

ДРУГИЕ РЕГИОНЫ

doi: 10.24412/2687-1092-2023-10-405-414



НЕОБЫЧНЫЕ АУТИГЕННЫЕ КАРБОНАТЫ (Mg-КАЛЬЦИТ И ИКАИТ) В ГАЗОГИДРАТОНОСНОЙ СТРУКТУРЕ «ВНИИОКЕАНГЕОЛОГИЯ» (КОТЛОВИНА ДЕРЮГИНА, ОХОТСКОЕ МОРЕ)

✉ Крылов А.А.^{1,2}, Логвина Е.А.¹, Семёнов П.Б.¹, Бочкарёв А.В.¹, Киль А.О.¹, Шатрова Е.В.¹, Горемыкин Ю.В.¹, Криницкий П.И.¹, Новихина Е.С.¹, Смирнов Ю.Ю.¹, Чазов А.О.¹, Зыков Е.А.¹, Урванцев Д.М.¹

¹ ФГБУ «ВНИИОкеангеология», Санкт-Петербург, Россия

² Санкт-Петербургский Государственный Университет, Институт Наук о Земле, Санкт-Петербург, Россия

✉ A.Krylov@vniio.ru

Изучена аутигенная карбонатная минерализация в газогидратоносной структуре «ВНИИОкеангеология», расположенной в котловине Дерюгина Охотского моря. Особенностью исследованных карбонатов является тяжелый изотопный состав углерода ($\delta^{13}\text{C}$) в образцах магнезиальных кальцитов (до +9,3‰ VPDB), а также наличие икаита ($\text{CaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) с более лёгким изотопным составом $\delta^{13}\text{C}$ (-10,9‰ VPDB). Предложена модель формирования обнаруженных аутигенных карбонатов в условиях раннего диагенеза: ведущими процессами являются деструкция органического вещества и генерация метана. Анаэробное окисление метана не влияло на кристаллизацию карбонатов, что является нетипичным для зон фокусированной разгрузки углеводородных флюидов.

Ключевые слова: икаит, магнезиальный кальцит, Охотское море, котловина Дерюгина, ранний диагенез, газовые гидраты

Введение. Аутигенные карбонаты могут формироваться в субаквальных обстановках при повышении щелочности поровых вод, что часто происходит в раннем диагенезе за счет микробно-обусловленных процессов: деструкции органического вещества, анаэробного окисления метана (АОМ) и генерации метана [Леин, 2004; Логвина, 2008; Krylov et al., 2020]. В первых двух случаях в карбонаты попадает преимущественно легкий углерод ^{12}C из органического вещества или метана, а в последнем случае – тяжелый углерод ^{13}C из уголекислоты, генерируемой археями вместе с метаном. Как правило, уголекислота довольно быстро трансформируется в бикарбонат-ион благодаря активно идущим процессам разрушения алюмосиликатов, преимущественно полевых шпатов [Wallmann et al., 2008].

Аутигенные карбонаты известны в донных отложениях Охотского моря достаточно давно. Как правило, их находки приурочены к областям фокусированной разгрузки углеводородных флюидов, в которых ведущим процессом повышения щелочности поровых вод является АОМ [Леин и др., 1989; Деркачев и др., 2000; 2002; 2007; 2021; Krylov et al., 2008; Тищенко и др., 2001; Greinert et al., 2002; Астахова, 2007; Логвина и др., 2022]. В результате, изотопный состав $\delta^{13}\text{C}$ аутигенных карбонатов достаточно легкий (как, правило, менее -30‰).

Среди аутигенных карбонатов, встречающихся в осадках Охотского моря, следует отметить икаит ($\text{CaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Этот минерал формируется в условиях низких температур (менее 7°C), поэтому его кальцитовые псевдоморфозы – глендониты – часто используются в качестве индикатора холодного климата в геологическом прошлом [Selleck et al., 2007; Rogov et al., 2021; 2023; Schultz et al., 2022]. В Охотском море икаит встречался, в основном, уже в трансформированном в глендонит виде. Известно лишь одно подтвержденное обнаружение икаита в котловине Дерюгина [Greinert, Derkachev, 2004].

В настоящей работе мы приводим модели кристаллизации для двух необычных аутигенных карбонатов, обнаруженных в гидратоносной структуре

«ВНИИОкеангеология». Один образец представлен магнезиальным кальцитом, имеющим, насколько известно авторам, наиболее тяжелый изотопный состав углерода ($\delta^{13}\text{C}$) из всех обнаруженных ранее в Охотском море карбонатных конкреций. Второй образец представлен икаитом хорошей сохранности.

Материалы и методы. Гидратоносная структура «ВНИИОкеангеология» была открыта в 2005 году в ходе гидроакустической съемки во время экспедиции на НИС «Академик М.А. Лаврентьев» (36 рейс), проходившей в рамках Российско-Японско-Корейского проекта CHAOS-II [Hydro-Carbon..., 2006a]. При исследовании каньона, расположенного в северо-западной части котловины Дерюгина, был найден сип, содержащий газоподобные гидраты и аутигенные карбонаты. В исследованной нами колонке LV36-59 (глубина моря 720 м) газоподобные гидраты располагались в осадке миктитовой структуры в интервале 73-110 см, а аутигенные карбонаты – среди гидратов в интервалах 80-90 и 100-110 см (рис. 1, 2).

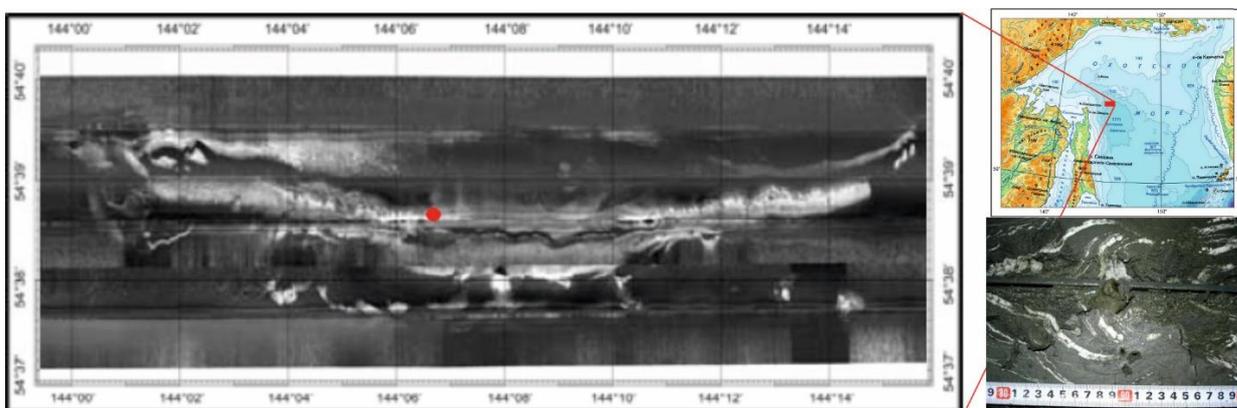


Рис. 1. Положение гидратоносной структуры «ВНИИОкеангеология» (красная точка) на мозаике гидролокатора бокового обзора [Hydro-Carbon..., 2006b]. Район исследований в Охотском море - красный прямоугольник на карте справа сверху. Справа внизу - фотография керна, содержащего прослой газоподобных гидратов, станция LV36-59 [Hydro-Carbon..., 2006a].

В 2023 году в рамках проведения геолого-съёмочных работ в пределах листа N-55 на НИС «Профессор Мультановский» сотрудниками ФГБУ «ВНИИОкеангеология» одноименная структура была опробована повторно для выполнения более детальных исследований. В колонке ПМО-2320Т (глубина моря 725 м) газоподобные гидраты обнаружены не были, однако, о продолжительности процессов разгрузки УВ флюидов свидетельствует присутствие зависимых от метана двухстворчатых моллюсков *Calyptogena spp* на всем протяжении вскрытого разреза. На поверхности песчаного субстрата встречено большое количество псефитового материала. Ниже 16 см и до забоя колонки (275 см) структура осадка меняется на алевропелитовую с песчаной примесью, причем песок часто встречался в виде линзочек. Удивительной явилась находка друзы икаита медово-желтого цвета в интервале 200-205 см (рис. 2). После обнаружения образец был немедленно помещен в морозильную камеру. Для подтверждения его минерального состава небольшой кусочек оставили на несколько часов при комнатной температуре. Этот фрагмент достаточно быстро начал терять воду и разрушился с образованием влажной субстанции, что подтверждает икаитовый состав обнаруженной друзы.

Полученные в 2005 и 2023 годах образцы аутигенных карбонатов были исследованы с определением их изотопного (масс-спектрометр Finnigan Delta plus XP, standard NBS-19) и минерального (дифрактометр Rigaku Rint 1200, monochromatic Cu K-alpha radiation; содержание Mg кристаллической решетке кальцита определялось по положению пика d(104)) составов. Исследования образца икаита на данный момент не завершены.



Рис. 2. Аутигенные карбонаты из отложений сипа «ВНИИОкеангеология». *а)* магнезиальные кальциты: станция LV36-59, поддонный интервал 80-90 см [Hydro-carbon..., 2006a]; *б)* икаит: станция ПМО-2320-Т, поддонный интервал 200-205 см.

Результаты и их обсуждение. Полученные аналитические результаты изучения аутигенных карбонатов приведены в таблице.

Таблица. Результаты аналитических исследований аутигенных карбонатов из отложений сипа «ВНИИОкеангеология».

Станция грунтового пробоотбора	Поддонный интервал, см	Mg (мол%)	$\delta^{13}\text{C}$, ‰ VPDB	$\delta^{18}\text{O}$, ‰ VPDB	Примечание
LV36-59 54°38,588' 144°06,416'	80-90	7,2	9,3	3,8	Внешняя зона
		7,4	8,5	5,2	Средняя зона
		7,6	5,3	4,9	Внутренняя зона
	105	7,6	8,6	4,7	Внешняя зона
		7,3	8,2	5,3	Средняя зона
ПМО-2320-Т 54°38,638' 144°06,437'	200-205	8,0	-3,5	5,1	Внутренняя зона
		н.д.	-10,9	3,7	Икаит

н.д. – нет данных

Образцы магнезиального кальцита характеризуется тяжелым составом $\delta^{13}\text{C}$, причем обогащение изотопом ^{13}C происходит закономерно от внутренних зон конкреции к внешним (таблица). Столь тяжелые значения (до 9,3 ‰ VPDB) для аутигенных карбонатов в опубликованных ранее работах по Охотскому морю нам не известны. Подобное обогащение растворенного неорганического углерода (DIC) изотопом ^{13}C происходит в двух случаях: при микробной генерации метана в условиях диагенеза и при формировании вторично-микробного метана в катагенетических обстановках [Milkov, 2011; Крылов и др., 2023a]. Опубликованные изотопные значения метана из структуры «ВНИИОкеангеология» ($\delta^{13}\text{C}\text{-CH}_4 = -66\text{‰ VPDB}$; $\delta\text{D-CH}_4 = -197,0\text{‰ VSMOW}$ [Nashikubo et al., 2010]) свидетельствуют в пользу его диагенетической природы, поэтому наиболее вероятным путем генерации метана является процесс CO_2 -редукции, идущий выше зоны катагенеза по следующей схеме:



Углекислота достаточно быстро взаимодействует с силикатами (например, полевыми шпатами) и трансформируется в бикарбонат-ион, повышая рН среды [Wallmann et al., 2008], что способствует кристаллизации аутигенных карбонатов.

Механизм формирования икаита является более сложным, так как для этого требуются ингибиторы, «затрудняющие» кристаллизацию безводных карбонатов. Находки икаитов, тем не менее, довольно часто встречаются в осадках целого ряда Арктических морей (Карского, Лаптевых, Чукотского) [Kodina et al., 2003; Крылов и др., 2015; 2023б; Rogov et al., 2021] и в морях Дальневосточного региона [например, Японское море Шакиров и др., 2020; Rogov et al., 2021] и т.п. Низкие температуры, типичные для донных отложений Арктики и Субарктики, способствуют недонасыщенности поровых вод ионами (прежде всего, HCO_3^-) относительно кальцитовой и арагонитовой фаз в обстановках раннего диагенеза. Считается, что одним из важнейших ингибиторов безводных карбонатов является фосфат-ион [Bischoff et al., 1993; Burton, 1993]. Тем не менее, результаты ряда недавних экспериментальных исследований по выращиванию искусственных икаитов показали, что фосфат-ион не является единственным необходимым фактором стабилизации икаита, и Mg^{2+} представляет собой гораздо более эффективный компонент для этого [Purgstaller et al., 2017; Tollefsen et al., 2018; Chaka et al., 2019]. Указанные лабораторные результаты противоречат реальным наблюдениям за условиями кристаллизации икаитов в раннем диагенезе. Действительно, в тех случаях, когда исследовался химический состав поровых вод в разрезах, содержащих икаиты, повышенные содержания фосфат-иона наблюдались в непосредственной близости от конкреций, как например в Карском [Kodina et al., 2003] и Чукотском (данные авторов) морях, тогда как концентрации магния не испытывали значительных флуктуаций. Аналогичным образом, самые высокие содержания фосфат-иона в поровых водах изученной нами икаит-содержащей колонки ПМО-2320-Т (12,96 мг/л) наблюдались именно в «икаитовом» интервале.

Процессы раннего диагенеза в субмаринных обстановках в основном идут благодаря деструкции органического вещества посредством сульфат-редукции, что можно записать следующей упрощенной реакцией:



Как известно, в состав органического вещества входит фосфор, поэтому в результате этой реакции неизбежно будет наблюдаться увеличение содержания фосфат-иона в поровой воде. Таким образом, происхождение фосфата и его участие в качестве ингибитора безводных карбонатов в условиях раннего диагенеза вполне очевидно. Действительно, Mg-кальциты были обнаружены выше по разрезу, чем икаит (см. табл.), что связано с более низкими концентрациями фосфат-иона в верхних интервалах осадков. В этом контексте механизмы возможного увеличения содержания магния в поровой воде менее понятны. Действительно, Mg^{2+} будет выделяться в поровую воду при активном разрушении магний-содержащих силикатов, однако, данный процесс представляется нам второстепенным, по крайней мере в сипах Охотского моря, в которых не отмечалось значительного увеличения содержания магния в поровых водах вниз по разрезу [Matveeva et al., 2003; Mazurenko et al., 2009]. Увеличение отношения $\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$, наблюдаемое вблизи икаит-содержащих слоёв, является, скорее следствием (кальций «уходит» в карбонат), а не причиной кристаллизации икаитов. Следует иметь ввиду, что магний – четвертый по содержанию ион в морской воде, и один из главных компонентов поровых вод. Если он действительно «отвечает» за ингибирование безводных карбонатов и формирование икаитов, то кристаллизация последних имела бы преимущество и осуществлялась бы повсеместно, что не соответствует действительности.

С учетом приведенных выше рассуждений, процессы АОМ представляются нам второстепенными при кристаллизации икаитов. Известное уравнение АОМ:



приводит к повышению щелочности в поровых водах, однако, оно никак не влияет на содержание фосфат-иона и, тем более, магния.

В случае активизации процессов АОМ будут кристаллизоваться преимущественно безводные карбонаты, и лишь дополнительное (или единственное) участие процессов, описанных реакцией (2), может способствовать увеличению содержания фосфат-иона и кристаллизации икаитов в условиях низких температур.

В пользу того, что углерод метана не попадает в кристаллическую решетку изученного нами икаита из станции ПМО-2320-Т свидетельствует его изотопный состав $\delta^{13}\text{C} = -10,9\%$. Такие значения более характерны для процессов деструкции органического вещества. Не исключено, что часть углерода попадает в икаит и за счет процессов диагенетической генерации метана (реакция (1)). Об этом свидетельствует смещение значений $\delta^{13}\text{C}$ икаита в более тяжелую область относительно величин, типичных для органического углерода.

Значения $\delta^{18}\text{O}$ изученных карбонатов, в целом, типичны для сипов Охотского моря и определяются температурами кристаллизации конкреций и составом $\delta^{18}\text{O}$ поровой воды [Прасолов и др., 2006; Krylov et al., 2008; Mazurenko et al., 2009]. Отмеченные вариации $\delta^{18}\text{O}$ в магнезиальных кальцитах станции LV36-59 (от 3,8 до 5,3‰ VPDB) можно объяснить нахождением карбонатов непосредственно в газогидратных слоях. Известно, что газовые гидраты во время роста «забирают» из поровой воды тяжелый изотоп ^{18}O , что приводит к накоплению в воде легкого изотопа ^{16}O . Процесс разрушения газовых гидратов, напротив, «сбрасывает» изотоп ^{18}O обратно в поровую воду. Таким образом, увеличение/уменьшение интенсивности разгрузки углеводородных флюидов в сипе «ВНИИОкеангеология» может приводить к формированию/разрушению газовых гидратов и, как следствие, изменениям состава $\delta^{18}\text{O}$ карбонатов.

Заключение. Изученный нами гидратоносный сип «ВНИИОкеангеология» является уникальной структурой, содержащей необычные для котловины Дерюгина аутигенные карбонаты: магнезиальные кальциты, обогащенные тяжелым изотопом ^{13}C , и икаит, еще не трансформированный в глендонит.

Мы полагаем, что основными механизмами, которые привели к кристаллизации указанных карбонатов, явились процессы диагенетической генерации метана (для магнезиальных кальцитов) и диагенетической деструкции органического вещества посредством сульфат-редукции (для икаита). Процессы АОМ не оказывали влияние на формирование карбонатов в сипе «ВНИИОкеангеология».

Экспедиционные исследования на НИС «Профессор Мультановский» в 2023 году проведены за счет Государственного задания ФГБУ «ВНИИОкеангеология».

Исследования икаитов, выполненные А.А. Крыловым, Е.А. Логвиной, Е.А. Зыковым и Д.М. Урванцевым, были поддержаны грантом РФФ №23-27-00457.

ЛИТЕРАТУРА

Астахова Н.В. Аутигенные образования в позднекайнозойских отложениях окраинных морей востока Азии. Владивосток: Дальнаука, 2007, 244 с.

Деркачев А.Н., Борман Г., Грайнерт Й., Можеровский А.В. Аутигенная карбонатная и баритовая минерализация в осадках впадины Дерюгина (Охотское море) // Литология и полезные ископаемые. 2000. № 6. С. 568–585.

Деркачев А.Н., Николаева Н.А. Особенности аутигенного минералогенеза в осадках Охотского моря. Дальневосточные моря России. Кн. 3. В.А. Акуличев и Р.Г. Кулинич, под ред. М.: Наука, 2007. С. 223–239.

Деркачев А.Н., Обжиров А.И., Борман Г., Грейнерт Й., Зюсс Э. Аутигенное минералообразование на участках проявления холодных газово-флюидных эманаций на

дне Охотского моря // Условия образования донных осадков и связанных с ними полезных ископаемых. Владивосток: Дальнаука, 2002, с. 47–60.

Деркачев А.Н., Николаева Н.А., Цой И.Б., Баранов Б.В., Баринов Н.Н., Можеровский А.В., Крылов А.А., Кузнецов А.Б., Minami H., Nishikubo A. Долгоживущий центр газо-флюидных эманаций на западном склоне Курильской котловины (Охотское море) // Литология и полезные ископаемые. 2021. № 4. С. 311-337. doi: 10.31857/S0024497X21040029

Крылов А.А., Логвина Е.А., Матвеева Т.В., Прасолов Э.М., Сапега В.Ф., Демидова А.Л., Радченко М.С. Икаит ($\text{CaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) в донных отложениях моря Лаптевых и роль анаэробного окисления метана в процессе его формирования // Записки Русского минералогического общества. 2015. № 4. С. 61-75.

Крылов А.А., Хлыстов О.М., Семёнов П.Б., Сагидуллин А.К., Малышев С.А. и др. Источники углеводородных газов в грязевом вулкане Кедр, Южная котловина озера Байкал: результаты экспериментальных исследований // Литология и полезные ископаемые. 2023а. № 6. С. 542-553. doi: 10.31857/S0024497X23700283

Крылов А.А., Логвина Е.А., Заков Е.А., Урванцев Д.М., Семёнов П.Б., Малышев С.А., Гусев Е.А. Механизмы формирования икаита в донных отложениях Арктического шельфа. В кн: Геология морей и океанов: Материалы XXV Международной научной конференции (Школы) по морской геологии. Т. 1. М., ИО РАН. 2023б. С. 92-95.

Леин А.Ю. Аутигенное карбонатообразование в океане // Литология и полезные ископаемые. 2004. № 1. С. 3-35.

Леин А.Ю., Гальченко В.Ф., Покровский Б.Г., Шабаева И.Ю., Черткова Л.В., Миллер Ю.М. Морские карбонатные конкреции как результат процессов микробного окисления газгидратного метана в Охотском море // Геохимия. 1989. № 10. С. 1396–1406.

Логвина Е.А. Различные сценарии формирования аутигенных минералов в отложениях очагов разгрузки флюидов. СПб // Вестник СПбГУ. Сер. 7. Вып. 4. 2008. С. 46-61.

Логвина Е.А., Крылов А.А., Матвеева Т.В., Максимов Ф.Е., Кузнецов В.Ю. Аутигенез карбонатов в отложениях газогидратоносной структуры ХАОС (Охотское море) // Вестник СПбГУ. Науки о Земле. 2022. Т. 67. № 1. С. 50-73. doi: 10.21638/spbu07.2022.103

Прасолов Э.М., Лохов К.И., Логвина Е.А., Мазуренко Л.Л., Соловьев В.А., Блинова В.Н., Иванов М.К. Происхождение карбонатов в районах современной подводной разгрузки флюидов по данным изотопной геохимии (Черное и Охотское моря, Кадисский залив) // Региональная геология и металлогения. 2006. № 28. С.158-173.

Тищенко П.Я., Деркачев А.Н., Павлова Г.Ю., Зюсс Э., Вальман К., Борман Г., Грайнерт Й. Образование карбонатных конкреций в местах выделения метана на морском дне // Тихоокеанская геология. 2001. Т. 20. № 3. С. 58-67.

Шакиров Р.Б., Сорочинская А.В., Яцук А.В., Аксентов К.И., Карабцов А.А., Вовна В.И., Осьмушко И.С., Короченцев В.В. Икаит в зоне метановой аномалии на континентальном склоне Японского моря // Вестник КРАУНЦ. Науки о Земле. 2020. № 2. Вып. 46. С. 72-84. doi: 10.31431/1816-5524-2020-2-46-72-84

Bischoff J.L., Fitzpatrick J.A., Rosenbauer R.J. The solubility and stabilization of ikaite ($\text{CaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) from 0° to 25°C; environmental and paleoclimatic implications for thinolite tufa // Journal of Geology. 1993. Vol. 101. Is. 1. P. 21–33. doi: 10.1086/648194

Burton E.A. Controls on marine carbonate cement mineralogy: review and reassessment // Chemical Geology. 1993. Vol. 105. Is. 1-3. P. 163–179. doi: 10.1016/0009-2541(93)90124-2

Chaka A.M. Quantifying the Impact of Magnesium on the Stability and Water Binding Energy of Hydrated Calcium Carbonates by Ab Initio Thermodynamics // J. Phys. Chem. A. 2019. Vol. 123. P. 2908–2923. doi: 10.1021/acs.jpca.9b00180

Greinert J., Bollwerk S.M., Derkachev A. et al. Massive barite deposits and carbonate mineralization in the Derugin Basin, Sea of Okhotsk: precipitation processes at cold seep sites //

Earth and Planetary Science Letters. 2002. Vol. 203. Is. 1. P. 165–180. doi: 10.1016/S0012-821X(02)00830-0

Greinert J., Derkachev A. Glendonites and methane-derived Mg-calcites in the Sea of Okhotsk, Eastern Siberia: implications of a venting-related ikaite/glendonite formation // *Marine Geology*. 2004. Vol. 204. Is. 1-2. P. 129–144. doi: 10.1016/S0025-3227(03) 00354-2

Hachikubo A., Krylov A., Sakagami H., Minami H., Nunokawa Yu., Shoji H., Matveeva T., Jin Y.K., Obzhirov A. Isotopic composition of gas hydrates in subsurface sediments from offshore Sakhalin Island, Sea of Okhotsk // *Geo-Mar Letters*. 2010. Vol. 30. P. 313-319. doi: 10.1007/s00367-009-0178-y

Hydro-Carbon Hydrate Accumulations in the Okhotsk Sea (CHAOS-II Project). Report of R/V Akademik M.A.Lavrentyev Cruise 36, Vladivostok - St.Petersburg, 2006a, 127 pages.

Hydro-Carbon Hydrate Accumulations in the Okhotsk Sea (CHAOS-III Project). Report of R/V Akademik M.A. Lavrentyev Cruise 39, Vladivostok-Donghae-Korsakov-Okhotsk Sea-Vladivostok-Donghae-Vladivostok, 2006b, 132 pages.

Kodina L. A., Tokarev V. G., Vlasova L. N., Korobeinik G. S. Contribution of biogenic methane to ikaite formation in the Kara Sea: Evidence from the stable carbon isotope geochemistry. Siberian river run-off in the Kara Sea. Eds. R. Stein, K. Fahl, D. K. Fuetterer, E. M. Galimov. *Proc. Marine Science*. Vol. 6. Amsterdam: Elsevier. 2003. P. 349-374. doi: 10.1016/S1568-2692(03)80045-1

Krylov A., Logvina E., Hachikubo A., Minami H., Nunokawa Yu., Shoji H., Mazurenko L., Matveeva T., Obzhirov A., K-Y. Jin. Authigenic carbonates related to gas seepage structures in the Sea of Okhotsk (NE offshore Sakhalin): results from the CHAOS project. 6th International Conference on Gas Hydrates (ICGH 2008), 2008, CD-ROM.

Krylov A.A., Khlystov O.M., Hachikubo A., Minami H., Zemskaya T.I., Logvina E.A., Lomakina A.V. and Semenov P.B. The reconstruction of the mechanisms of problematic authigenic carbonates formation in diagenetic and catagenetic environments associated with the generation/oxidation of hydrocarbons // *Limnology and Freshwater Biology*. 2020. Vol. 4 (SI:7VBC). P. 928–930. doi: 10.31951/2658-3518–2020-A-4-928

Matveeva T.V., Soloviev V., Wallmann K., Obzhirov A. et al. Geochemistry of gas hydrate accumulation offshore NE Sakhaline Island (the Sea of Okhotsk): results from the KOMEX-2002 cruise // *Geo-Mar Letters*. 2003. Vol. 23. P. 278-288. doi: 10.1007/s00367-003-0150-1

Mazurenko L.L., Matveeva T.V., Prasolov E.M., Shoji H. et al. Gas hydrate forming fluids on the NE Sakhalin slope, Sea of Okhotsk. From: Long D., Lovell M.A., Rees J.G., Rochelle C.A. (eds) *Sediment-Hosted Gas Hydrates: New Insight on Natural and Synthetic Systems* // The Geological Society, London, Spec. Publ. 2009. Vol. 319. P. 51-72. doi: 10.1144/SP319.5

Milkov A.V. Worldwide distribution and significance of secondary microbial methane formed during petroleum biodegradation in conventional reservoirs // *Organic Geochemistry*. 2011. Vol. 42. Is. 2. P. 184–207. doi: 10.1016/j.orggeochem.2010.12.003

Purgstaller B., Dietzel M., Baldermann A., Mavromatis V. Control of temperature and aqueous Mg²⁺/Ca²⁺ ratio on the (trans-)formation of ikaite // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2017. Vol. 217. P. 128-143. doi: 10.1016/j.gca.2017.08.016

Rogov M., Ershova V., Vereshchagin O., Vasileva K., Mikhailova K., Krylov A. Database of global glendonite and ikaite records throughout the Phanerozoic // *Earth System Science Data*. 2021. Vol. 13. Is. 2. P. 343–356, doi: 10.5194/essd-13-343-2021

Rogov M., Ershova V., Gaina C., Vereshchagin O., Vasileva K., Mikhailova K., Krylov A. Glendonites throughout the Phanerozoic // *Earth-Science Reviews*. 2023. Vol. 241, 104430. P. 1-32. doi: 10.1016/j.earscirev.2023.104430

Schultz B., Thibault N., Huggett J. The minerals ikaite and its pseudomorph glendonite: Historical perspective and legacies of Douglas Shearman and Alec K. Smith // *Proceedings of the Geologists' Association*. 2022. Vol. 133. Is. 2. P. 176-192. doi: 10.1016/j.pgeola.2022.02.003

Selleck B.W., Carr P.F., Jones B.G. A review and synthesis of glendonites (pseudomorphs after Ikaite) with new data: assessing applicability as recorders of ancient coldwater conditions // *Journal of Sedimentary Research*. 2007. Vol. 77. Is. 11. P. 980-991. doi: 10.2110/jsr.2007.087

Tollefsen E., Stockmann G., Skelton A., Morth C.-M. Chemical controls on ikaite formation // *Mineralogical Magazine*. 2018. Vol. 82. Is. 5. P. 1119–1129. doi: 10.1180/mgm.2018.110

Wallmann R., Aloisi G., Haeckel M., Tishchenko P., Pavlova G., Greinert J., Kutterolf S., Eisenhauer A. Silicate weathering in anoxic marine sediments // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2008. Vol. 72. Is. 12. P. 3067-3090. doi: 10.1016/j.gca.2008.03.026

UNUSUAL AUTHIGENOUS CARBONATES (Mg-CALCITE AND IKAITE) IN THE GAS HYDRATE-BEARING STRUCTURE "VNIIOKEANGELOGIYA" (DERYUGIN BASIN, SEA OF OKHOTSK)

Krylov A.A.^{1,2}, Logvina E.A.¹, Semenov P.B.¹, Bochkarev A.V.¹, Kil A.O.¹, Shatrova E.V.¹, Goremykin Yu.V.¹, Krinitsky P.I.¹, Novikhina E.S.¹, Smirnov Yu.Yu.¹, Chazov A.O.¹, Zykov E.A.¹, Urvantsev D.M.¹

¹VNIIOkeangeologia, St. Petersburg, Russia

²Institute of Earth Sciences, St. Petersburg State University, St. Petersburg, Russia

Authigenic carbonate mineralization in the gas hydrate-bearing seep “VNIIOkeangeology” located in the Deryugin Basin of the Sea of Okhotsk was studied. A feature of the studied carbonates is the heavy carbon isotope composition ($\delta^{13}\text{C}$) in the Mg-calcite sample (up to +9.3‰), as well as the presence of ikaite, an unstable mineral ($\text{CaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), crystallizing at low temperatures. A model for the formation of the discovered authigenic carbonates under conditions of early diagenesis is proposed: destruction of organic matter and methane generation. The processes of anaerobic oxidation of methane were not involved in the crystallization of carbonates.

Keywords: *ikaite, Mg calcite, Sea of Okhotsk, Deryugin Basin, early diagenesis, gas hydrates*

REFERENCES

Astakhova N.V. Authigenic formations in Late Cenozoic sediments of the marginal seas of eastern Asia. Vladivostok: Dalnauka, 2007, 244 p.

Derkachev A.N., Borman G., Greinert J., Mozherovsky A.V. Authigenic carbonate and barite mineralization in sediments of the Deryugin depression (Sea of Okhotsk) // *Lithology and Mineral Resources*. 2000. No. 6. P. 568–585.

Derkachev A.N., Nikolaeva N.A. Features of authigenic mineralogenesis in sediments of the Sea of Okhotsk. Far Eastern seas of Russia. Book 3. V.A. Akulichev and R.G. Kulinich, ed. M.: Nauka, 2007. pp. 223–239.

Derkachev A.N., Obzhirov A.I., Borman G., Greinert J., Suess E. Authigenic mineral formation in areas of cold gas-fluid emanations at the bottom of the Sea of Okhotsk // *Conditions for the formation of bottom sediments and associated minerals*. Vladivostok: Dalnauka, 2002, p. 47–60.

Derkachev A.N., Nikolaeva N.A., Tsoi I.B., Baranov B.V., Barinov N.N., Mozherovsky A.V., Krylov A.A., Kuznetsov A.B., Minami H., Hachikubo A. A Long-Lived Center of Gas-Fluid Emanations on the Western Slope of the Kuril Basin (Sea of Okhotsk) // *Lithology and Mineral Resources*. 2021. Vol. 56. No. 4. P. 309–332. doi: 10.1134/S0024490221040027

Krylov A.A., Logvina E.A., Matveeva T.V., Prasolov E.M., Sapega V.F., Demidova A.L., Radchenko M.S. Ikaite ($\text{CaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) in bottom sediments of the Laptev Sea and the role of anaerobic oxidation of methane in the process of its formation // *Notes of the Russian Mineralogical Society*. 2015. No. 4. P. 61-75.

Krylov A.A., Khlystov O.M., Semenov P.B., Sagidullin A.K., Malyshev S.A. and others. Sources of Hydrocarbon Gases in the Kedr Mud Volcano, Southern Basin of Lake Baikal: Results of Experimental Studies // *Lithology and Mineral Resources*. 2023a. Vol. 58. Is. 6. P. 534–543. doi: 10.1134/S0024490223700335

Krylov A.A., Logvina E.A., Zakov E.A., Urvantsev D.M., Semenov P.B., Malyshev S.A., Gusev E.A. Mechanisms of ikaite formation in bottom sediments of the Arctic shelf. In the book: *Geology of seas and*

oceans: Materials of the XXV International Scientific Conference (School) on Marine Geology. Т. 1. М., ИО RAS. 2023b. pp. 92-95.

Lein A.Yu. Authigenic carbonate formation in the ocean // Lithology and Mineral Resources. 2004. No. 1. P. 3-35.

Lein A.Yu., Galchenko V.F., Pokrovsky B.G., Shabaeva I.Yu., Chertkova L.V., Miller Yu.M. Marine carbonate nodules as a result of microbial oxidation of methane gas hydrate in the Sea of Okhotsk // Geochemistry. 1989. No. 10. pp. 1396–1406.

Logvina E.A. Various scenarios for the formation of authigenic minerals in sediments of fluid discharge sites. St. Petersburg // Bulletin of St. Petersburg State University. Ser. 7. 2008. Is. 4. pp. 46-61.

Logvina E.A., Krylov A.A., Matveeva T.V., Maksimov F.E., Kuznetsov V.Yu. Autigenesis of carbonates in sediments of the gas-hydrate-bearing structure CHAOS (Sea of Okhotsk) // Bulletin of St. Petersburg State University. Geosciences. 2022. Vol. 67. No. 1. P. 50-73. doi: 10.21638/spbu07.2022.103

Prasolov E.M., Lokhov K.I., Logvina E.A., Mazurenko L.L., Soloviev V.A., Blinova V.N., Ivanov M.K. Origin of carbonates in areas of modern underwater fluid discharge according to isotope geochemistry data (Black and Okhotsk Seas, Gulf of Cadiz) // Regional Geology and Metallogeny. 2006. No. 28. P.158-173.

Tishchenko P.Ya., Derkachev A.N., Pavlova G.Yu., Suess E., Wahlmann K., Borman G., Greinert J. Formation of carbonate nodules in places where methane is released on the seabed // Pacific Geology. 2001. Vol. 20. No. 3. P. 58-67.

Shakirov R.B., Sorochinskaya A.V., Yatsuk A.V., Aksentov K.I., Karabtsov A.A., Vovna V.I., Osmushko I.S., Korochentsev V.V. Ikaite in the zone of methane anomaly on the continental slope of the Sea of Japan // Vestnik KRAUNC. Geosciences. 2020. No. 2. Issue. 46. pp. 72-84. doi: 10.31431/1816-5524-2020-2-46-72-84

Bischoff J.L., Fitzpatrick J.A., Rosenbauer R.J. The solubility and stabilization of ikaite ($\text{CaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) from 0° to 25°C; environmental and paleoclimatic implications for thinolite tufa // Journal of Geology. 1993. Vol. 101. Is. 1. P. 21–33. doi: 10.1086/648194

Burton E.A. Controls on marine carbonate cement mineralogy: review and reassessment // Chemical Geology. 1993. Vol. 105. Is. 1-3. P. 163–179. doi: 10.1016/0009-2541(93)90124-2

Chaka A.M. Quantifying the Impact of Magnesium on the Stability and Water Binding Energy of Hydrated Calcium Carbonates by Ab Initio Thermodynamics // J. Phys. Chem. A. 2019. Vol. 123. P. 2908–2923. doi: 10.1021/acs.jpca.9b00180

Greinert J., Bollwerk S.M., Derkachev A. et al. Massive barite deposits and carbonate mineralization in the Derugin Basin, Sea of Okhotsk: precipitation processes at cold seep sites // Earth and Planetary Science Letters. 2002. Vol. 203. Is. 1. P. 165–180. doi: 10.1016/S0012-821X(02)00830-0

Greinert J., Derkachev A. Glendonites and methane-derived Mg-calcites in the Sea of Okhotsk, Eastern Siberia: implications of a venting-related ikaite/glendonite formation // Marine Geology. 2004. Vol. 204. Is. 1-2. P. 129–144. doi: 10.1016/S0025-3227(03) 00354-2

Hachikubo A., Krylov A., Sakagami H., Minami H., Nunokawa Yu., Shoji H., Matveeva T., Jin Y.K., Obzhirov A. Isotopic composition of gas hydrates in subsurface sediments from offshore Sakhalin Island, Sea of Okhotsk // Geo-Mar Letters. 2010. Vol. 30. P. 313-319. doi: 10.1007/s00367-009-0178-y

Hydro-Carbon Hydrate Accumulations in the Okhotsk Sea (CHAOS-II Project). Report of R/V Akademik M.A.Lavrentyev Cruise 36, Vladivostok - St.Petersburg, 2006a, 127 pages.

Hydro-Carbon Hydrate Accumulations in the Okhotsk Sea (CHAOS-III Project). Report of R/V Akademik M.A. Lavrentyev Cruise 39, Vladivostok-Donghae-Korsakov-Okhotsk Sea-Vladivostok-Donghae-Vladivostok, 2006b, 132 pages.

Kodina L. A., Tokarev V. G., Vlasova L. N., Korobeinik G. S. Contribution of biogenic methane to ikaite formation in the Kara Sea: Evidence from the stable carbon isotope geochemistry. Siberian river run-off in the Kara Sea. Eds. R. Stein, K. Fahl, D. K. Fuetterer, E. M. Galimov. Proc. Marine Science. Vol. 6. Amsterdam: Elsevier. 2003. P. 349-374. doi: 10.1016/S1568-2692(03)80045-1

Krylov A., Logvina E., Hachikubo A., Minami H., Nunokawa Yu., Shoji H., Mazurenko L., Matveeva T., Obzhirov A., K-Y. Jin. Authigenic carbonates related to gas seepage structures in the Sea of Okhotsk (NE offshore Sakhalin): results from the CHAOS project. 6th International Conference on Gas Hydrates (ICGH 2008), 2008, CD-ROM.

Krylov A.A., Khlystov O.M., Hachikubo A., Minami H., Zemskaya T.I., Logvina E.A., Lomakina A.V. and Semenov P.B. The reconstruction of the mechanisms of problematic authigenic carbonates formation in diagenetic and catagenetic environments associated with the generation/oxidation of

hydrocarbons // *Limnology and Freshwater Biology*. 2020. Vol. 4 (SI:7VBC). P. 928–930. doi: 10.31951/2658-3518–2020-A-4-928

Matveeva T.V., Soloviev V., Wallmann K., Obzhirov A. et al. Geochemistry of gas hydrate accumulation offshore NE Sakhaline Island (the Sea of Okhotsk): results from the KOMEX-2002 cruise // *Geo-Mar Letters*. 2003. Vol. 23. P. 278-288. doi: 10.1007/s00367-003-0150-1

Mazurenko L.L., Matveeva T.V., Prasolov E.M., Shoji H. et al. Gas hydrate forming fluids on the NE Sakhalin slope, Sea of Okhotsk. From: Long D., Lovell M.A., Rees J.G., Rochelle C.A. (eds) *Sediment-Hosted Gas Hydrates: New Insight on Natural and Synthetic Systems* // The Geological Society, London, Spec. Publ. 2009. Vol. 319. P. 51-72. doi: 10.1144/SP319.5

Milkov A.V. Worldwide distribution and significance of secondary microbial methane formed during petroleum biodegradation in conventional reservoirs // *Organic Geochemistry*. 2011. Vol. 42. Is. 2. P. 184–207. doi: 10.1016/j.orggeochem.2010.12.003

Purgstaller B., Dietzel M., Baldermann A., Mavromatis V. Control of temperature and aqueous Mg^{2+}/Ca^{2+} ratio on the (trans-)formation of ikaite // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2017. Vol. 217. P. 128-143. doi: 10.1016/j.gca.2017.08.016

Rogov M., Ershova V., Vereshchagin O., Vasileva K., Mikhailova K., Krylov A. Database of global glendonite and ikaite records throughout the Phanerozoic // *Earth System Science Data*. 2021. Vol. 13. Is. 2. P. 343–356, doi: 10.5194/essd-13-343-2021

Rogov M., Ershova V., Gaina C., Vereshchagin O., Vasileva K., Mikhailova K., Krylov A. Glendonites throughout the Phanerozoic // *Earth-Science Reviews*. 2023. Vol. 241, 104430. P. 1-32. doi: 10.1016/j.earscirev.2023.104430

Schultz B., Thibault N., Huggett J. The minerals ikaite and its pseudomorph glendonite: Historical perspective and legacies of Douglas Shearman and Alec K. Smith // *Proceedings of the Geologists' Association*. 2022. Vol. 133. Is. 2. P. 176-192. doi: 10.1016/j.pgeola.2022.02.003

Selleck B.W., Carr P.F., Jones B.G. A review and synthesis of glendonites (pseudomorphs after Ikaite) with new data: assessing applicability as recorders of ancient coldwater conditions // *Journal of Sedimentary Research*. 2007. Vol. 77. Is. 11. P. 980-991. doi: 10.2110/jsr.2007.087

Tollefsen E., Stockmann G., Skelton A., Morth C.-M. Chemical controls on ikaite formation // *Mineralogical Magazine*. 2018. Vol. 82. Is. 5. P. 1119–1129. doi: 10.1180/mgm.2018.110

Wallmann R., Aloisi G., Haeckel M., Tishchenko P., Pavlova G., Greinert J., Kutterolf S., Eisenhauer A. Silicate weathering in anoxic marine sediments // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2008. Vol. 72. Is. 12. P. 3067-3090. doi: 10.1016/j.gca.2008.03.026