

## ЗАГАЛЬНА, МОРСЬКА ГЕОЛОГІЯ ТА ПАЛЕОНТОЛОГІЯ

УДК 550.4. 544.1

DOI: 10.18524/2303-9914.2023.2(43).292745

О. С. Дікол, аспірантка

Одеський національний університет імені І. І. Мечникова

кафедра загальної, морської геології та палеонтології

Шампанський пров. 2, Одеса, 65058, Україна

Olena.Dikol@gmail.com

### ТИПОМОРФІЗМ ХІМІЧНОГО СКЛАДУ БІОГЕННИХ КАРБОНАТІВ В МЕЖАХ ПРАДНІПРОВСЬКОЇ МЕТАНОВОЇ АНОМАЛІЇ НА ШЕЛЬФІ ЧОРНОГО МОРЯ

Важливим параметром, що характеризує особливості формування мінеральної речовини у флюїдному потоці, є хімічний склад середовища мінералоутворення. Дане дослідження стосується найбільш стійкої інформації генезису флюїдних потоків, що зберігається в хімічному складі біогенних карбонатів природних організмів. У статті наведені результати вивчення детального хімічного складу біогенного карбонату кальцію черепашок молюсків *Mytilus* показало, як типоморфної ознаки на прикладі Прадніправської метанової аномалії шельфу Чорного моря. Аналіз показав, що в їх формуванні брали участь хімічні елементи, які пов'язані з флюїдним потоком, сформованим в умовах верхньої мантії. Кількісне співвідношення між цими хімічними елементами в складі черепашок свідчить про тривалу історію формування і міграції флюїдного потоку до земної поверхні.

**Ключові слова:** Чорне море, біогенний карбонат, глибинні флюїди, типоморфізм, термогенний метан, черепашки *Mytilus*.

#### ВСТУП

Метан донних відкладів шельфу Чорного моря є поширеним явищем. Його походження тривалий час пов'язували винятково з мікробіологічними процесами окиснення та відновлення розсіяного органічного вуглецю. В наслідок цього метан отримав назву «біогенний метан». На противагу цьому, згідно з гіпотезою глобального флюїдогенезу (Наумко, 2006, 2020), яка припускає рух мінерально-газових флюїдів з великих глибин, що беруть свій початок на межі ядра і мантії (Кропоткин, 1985; Порфирьев, 1987). Це припускає наявність і ендегенних флюїдних потоків, зокрема й вуглеводневих, що лягло в основу розуміння неорганічного походження покладів нафти й газу. Разом з терміном «біогенний метан», з'явився термін «термогенний метан». В останні роки вийшла велика кількість статей, присвячених пошуку подібності та відмінності

цих двох термінів (Леин, Иванов, 2018; Шнюков и др., 2021). Найчастіше до цих відмінностей відносять присутність у термогенному метані підвищений вміст гомологів, причому як граничних, алканів, так і ненасичених алканів і ацетиленів (Шнюков, Коболев, Пасинков, 2013), а також збільшення кількості важкого ізотопу вуглецю ( $^{13}\text{C}$ ) (Янко та ін, 2021).

Крім того, в місцях прояву глибинних флюїдів спостерігається більш складний хімічний склад донних відкладів. Їх формування може бути обумовлено впливом факторів різного походження, ранжувати які досить складно. Донні відклади досить часто містять в складі рештки фауни. Хімічний склад цих біогенних мінеральних утворень, сингенетичному осадонакопиченню, може виявитися більш чутливим і надійнішим інструментом. Найпоширенішими аутигенними карбонатними мінеральними фазами є черепашки морських організмів, серед яких найчастіше вивчаються форамініфери та молюски. Під час їх формування до карбонатної матриці входять хімічні елементи-домішки, аналіз яких дає змогу отримати інформацію стосовно їх генезису на основі типоморфізму хімічного складу. Тобто під типоморфізмом розуміють властивість мінералів змінювати всі або деякі свої ознаки (кристалографічні особливості, характер агрегатів, забарвлення, густину тощо) залежно від умов утворення.

Поняття «типоморфізм мінералів» було вперше започатковане О.Є. Ферманом (1940) для мінералів, що утворюються в широкому діапазоні фізико-хімічних параметрів. Він створив цілісне вчення про типоморфізм мінералів і надав йому практичної спрямованості, поклавши в основу мінералогії та методів пошуків корисних копалин. У другій половині ХХ століття вчення набуло широкого розвитку, а саме появу в цей час фундаментальних праць акад. Є.К. Лазаренка та проф. В.І. Павлишина (Лазаренко, 1971; Павлишин, 2000). У 2003 році побачила світ книга Павлишина, Матковського та Довгого «Генезис мінералів», де цілий розділ присвячений типоморфізму мінералів і, зокрема, визначено поняття «типоморфізму хімічного складу мінералів».

Хімічний склад мінералів, як типоморфна ознака, вже давно використовується в мінералогії, й перш за все, для реконструкції умов мінералоутворення як в якісному, так і в кількісному відношенні. Він є найінформативнішою типоморфною особливістю, яка дозволяє з достатньою вірогідністю судити про параметри мінералоутворювального середовища та його еволюцію.

Об'єктом досліджень було обрано перспективну на пошуки покладів вуглеводнів «Прадніпровську» площу, яка розташована на північно-західному шельфі Чорного моря (рис. 1).

На «Прадніпровській» площі було відібрано 55 проб донних відкладів, які були піддані ретельному вивченню геохімічного складу. Результати частини з них опубліковані в статтях за останні роки (Сучков та ін., 2017; Янко та ін., 2021; Kadurin et al., 2021). Але питання хімічного складу біогенних карбонатів (черепашок форамініфер і молюсків) було розглянуте недостатньо, хоча оче-

видно, що саме тут міститься великий типоморфний матеріал, що може дати змогу на тонких аналітичних засадах показати характеристику генезису цих карбонатів.

Предметом досліджень хімічного складу були обрані молюски *Mytilus galloprovincialis*, оскільки їх чисельність у донних відкладах, відібраних для вивчення, була найбільшою. Це дало змогу відібрати необхідну для аналізу представницьку вибірку. Під час формування до складу карбонатної матриці молюсків входять хімічні елементи-домішки, які дають змогу отримати відомості про особливості генезису (на основі типоморфізму хімічного складу мінералу).



*Рис. 1. Розташування «Прадніпровської» площі на північно-західному шельфі Чорного моря*

Метою статті є вивчення типоморфізму хімічного складу біогенних карбонатів усередині метанових аномалій, сформованих глибинними флюїдами в донних відкладах шельфу Чорного моря. Для досягнення поставленої мети необхідно вирішити такі завдання:

- 1) відобразити на площі «Прадніпровська» глибинні термогенні метанові аномалії за типом труб дегазацій (ТД);
- 2) зібрати та підготувати для плазмово-імесійного аналізу проби черепашок молюсків з газової аномалії;

- 3) виконати аналіз відібраних проб з використанням атомно-емісійного спектрометра;
- 4) провести інтерпретацію отриманої інформації та виділити типоморфні ознаки біогенного карбонату кальцію черепашок моллюсків.

## МАТЕРІАЛИ І МЕТОДИ

Для отримання геохімічних характеристик та визначення розподілу вуглеводневих газів у цих відкладах в межах площі «Прадніпровська» проводились дослідження співробітниками науково-дослідної лабораторії морської геології, геохімії та палеонтології Одеського університету (НДЛ-3) спільно з Причорноморським державним регіональним геологічним підприємством у 2017 р. на науково-дослідному судні «Искатель» (Янко та ін., 2021). В межах ділянки дослідження було прокладено 30 профілів, але за своєю інформативністю виділяється тільки 10 профілів, а саме №№ 11–14, 18–21, 23, 30, (рис. 1) з яких було відібрано 55 проб донних відкладів. Всі відібрані проби були вивчені методом газової хроматографії та в матеріалі 33-х проб був вивчений хімічний склад черепашок моллюсків.

Хімічний склад біогенного карбонату черепашок залежить від різних параметрів навколишнього середовища, наприклад: температура, солоність, рН, концентрація іонів та їх хімічної активності (McCrea, 1950). Також необхідно враховувати і кристалохімічні особливості кальциту та арагоніту, здатність їх до ізоморфізму та включення неізоморфних домішок. При цьому, існують значні відмінності в хімічному складі аутигенних-хемогенних та аутигенних-біогенних карбонатів. При цьому біогенні карбонати розповсюджені набагато ширше ніж хемогенні (Nooijer et al, 2014).

Тобто можна припустити, що особливості формування мінеральної речовини в трубах дегазацій (ТГ) обумовлені, головним чином, хімічним складом середовища мінералоутворення.

В основу газогеохімічних досліджень була покладена методика газометрії розроблена у Всесоюзному науково-дослідному інституті ядерної геофізики та геохімії та адаптована до вимог НДЛ-3. Газ донних відкладів зберігався до аналізу в скляних пробірках під насиченим сольовим розчином, що забезпечувало мінімальні втрати газу в затворній рідині для подальшого вивчення за допомогою газового хроматографа «Цвет-400». Поділ вуглеводневих газів проводився на хроматографічній колонці наповненої окисом алюмінію. Детектор полуменево-іонізаційний. Калібрування проводилося перед початком робіт кожного циклу калібрувальними газовими сумішами стандартного складу. Газом носієм слугував азот (Сучков та ін., 2017). Чутливість по метану  $1 \cdot 10^{-4}$  мл/л.

За допомогою цієї методики було визначено кількісну характеристику вмісту метану в донних пробах та його гомологів. В пробах визначено вміст різних

алканів і алкенів, які присутні майже на всіх станціях пробовідбору, але в різній кількості.

Відомо що найбільш інформативним може бути хімічний склад середовища мінералоутворення, який зберігся в біогенних карбонатах кальцію черепашок придонних організмів (Yanko-Hombach, Kravchuk, Dikol, Zagnitko, 2022). Хімічний склад черепашок придонних організмів отриманий за допомогою атомно-емісійної спектрометрії з індуктивно-зв'язаною плазмою. Даний метод вимагає великих за вагою проб, тому для досліджень були взяті тільки черепашки молюсків *Mytilus*.

Аналіз був проведений на атомно-емісійному спектрометрі з індуктивно-зв'язаною плазмою Thermo Scientific серії iCAP 7000 Duo, з детектором типу CID або CMOS, який працює в діапазоні 167–820 нм.

Метод заснований на розчиненні речовини в суміші азотної, хлорводневої та фтористоводневої кислот при температурі не нижче 125 °C з подальшим визначенням елементів у розчинах.

Визначення кількості хімічних елементів у розчинів полягає у збудженні атомів елементів під час розпилення розчину в плазмі, що створюється в потоці аргону високочастотними електромагнітним полем, розкладанні випромінювання в спектр, вимірюванні аналітичних сигналів, що пропорційні інтенсивності спектральних ліній. Аналіз матеріалу проб проводився згідно з методикою лабораторії. Для визначення хімічного складу було взято 33 проби черепашок *Mytilus* масою 2–4 г та розміром фракції 5–10 мм, які були розташовані в аномальній геофізичній і газовій зоні.

## РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕННЯ ТА ЇХ АНАЛІЗ

Обсяг метану, що щорічно надходить у товщу води з внутрішніх (мікробних) і зовнішніх (газогідрати, підводні грязьові вулкани, холодні метанові виходи та труби дегазації – ТГ) джерел оцінюється в 4,95–5,65 Тг (1 Тг =  $10^{12}$  г) (Kessler et al., 2006), але ж його генезис (біогенний або термогенний) вивчений недостатньо. Це потребує вивчення не тільки в цілому метану, а також його гомологів, їх співвідношення та дослідження більш важких газоподібних гомологів (ВГГ), ізотопного складу вуглецю та кисню у середовищі метаногенерації, термобарохімічних і тонких хімічних характеристик.

За останні роки морські геологічні дослідження показали, що у Чорному морі існує два типи метану – біогенний (сингенетичний або мікробний) та термогенний (епігенетичний) (Лейн, Іванов, 2005; Егоров, Артемов, Гулин, 2011). За твердженнями Шнюкова та ін. (2013) дані вмісту гомологів метану (ізобутану, етану, пропану), в газовому складі в регіональному масштабі вказують на термогенний метан. Фактично, генетична класифікація метану, заснована на ВГГ, була опублікована Bernhard et al (1976) і пізніше уточнена (Whiticar, 1999; Milkov & Etiope, 2018). Було висловлено припущення, що для низькотем-

пературного біогенного та термогенного метану, відношення метану до суми гомологів становить  $>1000$  і  $<100$  відповідно.

За даними Шнюкова та ін. (2021), термогенний вид метану переноситься флюїдами, що рухаються вгору з верхньої мантії по тектонічним розривам, які є постійними діючими каналами (трубами дегазації – ТГ). Відповідно до цих даних та результатів аналізу отриманих автором, для шельфу Чорного моря буде доцільно також включити параметр «змішаний метан», що означає наявність у деяких зразках характеристики як термогенного, так і біогенного метану.

В місцях відбору проб глибина води коливалася між 16,8 м до 35 м (в середньому 31 м). Солоність змінювалася від 8,7‰ до 15,8‰ (в середньому 11,8‰). Вміст метану в донних відкладах коливався від 12 мл/л до 2293 мл/л. Найбільший вміст метану спостерігається на ст. 55–14 (глибина 34,5 м, солоність 11,5‰). Відношення метану до гомологів на ст. 55–14 становить 6474, що відповідає біогенному метану. Як видно з графіку (рис. 2), на трьох станціях співвідношення метану до суми гомологів коливаються в межах від 218 до 716.



Рис. 2. Графік співвідношення метану до суми гомологів

Згідно з цими значеннями метан можна віднести до змішаного типу походження.

Решта значень (рис. 3) знаходяться в значеннях  $<100$ , що за припущенням (Whiticar, 1999; Milkov & Etiope, 2018) відповідає термогенному метану.

Це підтверджує, що територія дослідження характеризується наявністю труб дегазації всередині яких просочується переважно термогенний метан.

За результатами досліджень була проведена інтерполяція растрової поверхні за допомогою методу інверсно зваженої відстані (ІЗВ). На її основі побудована карта розташування аномальних зон скупчення метану та суми його гомологів (рис. 4). Як видно, всередині загальної аномальної площі (ТГ), позначеної лінією в крапку, виділяються зони з аномальним вмістом метану, сумою гомологів і відношення метану до гомологів – сухість газу. Їх сукупність, на думку автора, може означати місця найактивніших просочувань термогенного метану.



Рис. 3. Графік співвідношення метану до суми гомологів без 3 ураганих станцій

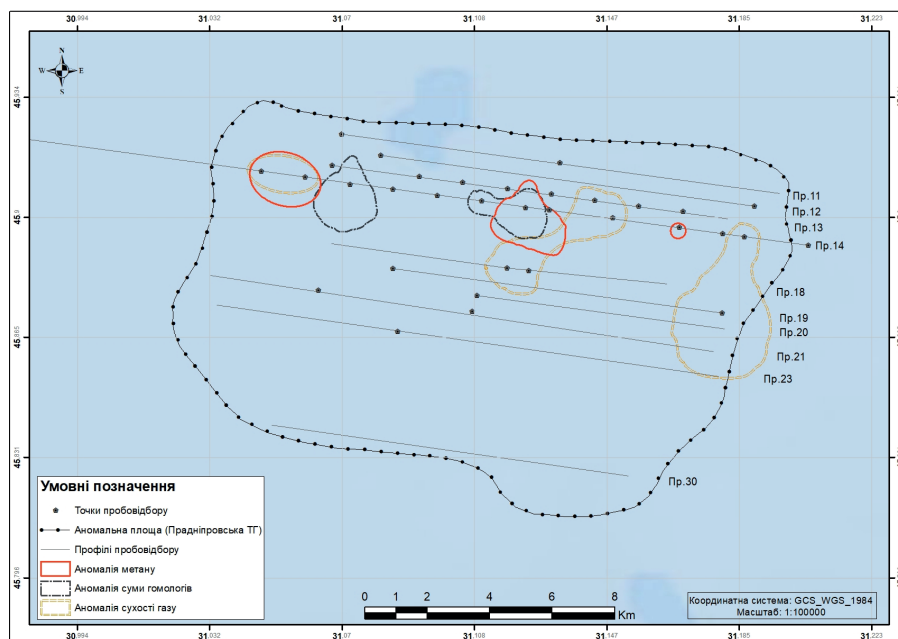


Рис. 4. Карта розташування аномальних зон метану та інших показників

Це дало можливість замислитись над фіксацією впливу розвантаження глибинного флюїду при побудові черепашок молюсків та особливостей їх хімічного складу як типоморфної ознаки.

У результаті проведених атомно-спектрометричних робіт було отримано кількісну інформацію щодо вмісту 23 хімічних елементів (Na, S, Mg, Sr, Fe,

Si, Mn, P, K, Ba, Al, As, Zn, Cu, Ti, Ni, Tl, Pb, Cr, V, Mo, Co, Se) та їхніх оксидів у 33 точках випробування в межах аномальної площі – труби дегазації (рис. 4).

У літературі неодноразово обговорювалося питання відмінності складу карбонатів (рис. 5), що формуються в донних відкладах хімічним і біохімічним способами (Nooijer et al, 2014).

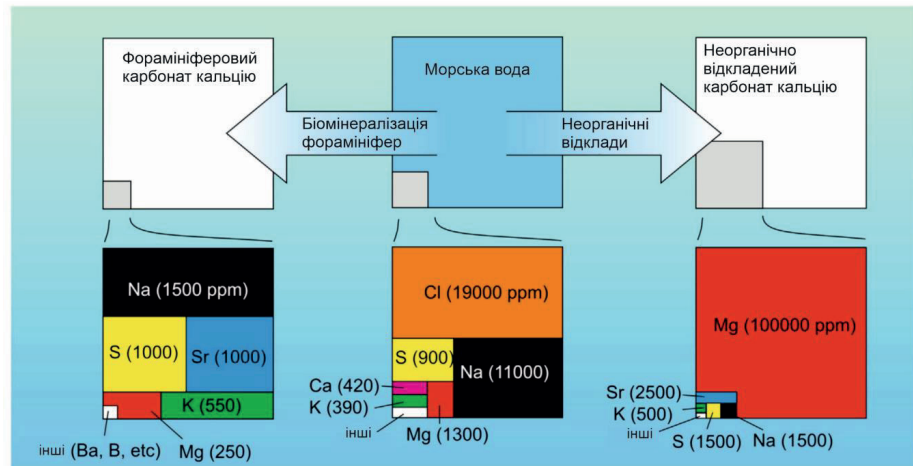


Рис. 5. Склад хімічних елементів в органічному, неорганічному кальциті та морській воді (Nooijer et al., 2014)

Результати хімічного аналізу молюсків отриманих автором були порівняні з хімічним складом форамініфер (Nooijer et al., 2014). Таким чином можемо констатувати, що особливості хімічного складу біогенних карбонатів кальцію в незначній мірі залежать від виду біологічного організму. Для порівняння був проведений аналіз хімічного складу раковин молюсків Серцевидки (*Cerastoderma*) та Мідії (*Mytilus galloprovincialis*) (рис. 6). Також дане дослідження показало високу збіжність результатів вивчення хімічного складу біогенних карбонатів з роботами інших дослідників.

На рис. 6 можна спостерігати тільки відмінність в кількісному складі макрокомпонентів (Na, S, Sr, Mg, K). Такі відмінності обумовлені наявністю для біогенних карбонатів кальцію органічної матриці. Саме вона дає змогу почати кристалізацію карбонату кальцію за таких низьких концентрацій мінералогенних компонентів, насамперед іонів  $\text{Ca}^{2+}$  і  $\text{CO}_3^{2-}$ . Як вважають Sen Y et al (2023) головним кристалізаційним механізмом є мембранні ефекти на зовнішній частині живого організму. Зародок, що з'явився таким чином, починає розростатися вже за кристалохімічними законами, формуючи тіло черепашки, складене кальцитом, або арагонітом. Саме цим може пояснюватися настільки широкий набір, визначених у черепашках молюсків хімічних елементів. Але



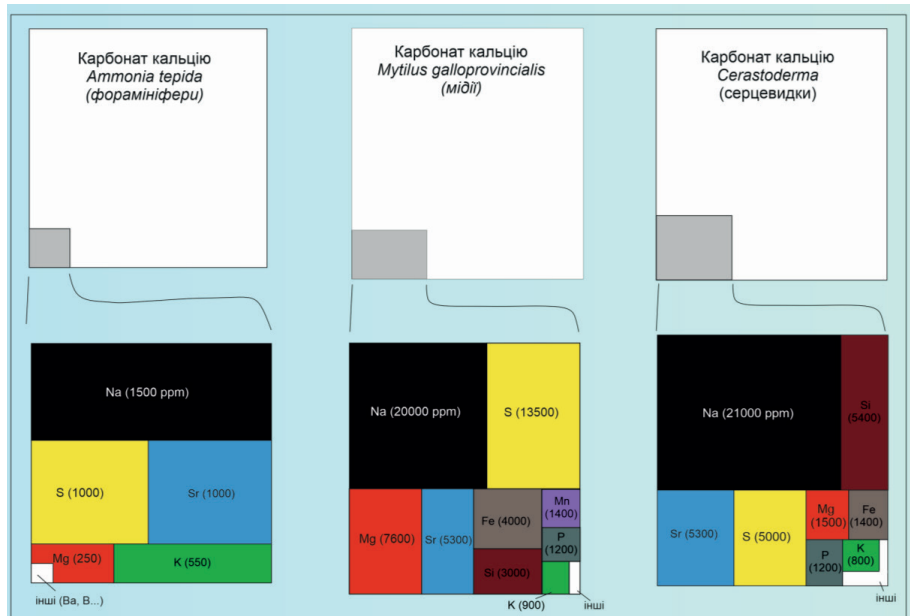


Рис. 6. Порівняння хімічного складу макрокомпонентів черепашків мідії, серцевидки та форамініфери

для розуміння процесу формування елементарної композиції в черепашці потрібно відповісти на кілька запитань:

1. Чи існують відмінності в хімічному складі донних відкладів усередині метанових аномалій і поза ними?

2. Який хімічний склад донних відкладів і який ступінь успадкованості домішок від донних відкладів у складі черепашки?

3. Які з виявлених хімічних елементів можуть входити в кристалічну ґратку кальциту або арагоніту як ізоморфні або структурні домішки, а які будуть просто неструктурними домішками, аглютинованими черепашкою?

1. Хімічний склад донних відкладів вивчений достатньо і опублікований в великій кількості робіт починаючи з фундаментальної монографії Митропольського та ін. (1982). Велика частина цих робіт була присвячена головним чином екологічній проблематиці, оцінці ступеня забруднення донних відкладів та морської води елементами-токсикантами (Ba, P, Cr, Pb, Sn, Ga, Ni, Y, Yb, Zn, Zr, Co, Ti, Cu, V, Ge, Mo, Li, Mn, Be, Ag, Mb). Найбільш докладна характеристика цього питання представлена у звіті (Аврамієць та ін., 2007) в розділі «Еколого-геологічна обстановка», де було показано вплив антропогенного забруднення донних відкладів, але вже в цих роботах вказувалось на рівномірність цього забруднення, що не завжди можна було пояснити техногенними процесами.

В більш пізніх роботах було показано, що ще одним джерелом хімічних елементів в донних відкладах можуть бути глибинні флюїди (Лукін, 2007; Шнюков Іванченко, Пермяков, 2014).

Площа «Прадніпровська» віддалена від берега на 40 км, що дало можливість вказати на зменшення впливу техногенного забруднення та зростання впливу глибинних флюїдів.

Було проведено порівняння кількісних характеристик в аномальних точках 14–59 з точками що знаходяться поза межами аномалії (19–54, 19–69). Результати показали що в першому випадку кількість практично всіх хімічних елементів вище.

2. За результатами вивчення літологічної будови ділянки дослідження, формування черепашок моллюсків відбувалося в детритових та піщаних мулах. В межах північно-західної частини Чорного моря найбільш розповсюджені мулисті голоценові відклади. У стратиграфічному плані донні відклади представлені чорноморським горизонтом голоцену, який поділений на нижньочорноморські та верхньочорноморські шари. Морські, лиманні відклади чорноморського горизонту (m,  $lmH_{cm}$ ) плащеподібно перекривають усі доголоценові відклади на шельфі Чорного моря. Його абсолютні відмітки покривлі від +1 – +3 м на берегових валах, та, наприклад, до –35 м у Дніпровському жолобі. Потужність від 0,05–0,1 м, подекуди на бенчі до 15–20 м (у прибережній частині Дніпровського жолоба, Одеському жолобі). У Дніпровському жолобі відклади представлені мулами (Аврамієць та ін., 2007).

Був проведений порівняльний аналіз між середніми значеннями хімічного складу оксидів різновікових мулів Дніпровського жолобу та біогенного карбонату кальцію моллюсків *Mytilus* (табл. 1).

Таблиця 1

**Середній хімічний склад оксидів донних відкладів  
Дніпровського жолоба та черепашок *Mytilus***

Хімічний склад мулів Дніпровського жолоба										
Вміст, %	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	TiO <sub>2</sub>	MnO	CaO	MgO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O
Сер.	43,188	6,723	1,11	0,59	0,033	10,558	1,654	0,105	1,745	1,318
Хімічний склад черепашок моллюсків <i>Mytilus</i>										
Вміст, %	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	TiO <sub>2</sub>	MnO	CaO	MgO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O
Сер.	0,663	0,021	0,130	0,008	0,190	47,820	1,271	0,287	0,110	2,697

Щодо мікроелементів, за даними інших дослідників (Сучков, Тюленева, 2014) просторовий розподіл хімічних елементів у донних відкладах території (ділянка Дніпровського жолоба) характеризується підвищеними концентраціями, значно що перевищують регіональні фонові значення. Вони відзначають вищий середній вміст: P, Cr, Pb, Sn, Ga, Ni, Y, Yb, Zn, Zr, Co, Ti, Cu, V, Ge,

Mo, Li, Mn, Be, Ag. Такі геохімічно малорухливі елементи як Ti, Zr, Ge, Cr, V, а також Ga та рідкісноземельні елементи – Y, Yb, Nb пов'язані зі стійкими основними породоутворювальними мінералами та мінералами важкої фракції, які надходять у море у виваженій формі у вигляді твердого теригенного стоку. Нагромадження цих мінералів у районі Дністровського жолоба пов'язане з їх привнесенням річками Дніпро та Буг.

Тому, зважаючи на дані висновки попередніх дослідників, автором був проведений порівняльний аналіз середнього вмісту мікрокомпонентів в ppm, між донними відкладами та біогенним карбонатом кальцію черепашок моллюсків. Як бачимо з таблиці 2 елементи пов'язані з будовою карбонату кальциту (P, Sr, Mn) та елементи залучені в сульфат редукції (Zn, Cu, Mo), перевищують показники в черепашках моллюсків над донними відкладами Дніпровського жолоба (табл. 2).

Таблиця 2

**Середній вміст хімічних елементів донних відкладів  
Дніпровського жолоба та черепашок *Mytilus***

Елементи, ppm	Черепашки <i>Mytilus</i>	Донні відклади Дніпровського жб.
Ba	172,2	473,9
P	1254,3	329,7
Cr	11,6	112,7
Pb	10,8	17,8
Ni	33,3	37,0
Zn	65,0	32,0
Co	5,4	9,1
Ti	45,9	2686,7
Cu	73,0	22,3
V	7,4	35,1
Mo	5,8	1,9
Sr	5321,4	345,5
Mn	1473,1	690,8

3. Типоморфними ознаками складу мінералів можуть служити чотири групи компонентів: 1) головні складові частини, що визначають мінеральний вид; 2) елементи-домішки, які з тих чи інших причин входять у кристалічну ґратку мінералу-господаря; 3) різні ізотопи хімічних елементів; 4) компоненти,

пов'язані з «механічними» домішками або «забрудненнями». Спільним для перших двох груп є те, що всі вказані елементи входять до структури мінералу закономірно (Павлишин, Матковський, Довгий, 2021).

Тут слід зазначити, що сучасні поняття про ізоморфізм розширюють застосування його основного правила (повний ізоморфізм можливий лише між атомами, йонні радіуси яких різняться на 10–15%) сформульованого В. М. Гольдшмідтом, ще у 1926 році.

Як відмічав В. С. Урусов (1987) всі елементи 3 та 4 періоду таблиці Менделєєва об'єднані закономірностями побудови електронних оболонок і проявляють здатність ізоморфного заміщення один одного. При цьому елементи з більшим набором електронних оболонок з меншим ступенем вірогідності можуть ізоморфно заміщувати кальцій.

Для початкової інтерпретації результатів аналізу було обрано дані із вмісту наступних хімічних елементів: Na, S, Mg, Sr, Fe, Si, Mn, P, K, Ba, Al, As, Zn, Cu, Ti, Ni, Tl, Pb, Cr, V, Mo, Co, Se.

Отримання кількісної характеристики визначених вище елементів в кожній пробі дало змогу виділити закономірність та розгрупувати елементи на три групи з різним кількісним складом.

До першої групи увійшли такі хімічні елементи: Na, S, Mg, Sr, Fe, Si, Mn, P, K. (рис. 7). Умовно є макрокомпоненти, які на думку автора є класичними ізоморфними домішками, заміщення яких обумовлюється правилом Гольдшмідта (1937). До них відносяться Na, Mg, Sr, Fe, Mn, K. Крім того, до цієї групи входять Si, S і P, присутність яких обумовлена не ізоморфним входженням у структуру карбонату кальцію, а впливом складу середовища мінералоутворення (глинисті мінерали, явища сульфат-редукції і т.д.).

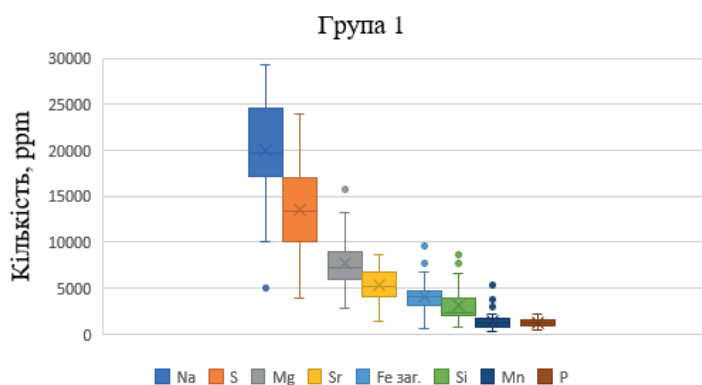


Рис. 7. Графік вмісту хімічних елементів для 1 групи в ppm

Кількість всіх хімічних елементів характеризується 100% частотою зустрічаємості. Цю групу автор відносить переважно до ізоморфних домішок. Також за кількістю Mg, Sr в деяких пробах помітно переважання арагоніту над каль-

цитом. Часта зустрічальність арагоніту, як вважають Pierre та Fouquet (2007) пов'язана в основному з фрагментами черепашок (*Mytilus* або *Vesicomidae*), що входять до складу зразків.

До другої групи (рис. 8) були віднесені елементи: Ва, Al, As, Zn, Cu, Ті. Кількість всіх хімічних елементів, крім Al, характеризується 100% частотою зустрічаємості.

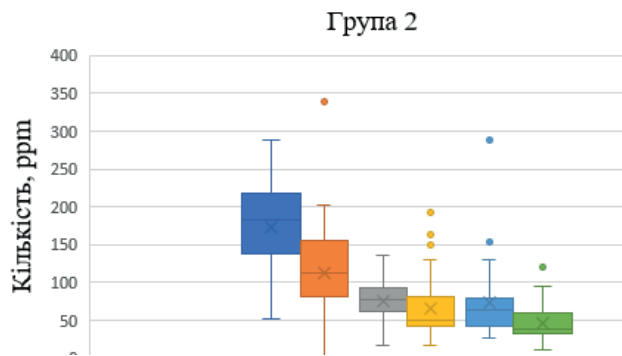


Рис. 8. Графік вмісту хімічних елементів для 2 групи в ррп

Хімічний елемент Ва можемо віднести до ізоморфних домішок, але за своїм невеликим вмістом потрапив до 2 групи. Передбачається, що As, Zn, Cu, можуть привноситися глибинними флюїдами, запозичуючи їх при русі через земну кору можуть бути віднесені до корових індикаторів і постачати сульфідні мінерали в результаті сульфат-редукції. Концентрації Ті та Al можуть свідчити про невеликі змінні частки глинистих мінералів з осадових порід, включених до третьої групи (рис. 9) увійшли елементи: Ni, Tl, Pb, Cr, V, Mo, Co, Se. Частота зустрічаємості цих елементів істотно відрізняється від інших груп.

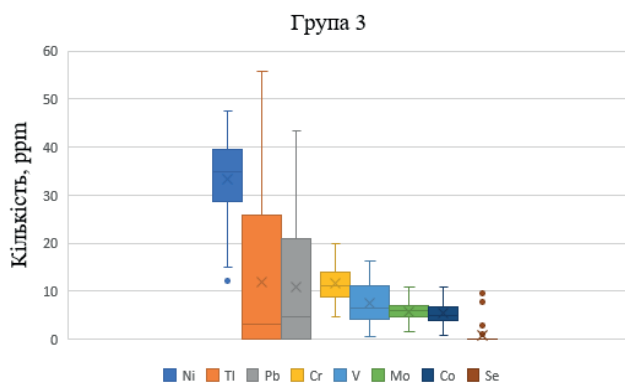


Рис. 9. Графік вмісту хімічних елементів для 3 групи в ррп

Наприклад: Tl – 61%, Se – 21% належать до розсіяних елементів, тому нині ускладнена інтерпретація. Всі інші елементи мають 100%. Кількість Mo і Pb, скоріш за все, пов'язані з негативними характеристиками електронних оболонок через те, що їх входження в кальцит не піддається законам ізоморфізму.

Ni, Cr, Co, V ці елементи також можуть знаходитись в ізоморфних позиціях при формуванні кальциту раковини, тим самим фіксувати первинний склад флюїду. Можна вважати, що наявність таких елементів може свідчити про склад флюїдного потоку, що бере свій початок в мантиї.

Тим самим вивчення детального хімічного складу біогенного карбонату кальцію черепашок моллюсків показує, що в його формуванні брали участь хімічні елементи зв'язані зі складом морської води та донних відкладів (ізоморфна група), зв'язані з флюїдним потоком що проходить через земну кору (корова група) і елементи, що вказують на те що флюїд міг формуватися в умовах верхньої мантиї (мантийна група).

Кількісне співвідношення цих елементів показує тривалу історію формування цього флюїду і шляхи його просування до земної поверхні.

## ВИСНОВКИ

1. У межах перспективної на пошуки покладів вуглеводнів площі «Прадніпровська», виділяються за вмістом метану аномальні зони, формування яких не може бути пояснене тільки біогенним перероблюванням органічної речовини, тому що для них геофізичними методами визначаються глибинні канали надходження флюїдних потоків, вищий вміст гомологів метану, специфічний розподіл меобентосу та низка інших особливостей. Зокрема ширший спектр хімічних елементів як у донних відкладах, так і в карбонатних черепашках біоти.

2. Хімічний склад донних відкладів неодноразово був предметом вивчення. При цьому вивчали вміст як макроелементів, так і вміст більш рідкісних елементів. Причому вміст мікроелементів визначали здебільшого під час екологічних досліджень, під час яких визначали ступінь деформації хімічних обстановок техногенними процесами. Але у великій кількості випадків пояснити підвищений вміст елементів тільки техногенезом було неможливо. Тому автором була зроблена спроба пояснення цього явища впливом глибинних ендегенних флюїдів на геохімічні обстановки. Але з огляду на те, що техногенні процеси дуже динамічні, було ухвалено рішення вивчити особливості хімічного складу не самих донних відкладів, а карбонатних черепашок, де в біокосній системі (за В.І. Вернадським) фіксуються результати еволюційних процесів зберігаються набагато довше і надійніше.

3. Для аналізу з 33 проб донних відкладів, відібраних за профілями (рис. 4), було відібрано черепашки одного виду моллюсків *Mytilus galloprovincialis*, і кілька черепашок *Cerastoderma* для порівняння. Аналіз проводили за методикою атомно-емісійної спектроскопії з індуктивно-зв'язаною плазмою, і було визначено вміст 27 елементів у кожній пробі.

4. Хімічні елементи в черепашках розподілені нерівномірно, і ця нерівномірність визначається двома основними причинами – особливістю формування біогенного карбонату кальцію черепашок та здатністю карбонату, який формується, до ізоморфного захоплення низки елементів з мінералоутворювального середовища; за кількісними характеристиками можна виокремити три групи елементів – макроелементи, мезоелементи та мікроелементи.

5. До першої групи елементів віднесено Na, S, Mg, Sr, Fe, Si, Mn, P, K. Серед них чітко можна виокремити елементи, які ізоморфно входять до структури кальциту або арагоніту (Na, Mg, Sr, Fe, Mn, K), та елементи, захоплені як неструктурні домішки в процесі аглютинації під час росту біогенного карбонату (Si, S і P). До другої групи належать Ba, Al, As, Zn, Cu, Ti, серед яких так само можна виділити дві групи. Одна пов'язана з формуванням сульфідних мінералів парагенетичними до біогенного карбонату кальцію (As, Zn, Cu.), а друга – з аглютинацією глинистих мінералів відкладів (Al, Ti), або особливістю ізоморфізму при біогенному формуванні карбонату кальцію (Ba). Третя група пов'язана з елементами малого вмісту і нерівномірного розподілу (Ni, Mo, Pb, Se). Тут основною є група Ni, Cr, Co, V.

6. Виділені групи елементів з урахуванням того, що вони були виявлені в областях проникнення в осадову товщу глибинних флюїдів, дозволяє розглядати їх як типоморфні ознаки формування біогенного карбонату в областях впливу флюїдів. А отже, як пошукову ознаку прояву таких процесів на шельфі Чорного моря.

## СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

Аврамеч В. М., Какаранза С. Д., Сибірченко М. Г., Рокицький В. Є., Русаков В. М. та ін. Звіт з проведення геологічної зйомки масштабу 1:200 000 північно-західної частини шельфу Чорного моря в межах аркушів L-36-XIII, -XIV, -XV: ДГП «Геоінформ», Причорномор ДРГП. Одеса, 2007. 462 с.

Вивчення процесів формування та просторового розподілу метану у Чорному морі та теоретичне обґрунтування його впливу на еко- та геосистеми басейну: звіт про НДР (заключ.) / НДЛ –3 ОНУ ім. І. І. Мечникова; кер. теми І. О. Сучков; викон.: В. В. Янко, О. В. Чепіжко, В. М. Кадурін та ін., 2017. 186 с.

Егоров В. Н., Артемов Ю. Г., Гулин С. Б. Метановые сипы в Черном море – средообразующая и экологическая роль. Севастополь: НПЦ «ЭКОСИ-Гидрофизика», 2011. – 405 с.

Лукин, А. Е. О включениях природного соединения кальция и углерода в минеральных образованиях, связанных с внедрением суперглубинных флюидов: научное издание: Доповіді Національної академії наук України: № 1, 2007. 122–130 с.

Митропольский А. Ю., Безбородов А. А., Овсяный Е. И. Геохимия Чёрного моря: Киев: Наук. думка, 1982. 144 с.

Наумко І. М. Флюїдний режим мінералогенезу породно-рудних комплексів України (за включеннями у мінералах типових парагенезисів): Львів, 2006. 53 с.

Наумко І. М. Мінералофлюїдологія та синтез і генезис природних ВВ у надрах Землі: *Геофізичний журнал*. 2020. Т. 42. № 4. 72–96 с. DOI: <https://doi.org/10.24028/gzf.02033100.v.42i4.2020.210673>.

Павлишин В. І., Матковський О. І., Довгий С. О. Генезис мінералів: Підручник. Київ, 2003. 672 с.

Павлишин В. І. Основи морфології та анатомії мінералів: Посібник. Київ: РВЦ КУ, 2000. 186 с.

Порфирьев В. Б. Природа нефти, газа и ископаемых углей. В кн.: Избранные труды. В 2 т. Киев: Наукова думка, 1987. Т. 1

Розробка прогнозних критеріїв пошуків покладів ВВ в Чорному морі на засадах теорії флюїдогенезу: звіт про НДР (заключ.) / НДЛ –3 ОНУ ім. І. І. Мечникова; кер. теми В. В. Янко; викон.: В. М. Кадурін, Г. О. Кравчук, С. Д. Какаранза., О. В. Чепіжко. та ін. Одеса, 2021. 180 с.

- Сучков, І.О., Тюленева, Н.В. Геохімія осадконакопичення у голоцені у межах північно-західного шельфу Чорного моря. *Вісник Одеського національного університету. Географічні та геологічні науки*. 2015. Том 19. Вип. 1(20), с 196–204. [https://doi.org/10.18524/2303-9914.2014.1\(20\).40699](https://doi.org/10.18524/2303-9914.2014.1(20).40699)
- Шнюков Е.Ф., Коболев В.П., Пасынков А.А. Газовый вулканизм Черного моря: навч. посіб. / за ред.: П.Ф. Гожик; НАН України, Ін-т геофізики, Таврійський нац. ун-т ім. В.И. Вернадського. Київ: Логос, 2013. 383 с.
- Шнюков С.Ф., Иванченко В.В., Пермяков. В.В. Акцесорна мінералізація сопкової брекчії грязьових вулканів Чорного моря: Київ: Геологія и полезные ископаемые Мирового океана. 2014. № 1. 45–68 с.
- Шнюков С.Ф., Коболев В.П., Любицкий А.А. и др. Газовые факелы Черного моря: ДНУ «МорГеоЕко-Центр» НАН України, 2021. Київ. 508 с. <https://doi.org/10.1007/978-3-030-40316-4>
- Bernhard, J.M., Brooks, J.M., Sackett, W.M., Benthic foraminiferal distribution and biomass related to pore-water oxygen content. *Deep-Sea Research*. 1992. 39. 585–605 p.
- Biomineralization in perforate foraminifera. L.J. de Nooijer, H. J. Spero, J. Erez, J. Bijma, G.J. Reichart. *Earth-Science Reviews*. Vol. 135, August 2014, 48–58. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2014.03.013>
- Catherine Pierre, Yves Fouquet. Authigenic carbonates from methane seeps of the Congo deep-sea fan. *Geo-Marine Letters*. Volume 27, Numbers 2–4 / June 2007. 249–257 p. <http://dx.doi.org/10.1007/s00367-007-0081-3>
- Cen Y, Wang J, Algeo TJ, Wang Z, Ma X and Chen C (2023) Methane release effects on foraminiferal tests in northern South China Sea. *Front. Mar. Sci.* 10:1166305. doi: 10.3389/fmars.2023.1166305
- Kadurin S., Yanko-Hombach V., Kadurin V., Naumko I., Kakaranza S., Dikol O., Zinchuk I. Deep nature of hydrocarbon fluid within the black sea shelf based on inclusions in authigenic minerals // *Geological Society of America: Abstracts with Programs*. 2021. Vol. 53, No. 6. DOI: <https://doi.org/10.1130/abs/2021AM-366241>.
- Kessler, J.D., Reeburgh, W.S., Southon, J. et al., 2006. Basin-wide estimates of the input of methane from seeps and clathrates to the Black Sea. *Earth and Planetary Science Letters* 243, 366–375
- McCrea J.M., 1950. On the Isotopic Chemistry of Carbonates and a Paleotemperature Scale. *J. Chem. Phys.* 18, 849–857.
- Milkov and Etiope 2018. Revised genetic diagrams for natural gases based on a global dataset of >20,000 samples. *Organic Geochemistry*. 125, 109–120.
- Whiticar, J., 1999. Carbon and hydrogen isotope systematics of bacterial formation and oxidation of methane. *Chemical Geology*. 161, 291–314.
- Yanko-Hombach V, Kravchuk A., Dikol O., Zagnitko V. Benthic foraminifera as indicators of “degassing pipes” releasing deep hydrocarbon fluids on the Black Sea bottom. *Geological Society of America Abstracts with Programs*. Vol 54. No. 5. doi:10.1130/abs/2022AM-380309.

## .REFERENCES

- Avramets, V.M., Kakaranza, S.D., Sibirchenko, M.G., Rokytskyi, V.E., Rusakov, V.M. et al. (2007). Zvit z provedennia heolohichnoi ziomky masshtabu 1:200000 pivnichno-zakhidnoi chastyny shelfu Chornoho moria v mezhakh arkushiv L-36-XIII, -XIV, -XV. (Report on conducting a geological survey on a scale of 1:200,000 of the northwestern part of the Black Sea shelf within the limits of sheets L-36-XIII, -XIV, -XV): DGP «Geoinform», Black Sea DRGP. Odesa. 462 p. [in Ukrainian].
- Vyvchennya protsesiv formuvannya ta prostorovoho rozpodilu metanu u Chornomu mori ta teoretychne obruntuvannya yoho vplyvu na eko- ta heosystemy baseynu. (Study of the processes of formation and spatial distribution of methane in the Black Sea and theoretical substantiation of its impact on the eco- and geosystems of the basin): report on SRW (final) / NDL-3 ONU Mechnikov; manager I.O. Suchkov; executed: V.V. Yanko, O.V. Chepizhko, V.M. Kadurin et al., 2017. 186 p. [in Ukrainian].
- Egorov, V.N., Artemov, Y.G., Gulin, S.B. 2011. Metanovye sipy v Chernom more – sredobrazuyushaya i ekologicheskaya rol. (Methane siphons in the Black Sea – environment-forming and ecological role). Sevastopol: NPC “*ECOSI-Hydrophysics*”, 2011. 405 p. [in Russian].
- Lukin, A. Ye. (2007) O vkluchenyakh prirodnoho soedineniya kaltsiya i ugleroda v mineralnykh obrazovaniyakh, svyazannykh s vnedreniem superglubinnnykh flyuidov. (About inclusions of the natural compound of calcium and carbon in mineral formations associated with the introduction of superdepth fluids) Scientific edition. *Reports National Academy of Sciences of Ukraine*. № 1. 122–130 p. [in Russian].
- Mitropolskiy, A. Yu., Bezborodov, A.A., Ovsyanyy, Ye.I., (1982) Geokhimiya Chernogo moray (Geochemistry of the Black Sea): Kiev: *Nauk.dumka*, 144 p. [in Russian].
- Naumko, I.M (2006). Flyuyidnyy rezhym mineralohenezu porodno-rudnykh kompleksiv Ukrayiny (za vkluchennyamy u mineralakh typovykh parahenezysiv). (Fluid regime of mineralogenesis of rock and ore complexes of Ukraine (based on inclusions in minerals of typical paragenesis)): Lviv. 53 p. [in Ukrainian].



- Naumko, I.M. (2020). Mineraloflyuyidolohiya ta syntez i henezys pryrodnykh VV u nadrakh Zemli. (Mineralofluidology and the synthesis and genesis of natural explosives in the Earth's interior): *Geophysical Journal*: Vol. 42. № 4. 72–96 p. DOI: <https://doi.org/10.24028/gzf.02033100.v42i4.2020.210673>. [in Ukrainian].
- Pavlyshyn, V.I., Matkovs'kyu, O.I., Dovhyu, S.O. (2003). Henezys mineraliv. (Genesis of minerals): Kyiv. 672 p. [in Ukrainian].
- Pavlyshyn, V.I. 2000. Osnovy morfologii ta anatomii mineraliv. (Fundamentals of morphology and anatomy of minerals). Kyiv: RVC KU, 2000. 186 p. [in Ukrainian].
- Porfiriev, V.B. 1987. Priroda nefii, gaza i iskopaemykh uglej (Nature of oil, gas and fossil coals). In book: Selected works. In 2 vol. Kiev: Naukova Dumka, 1987. T. 1. [in Russian].
- Rozrobka prohnoznykh kryteriyiv poshukiv pokladiv VV v Chornomu mori na zasadakh teoriiy flyuyidohenezu. (2021). (Development of predictive criteria for exploration of explosives deposits in the Black Sea on the basis of fluidogenesis theory): report on the SRW (final) / NDL-3 ONU Mechnikov; manager V.V. Yanko; executed: V.M. Kadurin, G.O. Kravchuk, S.D. Kakaranza., O.V. Chepizhko etc. Odesa, 2021. 180 p. [in Ukrainian].
- Suchkov, I.O., & Tyuleneva, N.V. (2015). Heokhimiya osadkonakopychennya u holotseni u mezhakh pivnichno-zakhidnoho shel'fu Chornoho morya. (Geochemistry of sedimentation in the Holocene within the northwestern shelf of the Black Sea): *Bulletin of the Odesa National University. Geographical and Geological Sciences*. Vol. 19. Issue 1(20). 196–204. [https://doi.org/10.18524/2303-9914.2014.1\(20\).40699](https://doi.org/10.18524/2303-9914.2014.1(20).40699). [in Ukrainian].
- Shnyukov, Ye.F., Kobolev, V.P., Pasynkov, A.A. (2013). Gazovyy vulkanizm Chernogo morya. (Gas volcanism of the Black Sea): / ed. by P.F. Gozhik: National Academy of Sciences of Ukraine, Institute of Geophysics, V.I. Vernadsky Tavricheskiy National University. V.I. Vernadsky: Kiev: *Logos*. 383 p. [in Russian].
- Shnyukov, Ye.F., Ivanchenko, V.V., Permyakov, V.V. (2014). Aktsesorna mineralizatsiya sopkovoyi brekchiyi hryaz'ovykh vulkaniv Chornoho morya. (Accretionary mineralization of hill breccia of mud volcanoes of the Black Sea): Kyiv: *Geology and Mineral Resources of the World Ocean*. № 1. 45–68 p. [in Ukrainian].
- Shnyukov, Ye.F., Kobolev, V.P., Lyubitsky, A.A. et al. (2021). Hazovi fakely Chornoho morya. (Gas flares of the Black Sea): SEI «MorGeoEcoCenter» of the National Academy of Sciences of Ukraine. Kyiv. 505 p. <https://doi.org/10.1007/978-3-030-40316-4> [in Ukrainian].
- Bernhard, J.M., Brooks, J.M., Sackett, W.M., 1992. Benthic foraminiferal distribution and biomass related to pore-water oxygen content: *Deep-Sea Research* 39. 585–605 p.
- Biominalization in perforate foraminifera (2014). L.J. de Nooijer, H. J. Spero, J. Erez, J. Bijma, G. J. Reichart. *Earth-Science Reviews*. Vol. 135, August 2014. 48–58. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2014.03.013>
- Catherine Pierre, Yves Fouquet (2007). Authigenic carbonates from methane seeps of the Congo deep-sea fan. *Geo-Marine Letters*. Volume 27, Numbers 2–4 / June 2007. 249–257. <http://dx.doi.org/10.1007/s00367-007-0081-3>
- Cen Y, Wang J, Algeo TJ, Wang Z, Ma X and Chen C (2023) Methane release effects on foraminiferal tests in northern South China Sea. *Front. Mar. Sci.* 10:1166305. doi: 10.3389/fmars.2023.1166305
- Kadurin S., Yanko-Hombach V., Kadurin V., Naumko I., Kakaranza S., Dikol O., Zinchuk I. (2021) Deep nature of hydrocarbon fluid within the black sea shelf based on inclusions in authigenic minerals: *Geological Society of America: Abstracts with Programs*. Vol. 53. No. 6. DOI: <https://doi.org/10.1130/abs/2021AM-366241>.
- Kessler, J.D., Reeburgh, W.S., Southon, J. et al. (2006). Basin-wide estimates of the input of methane from seeps and clathrates to the Black Sea. *Earth and Planetary Science Letters* 243, 366–375.
- McCrea, J.M. (1950). On the Isotopic Chemistry of Carbonates and a Paleotemperature Scale. *J. Chem. Phys.* 18. 849–857.
- Milkov and Etiope 2018. Revised genetic diagrams for natural gases based on a global dataset of >20,000 samples: *Organic Geochemistry* 125. 109–120.
- Whiticar, J., 1999. Carbon and hydrogen isotope systematics of bacterial formation and oxidation of methane. *Chemical Geology*. 161. 291–314.
- Yanko-Hombach V, Kravchuk A., Dikol O., Zagnitko V. (2022). Benthic foraminifera as indicators of “degassing pipes” releasing deep hydrocarbon fluids on the Black Sea bottom. *Geological Society of America Abstracts with Programs*. Vol 54. No. 5. doi:10.1130/abs/2022AM-380309.

Надійшла 21.10.2023 p.

**O.S. Dikol**

Odesa National University. I.I. Mechnikov

Department of General, Marine Geology and Paleontology  
Shampanskiy prov. 2, Odesa, 65058, Ukraine  
Olena.Dikol@gmail.com

## TYPOMORPHISM OF THE CHEMICAL COMPOSITION OF BIOGENIC CARBONATES WITHIN THE PRADNIPROV METHANE ANOMALY ON THE BLACK SEA SHELF

### Abstract

**Problem Statement and Purpose.** The aim of the article is to study the typomorphism of the chemical composition of biogenic calcium carbonates within methane anomalies formed by deep fluids in the bottom sediments of the Black Sea shelf.

Gas chromatography was performed at the «Pradniprovska» study area. The results of the site's bottom sediments analysis confirmed the content of pure methane and its homologues in the samples. Due to the presence of methane homologues, oxygen and carbon isotope analysis of the sediment shells was performed (it is known that the most stable information about the chemical composition of the mineral formation environment can be stored in biogenic carbonates of benthic organisms' shells). The values obtained from the analysis had a small spread and did not show any visible variability.

**Data & Methods.** Data on the chemical composition of benthic organisms' shells can be obtained using inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. This method requires large samples by weight, so only the shells of the *Mytilus* mollusks were taken for the study due to their relatively large size.

The gas-geochemical studies were based on the methodology of the NDL-3 laboratory. The extracted gas was stored in glass tubes under a saturated saline solution, which ensured minimal losses from gas dissolution in the seal fluid, followed by studying it using a «Tsvet-400» gas chromatograph.

The separation of hydrocarbon gases was carried out on a chromatographic column filled with aluminum oxide. The detector is flame ionization. Calibration was carried out before the start of each cycle with calibration gas mixtures of standard composition.

The spectrometric analysis was performed on a Thermo Scientific inductively coupled plasma atomic emission spectrometer with a CID or CMOS detector operating in the range of 167–820 nm.

The method is based on the dissolution of substances in a mixture of nitric, hydrochloric and hydrofluoric acids at a temperature of at least 125 °C, followed by the determination of elements in solutions by inductively coupled plasma atomic emission. To consider matrix effects and improve measurement accuracy, calibration using internal standard lines is used.

**Results.** The analysis of the obtained material allowed the author to draw the following conclusions: a) chemical elements in shells are unevenly distributed, and this unevenness is determined by two main reasons – the peculiarity of the formation of biogenic carbonate of shells and the ability of the carbonate to isomorphically capture a number of elements from the mineral-forming environment; b) according to the quantitative characteristics, three groups of elements can be distinguished: macroelements, mesoelements and trace elements.

The first group of elements (macroelements) includes Na, S, Mg, Sr, Fe, Si, Mn, P, K. Among them, one can clearly distinguish elements that are isomorphically included in the structure of calcite or aragonite (Na, Mg, Sr, Fe, Mn, K) and elements captured as non-structural impurities in the agglutination process during the growth of biogenic carbonate (Si, S and P).

The second group (mesoelements) includes Ba, Al, As, Zn, Cu, Ti, among which two groups can also be distinguished. One is associated with the formation of sulfide minerals paragenetic to biogenic calcite (As, Zn, Cu), and the other with agglutination of clay minerals in sediments (Al, Ti), or a feature of isomorphism in the biogenic formation of calcium carbonate (Ba).

The third group (trace elements) is associated with elements of low content and uneven distribution (Ni, Mo, Pb, Se). The main group here is Ni, Cr, Co, V.

These groups, taking into account the fact that they were found in the areas of penetration of deep-sea fluids into the sedimentary strata, allows to consider them as typomorphic signs of biogenic carbonate formation in the areas of fluid influence, and, consequently, as a search sign of such areas on the Black Sea shelf.

**Keywords:** Black Sea, biogenic calcium carbonates, deep fluids, thermogenic methane, *Mytilus* shells.