а чаще всего  $0,05\text{--}0,1\%$ . В то же время, в отложениях активных гидротермальных полей даже на глубине 3700 м (ТАГ) содержание  $\text{C}_{\text{орг}}$  может возрасти до  $1\text{--}2\%$  [*Lein и др.*, 1998]. Значения  $\delta^{13}\text{C}\text{-C}_{\text{орг}}$  отложений океанского дна ( $-21,0 \div -23,0\text{‰}$ ) изотопно тяжелее средних значений  $\delta^{13}\text{C}\text{-C}_{\text{орг}}$  гидротермальных сульфидных руд. Предполагается, что рост содержания  $\text{C}_{\text{орг}}$  в гидротермальных отложениях обязан, главным образом, продукции бактериального синтеза. Биомасса бактерий-хемоавтотрофов и метанотрофов, продуцирующих ОВ на активных гидротермальных полях, может существенно различаться по изотопному составу углерода. Так,  $\delta^{13}\text{C}\text{-C}_{\text{орг}}$  биомассы свободно-живущих бактерий в водной толще над выходами флюидов изменяются от  $-22,6$  до  $-27,5\text{‰}$  (табл. 4), в то время как  $\delta^{13}\text{C}\text{-C}_{\text{орг}}$  биомассы прикрепленных “бентосных” бактерий, живущих на твердом субстрате в виде бактериальных обрастаний или матов, изотопно-тяжелее

(табл. 5,  $\delta^{13}\text{C} = -8,6 \div -22,0\text{‰}$ ). Легкий изотопный состав органического углерода бактерий из водной толщи (табл. 4) отражает очень медленный процесс синтеза ОВ при отсутствии лимита по  $\text{CO}_2$ , растворенной в воде. “Бентосные” бактерии, напротив, могут оказываться в условиях лимита по  $\text{CO}_2$  при очень активном процессе окисления эндогенных восстановленных соединений гидротермального флюида. Доля участия биомассы этих 2-х групп продуцентов в формировании изотопного состава  $\text{C}_{\text{орг}}$  руд может быть различной.

В рудах широко распространены остатки животных гидротермального сообщества. Следовательно, в сульфидных постройках наряду с микробной биомассой может захороняться биомасса животных, в основании пищевых цепей которых лежит также бактериальная продукция хемосинтеза и метанотрофии.

Основная масса биологического сообщества гидротермальных полей представлена эндо- или экзосимбиотрофными животными. Имеется обширная литература, из которой следует, что биомасса животных гидротермальных сообществ или обогащена тяжелым изотопом (группа животных с  $\delta^{13}\text{C}_{\text{орг}} = -11,0\text{‰}$ ), или обеднена им (группа животных с  $\delta^{13}\text{C}_{\text{орг}} = -30,0\text{‰}$ ) относительно углерода глубоководных морских организмов САХ (табл. 6).

Изотопный анализ  $\text{C}_{\text{орг}}$  жирных кислот (липидов), выделенных из сульфидных руд САХ, изменяется от  $-19,0$  до  $-23,0\text{‰}$  (табл. 7). Значения  $\delta^{13}\text{C}$  углерода жирных кислот из биомассы бактерий-эпибионтов креветок *Rimicaris exoculata*, доминирующих в гидротермальных сообществах САХ, изменяется от  $-12,0$  до  $-13,0\text{‰}$  [*Rieley et al.*, 1996]. Значения  $\delta^{13}\text{C}$  углерода индивидуальных жирных кислот из

**Таблица 6.** Изотопный состав углерода биомассы симбиотрофных животных, доминирующих в гидротермальных биологических сообществах САХ

Животное	Район	$\delta^{13}\text{C}-\text{C}_{\text{орг}}, \text{‰}$	Литература
Криветки			
<i>Rimicaris exoculata</i>	ТАГ, Снейкт Пит	-8,5÷-15,1	[Гальченко и др., 1989; Пименов и др., 1992; Van Dover, 1995]
<i>Rimicaris exoculata</i>	Логачев	-13,9÷-14,4	Данная работа
<i>Rimicaris exoculata</i>	Рейнбоу	10,9÷-11,6	Данная работа
<i>Rimicaris exoculata</i>	Снейк Пит	-9,5÷-11,3	[Polz et al., 1998]
<i>Rimicaris exoculata</i>	Брокен Спур	-9,9÷-13,8	[Leun и др., 1997; Vereshchaka et al., 2000]
Двустворчатые моллюски			
<i>Caliptogena</i> sp.	Логачев	-34,5÷-36,1	Данная работа
Мидии			
<i>Bathymodiolus</i> sp.	Логачев	-20,3÷-29,0	Данная работа
<i>Bathymodiolus</i> sp.	Лаки Страйк; участки: Эйфель, Синтра, Статуя Свободы	-30÷37 -15,0÷-24 -24,0	[Trusk and Van Dover, 1999]

биомассы этих же креветок варьирует от -11,0 до -11,4‰ (табл. 7).

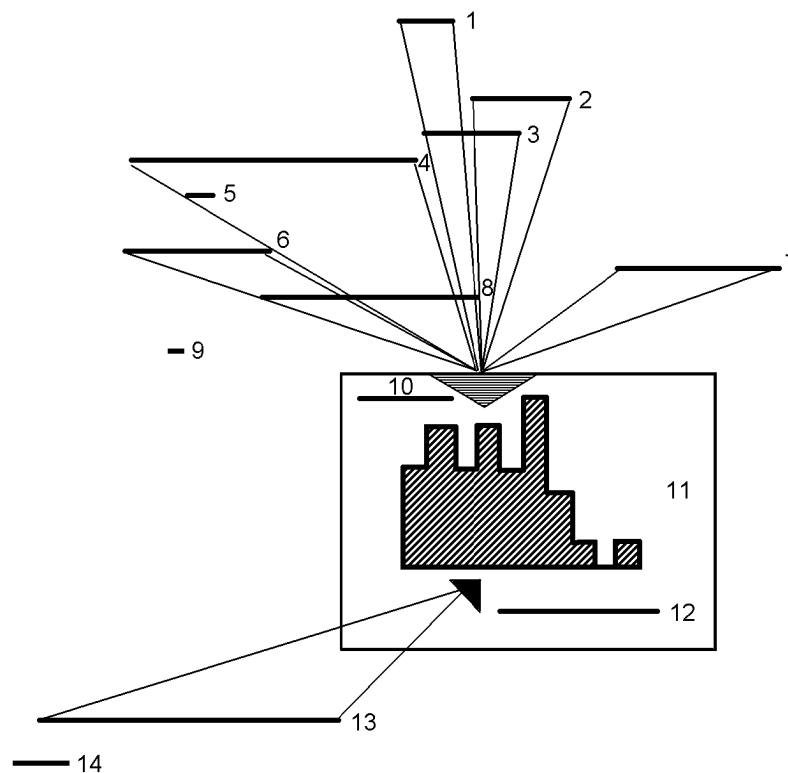
Приведенные данные по изотопии безусловно биогенного углерода биомассы бактерий и животных, в том числе углерода, входящего в состав жирных кислот, не объясняют обеднение изотопом  $^{13}\text{C}$  общего  $\text{C}_{\text{орг}}$  сульфидных руд САХ. Следовательно, можно предположить, что в рудах присутствует  $\text{C}_{\text{орг}}$  иного

происхождения, например, абиогенно синтезированные УВ.

Хромато-масс-спектрометрические исследования жирных кислот из сульфидных руд Брокен Спур и Логачев в сочетании с масс-фрагментографическим анализом показали заметную разницу в их составе, в частности, высокое содержание сложных многоатомных нефтеподобных n-алканов в рудах Лога-

**Таблица 7.** Изотопный состав углерода жирных кислот из биомассы бактерий и животных и из сульфидных руд САХ

Краткая характеристика проб	$\delta^{13}\text{C} - \text{C}_{\text{орг}}, \text{‰}$	Литература
Сульфидные руды ТАГ	-19,0÷-23,0	[Rieley et al., 1996]
Сульфидные руды Брокен Спур и ТАГ	-19,2÷-23,4	[Leun и др., 1991]
Биомасса бактерий эпобионтов креветок <i>Rimicaris exoculata</i> , ТАГ	-12,0÷-13,0	[Rieley et al., 1996]
Индивидуальные жирные кислоты биомассы креветок <i>Rimicaris exoculata</i>	-11,0÷-11,4	[Pond et al., 1998]



**Рис. 4.** Изотопный состав углерода на активных гидротермальных полях САХ. Значения  $\delta^{13}\text{C}$  углерода 1–14: 1 –  $\text{C}_{\text{орг}}$  современных отложений пелагиали океанов; 2 –  $\text{C}_{\text{орг}}$  взвеси из водной толщи в плюме над активным гидротермальным полем Рейнбоу (биомасса свободно-живущих бактерий); 3 –  $\text{C}_{\text{орг}}$  взвеси из водной толщи в зоне “черных дымов” над курильщиками поля Рейнбоу (биомасса свободно-живущих бактерий); 4 –  $\text{C}_{\text{орг}}$  биомассы прикрепленных (“бентосных”) бактерий-хемоавтотрофов и метанотрофов из бактериальных матов и обрастаний на поверхности гидротермальных отложений (табл. 3); 5 – жирные кислоты хемоавтотрофных бактерий (табл. 5); 6–7 биомасса доминирующих симбиотрофных животных: 6 – группы  $-11^\circ/\text{‰}$ , 7 – группы  $-30^\circ/\text{‰}$ ; 8 – биомасса гидротермальных миксотрофных животных; 9 – жирные кислоты биомассы доминирующих гидротермальных животных группы  $-11^\circ/\text{‰}$ ; 10 – жирные кислоты сульфидных руд ТАГ; 11 – гистограмма значений  $\delta^{13}\text{C}-\text{C}_{\text{орг}}$  (валового) сульфидных руд; 12 – битумоиды (хлороформенный экстракт) сульфидных руд, в том числе битумы открытых пор ( $\delta^{13}\text{C} = -28^\circ/\text{‰}$ ); 13 – абиогенно синтезированные  $\text{CH}_4$  и нефтяные углеводороды (н-алканы) гидротермальных флюидов; 14 –  $\text{CO}_2$  флюидов и гидротермальных карбонатных минералов.

чев и Рейнбоу, не связанных напрямую с биогенным синтезом [Богданов и др., 1999; Леин и др., 1998; Пересыпкина и др., 1999]. В рудах Брокен Спур молекулярный состав н-алканов представлен в основном биогенными липидами ( $\text{C}_{16} - \text{C}_{19}$ ,  $\text{C}_{25}$ ).

Изотопный состав углерода нефтяных углеводородов сульфидных руд не однороден и изменяется от  $-24,7$  до  $-31,2^\circ/\text{‰}$  (табл. 8). Среднее значение  $\delta^{13}\text{C} = -27,5^\circ/\text{‰}$ .

Таким образом, комплекс проведенных биохимических, изотопных, биогеохимических и хроматографических исследований позволяет говорить о сложной полигенной природе органических соединений в сульфидных рудах (рис. 4) и о большом вкладе пред-

положительно абиогенно синтезированных н-алканов в состав  $\text{C}_{\text{орг}}$  гидротермальных руд, вмещающими породами которых являются серпентиниты.

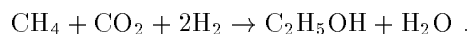
## Заключение

Есть основание считать, что синтез  $\text{CH}_4$  и углеводородов в гидротермальных системах САХ идет поразному. В осевой циркуляционной гидротермальной системе ТАГ и Брокен Спур основная часть метана флюидов образуется в результате процесса Фишера-Троша с заметным разделением изотопов углерода  $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4} = -14,6 \div -18,0^\circ/\text{‰}$ . В глубин-

Таблица 8. Изотопный состав углерода нефтяных углеводородов (хлороформенный экстракт) САХ

Рудопроявление	Краткая характеристика проб	$\delta^{13}\text{C}, \text{‰}$
Рейнбоу	Канал в средней части трубы	-31,2
	Там же, "корки" из внешней части трубы	-29,9
	Канал в основании трубы	-29,8
	Канал в верхней части трубы	-28,5
	Канал в средней части трубы	-26,8
	Там же, "корки" из внешней части трубы	-27,1
Брокен Спур	Массивная сульфидная (Zn-Cu-Fe) руда	-24,7
	Трубообразная сульфидная постройка	-26,6
Логачев	Трубообразная рудная постройка, верх	-25,7
	Там же, середина	-26,0
	Там же, низ	-25,0

ной циркуляционной системе процесс метаногенеза происходит при взаимодействии водорода, образованного при серпентинизации ультрабазитов, с бикарбонатом океанской воды, в присутствии активного Ni-Fe катализатора, который убыстряет процесс синтеза  $\text{CH}_4$ , и тем самым препятствует значительному фракционированию изотопов углерода  $\text{CH}_4$  по сравнению с углеродом исходного бикарбоната ( $\delta^{13}\text{C} = -13,4 \div -14,3 \text{‰}$ , табл. 1). Наличие в сфере реакций  $\text{CH}_4$ , свободного водорода,  $\text{CO}_2$ , воды и металлов – катализаторов синтеза может приводить к образованию сложных молекул углеводородов и их производных, например, по реакции:



По расчетам О. Г. Сорохтина [Сорохтин, Ушаков, 1991] в рифтовых зонах океана в течение года может образовываться  $1800 \times 10^6$  т серпентинитов и соответственно  $32 \times 10^6$  т  $\text{CH}_4$ . Результаты моделирования взаимодействия морской воды с толеитовыми базальтами и гарцбургитом также свидетельствуют о возможной генерации большого количества  $\text{H}_2$  и  $\text{CH}_4$ . Так, при серпентинизации  $1 \text{ км}^3$  гарцбургита может образоваться  $5 \times 10^5$  т  $\text{H}_2$  и  $2,5 \times 10^5$  т  $\text{CH}_4$  [Дмитриев и др., 1999]. Часть этих абиогенно синтезированных  $\text{H}_2$  и  $\text{CH}_4$  вместе с  $\text{H}_2\text{S}$  выходят в составе флюидов на поверхность дна, где используются в процессах бактериального хемосинтеза и метанотрофии. Образующаяся при этом биомасса микроорганизмов отличается по изотопному составу серы и углерода от фотосинтезированного ОВ.

Сероводород и водород флюидов безусловно полностью утилизируются микрофлорой на активных полях. Этого нельзя сказать с уверенностью о ме-

тане, поскольку наблюдаются аномальные концентрации  $\text{CH}_4$  в придонных слоях воды на огромных площадях далеко от мест истечения флюидов [Charlou *et al.*, 1998]. Добавим, что  $\text{CH}_4$  – очень устойчивое соединение и его окисление в биосферных условиях возможно только при участии специфических групп метанокисляющих микроорганизмов. Экспериментальные определения скорости бактериального окисления  $\text{CH}_4$  в отложениях дна и в водной толще дают, как правило, очень низкие оценки скорости этого процесса [Гальченко и др., 1989; Леин и др., 1993], подтверждая тот факт, что только небольшая часть  $\text{CH}_4$  гидротермальных флюидов утилизируется метанотрофами, а основная его часть разносится течениями и рассеивается в океане. Следовательно, в водной толще океана, наряду с биогенным, должно присутствовать значительное количество абиогенно синтезированного гидротермального изотопно-тяжелого  $\text{CH}_4$ . По различным оценкам при бактериальных процессах окисления  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_2$  и других восстановленных соединений на активных гидротермальных полях продуцируется около 1% от общего  $\text{C}_{\text{орг}}$ , образующегося в фотослое океана, и около 50% в среднем от количества  $\text{C}_{\text{орг}}$ , достигающего дна в рифтовых зонах.

В составе  $\text{C}_{\text{орг}}$  гидротермальных образований, наряду с бесспорно биогенными липидами, присутствуют сложные многоатомные n-алканы, состав которых не связан напрямую с преобразованием биогенных структур. Содержание таких n-алканов значительно выше в сульфидных рудах из серпентинитовых вмещающих пород. Но и в этих гидротермальных образованиях количество нефтяных углеводородов резко превышает 10% от общего количества  $\text{C}_{\text{орг}}$ , поэтому пока нет оснований рассматри-

вать abiогенный синтез УВ как существенный источник нефтяных УВ в океане.

**Благодарность.** Исследование поддержано грантами Министерства Науки РФ по Проекту “Комплексное исследование зон разгрузки глубинных флюидов (геологические, экологические и энергетические аспекты)”, ФЦП “Мировой океан” 3.2.7. и РФФИ 00-05-64082.

## Литература

- Богданов Ю. А., Лисицын А. П., Муравьев К. Г. и др., Общие закономерности формирования гидротермальных образований, Кн.: *Гидротермальные образования Срединного хребта Атлантического океана*, Ред. А. П. Лисицын, с. 172–190, Наука, Москва, 1992.
- Богданов Ю. А., Бортников Н. С., Викентьев И. В. и др., Новый тип современной минерализующей системы: “черные курильщики” гидротермального поля 14°45' с.ш., Срединно-Атлантический хребет, *Геология рудных месторождений*, 39, (1), 68–90, 1997.
- Богданов Ю. А., Сагалевиц А. М., Гурвич Е. Г. и др., Подводные геологические исследования гидротермального поля Рейнбоу (Срединно-Атлантический хребет), *Доклады РАН*, 365, (5), 657–662, 1999.
- Гальченко В. Ф., Леин А. Ю., Иванов М. В., Микробиологические и биогеохимические процессы в водной толще океана как показатель активности подводных гидротерм, *Геохимия*, (8), 1075–1088, 1989.
- Гричук Д. В., Термодинамические модели субмаринных гидротермальных систем, Автореф. дис. на соискание учен.ст. д.г.-м.н., с. 57, Москва, 1998.
- Гричук Д. В., Леин А. Ю., Эволюция океанской гидротермальной системы и изотопный состав серы сульфидов, *ДАН СССР*, 318, (2), 422–425, 1991.
- Дмитриев Л. В., Базылев Б. А., Борисов М. В. и др., Образование водорода и метана при серпентинизации мантийных гипербазитов океана и происхождение нефти, *Российский журнал наук о Земле*, 1, (6), 511–519, 1999.
- Дмитриевский А. Н., Каракин А. В., Баланюк И. Е., Матвеев В. В., Гидротермальный механизм образования углеводородов в срединно-океанических хребтах, *Геология нефти и газа*, (8), 4–16, 1997.
- Леин А. Ю., Гальченко В. Ф., Павлова Г. А., Пименов Н. В., Биогеохимические процессы в районе активного гидротермального поля в рифтовой зоне ТАГ, Кн.: *Гидротермальные системы и осадочные формации срединно-океанических хребтов Атлантики*, Ред. Лисицын А. П., с. 113–146, Наука, Москва, 1993.
- Леин А. Ю., Гальченко В. Ф., Гриненко В. А. и др., Минеральный состав и геохимия пород с бактериальными обрастаниями из подводных гидротермальных построек, *Геохимия*, (9), 1235–1248, 1988.
- Леин А. Ю., Ульянова Н. В., Гриненко В. А., Лисицын А. П., Геохимические особенности сульфидных руд Срединно-Атлантического хребта (26° с.ш.), *Геохимия*, (3), 307–319, 1991.
- Леин А. Ю., Гальченко В. Ф., Пименов Н. В., Иванов М. В., Роль процессов бактериального хемосинтеза и метанотрофии в биогеохимии океана, *Геохимия*, (2), 252–268, 1993.
- Леин А. Ю., Галкин С. В., Гебрук А. В., Миллер Ю. М., Пименов Н. В., Москалев Л. И., академик Иванов М. В., Роль бактериального хемосинтеза в питании сообщества животных активного гидротермального поля Брокен Спур, *Доклады РАН*, 357, (3), 410–413, 1997.
- Леин А. Ю., Глушенко Н. Н., Ульянова Н. В., академик Иванов М. В., Биомаркеры сульфидных руд современных и древних “черных курильщиков”, *Доклады РАН*, 359, (4), 525–528, 1998.
- Пересыпкин В. И., Леин А. Ю., Богданов Ю. А., Бортников Н. С., Липиды в гидротермальных образованиях в районе 14°45' с.ш. и 29° с.ш. САХ, *Океанология*, 39, (2), 258–269, 1999.
- Пименов Н. В., Саввичев А. С., Гебрук А. В. и др., Трофическая специализация креветок-брезилид в гидротермальном сообществе ТАГ, *Докл. РАН*, 323, (3), 776–781, 1992.
- Сорохтин О. Г., Ушаков С. А., *Глобальная эволюция Земли*, с. 446, Изд. МГУ, Москва, 1991.
- Arnold M. and Sheppard S. M. F., East Pacific Rise at latitude 21°N: Isotopic composition and origin of the hydrothermal sulfur, *Earth and Planet. Sci. Lett.*, 56, (1), 149–156, 1981.
- Bougault H., Aballea M., Radford-Knoery J. et al., FA-MOUS and AMAR segments on the Mid-Atlantic Ridge: Ubiquitous hydrothermal Mn, CH<sub>4</sub>, δ<sup>3</sup>He signals along the rift valley walls and rift offsets, *Earth and Planet. Sci. Lett.*, 161, 1–17, 1998.
- Charlou J. L. and Donval J. P., Hydrothermal methane venting between 12°N and 26°N along the Mid-Atlantic Ridge, *J. Geophys. Res.*, 98, (B6), 9625–9642, 1993.
- Charlou J. L., Fouquet Y., Bougault H. et al., Intense CH<sub>4</sub> plumes generated by serpentinization of ultramafic rocks at the intersection of the 15°20' N fracture zone and the Mid-Atlantic Ridge, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 62, (13), 2323–2333, 1998.
- Donval J. P., Charlou J. L., Douville T. et al., High H<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> content in hydrothermal fluids from Rainbow site newly sampled at 36°14' N on the Amar segment, Mid-Atlantic Ridge (Diving FLORES cruise, July 1997), Comparison with other MAR sites, *EOS TRANS*, 78, F 832, 1997 (abstr.).
- Duckworth R. C., Knott R. and Fallick A. E., Mineralogy and sulphur isotope geochemistry of the Broken Spur sulphides, 29°N, Mid-Atlantic Ridge, Hydrothermal vents and processes, London, *Geol. Soc. Spec. Publ.*, (87), 175–190, 1995.
- Gemmel J. B. and Sharpe R., Detailed sulfur isotope investigation of the TAG hydrothermal mound and stockwork zone, 26°N, Mid-Atlantic Ridge, *Proc. ODP. Sci. Results*, 158, Herzig P. et al. (Eds.), 1998.
- Horita J. and Berndt M. E., Abiogenic methane formation and isotopic fractionation under hydrothermal conditions, *Science*, 285, (5430), 1055–1058, 1999.
- James R. H., Elderfield H. and Palmer M. R., The chemistry of hydrothermal fluids from the Broken Spur site, 29°N

- Mid-Atlantic Ridge, *Geochem. et Cosmohim. Acta*, 59, (4), 651–659, 1995.
- Kase K., Yamamoto M. and Shibato T., Copper-rich sulfide deposit near 23°N, Mid-Atlantic Ridge: chemical composition, mineral chemistry, and sulfur isotopes, *Proc. ODP, Leg 106/109, Sci. Results*, 163–177, 1990.
- Krouse H. R. and Grinenko V. A. (Eds), Stable isotopes natural and antropogenic sulphur in the environment, *SCOPE 43*, 440, 1991.
- Polz M. F., Robinson J. J., Cavanaugh C. M. and Van Dover C. L., Trophic ecology of massive shrimp aggregations at Mid-Atlantic Ridge hydrothermal vent site, *Limnol. Oceanogr.*, 43, (7), 1631–1638, 1998.
- Pond D. W., Bell M. V., Dixon D. R. et al., Stable-carbon-isotope composition of fatty acids in hydrothermal vent mussels containing methanotrophic and thiotrophic bacterial endosymbionts, *Applied and Environmental Microbiolog.*, 64, 370–375, 1998.
- Rieley G., Van Dover C. L., Hedrick D. and Eglinton G., Trophic ecology of Remicaris exoculata from TAG as revealed by relative abundance and isotopic composition of individual fatty acids, *Conference Abstracts*, (1), 846–847, 1996.
- Styrt M. M., Brockman A. J., Holland H. D. et al., The mineralogy and the isotopic composition of sulfur in hydrothermal sulfide/sulfate deposit in the East Pacific Rise, 21°N latitude, *Earth and Planet. Sci. Lett.*, 53, (3), 382–390, 1981.
- Trusk J. H. and Van Dover C. L., Site-specific and ontogenetic variations in nutrition of mussels (*Bathymodiolus* sp.) from the Lucky Strike hydrothermal vent field, Mid-Atlantic Ridge, *Limnol. Oceanogr.*, 44, (2), 334–343, 1999.
- Van Dover C. L., Ecology of Mid-Atlantic Ridge hydrothermal vents, *Hydrothermal vents and processes*, 87, (Eds. Parson L. M., Walker C. L., Dixon D. R.), pp. 257–294, Geological Society Special Publication, 1995.
- Van Dover C. L., Desbruyeres D., Segonzac M. et al., Biology of the Lucky Strike hydrothermal field, *Deep-Sea Res. I*, 43, (9), 1509–1529, 1996.
- Vereshchaka A. L., Vinogradov G. M., Lein A. Yu. et al., Carbon and nitrogen isotopic composition of the fauna from the Broken Spur hydrothermal vent, *Mar. Biol.*, 136, (1), 11–17, 2000.
- Vetter R. D. and Fry B., Sulfure contentes and sulfur isotope compositions of theotrophic symbioses in bivalve mollusks and vestimentiferan worms, *Mar. Biol.*, 132, 453–460, 1998.

(Поступила в редакцию 16 ноября 2000.)