

Аутигенез карбонатов в отложениях газогидратоносной структуры ХАОС (Охотское море)*

Е. А. Логвина¹, А. А. Крылов^{1,2,3}, Т. В. Матвеева¹,
Ф. Е. Максимов², В. Ю. Кузнецов^{2,4}

¹ Всероссийский научно-исследовательский институт геологии и минеральных ресурсов Мирового океана им. академика И. С. Грамберга, Российская Федерация, 190121, Санкт-Петербург, Английский пр., 1

² Санкт-Петербургский государственный университет, Российская Федерация, 199034, Санкт-Петербург, Университетская наб., 7–9

³ Лимнологический институт Сибирского отделения РАН, Российская Федерация, 664033, Иркутск, ул. Улан-Баторская, 3

⁴ Российский государственный педагогический университет им. А. И. Герцена, Российская Федерация, 191186, Санкт-Петербург, наб. р. Мойки, 48

Для цитирования: Логвина, Е. А., Крылов, А. А., Матвеева, Т. В., Максимов, Ф. Е., Кузнецов, В. Ю. (2022). Аутигенез карбонатов в отложениях газогидратоносной структуры ХАОС (Охотское море). *Вестник Санкт-Петербургского университета. Науки о Земле*, 67 (1), 50–73. <https://doi.org/10.21638/spbu07.2022.103>

В работе представлены результаты исследований аутигенных карбонатов, отобранных в приповерхностных осадках газогидратоносной структуры ХАОС, расположенной на западном склоне котловины Дерюгина в Охотском море. Карбонатные образования находились на разных стадиях формирования; их наиболее распространенными морфологическими формами были конкреции. Микроскопические исследования показали, что конкреции образованы пелитоморфным карбонатом, цементирующим терригенную глинисто-обломочную матрицу и органический детрит. По данным рентгенофазового анализа, доминирующим минералом, слагающим конкреции, является криптокристаллический высокомагнезиальный кальцит (14.2–16.9 моль % Mg). По результатам геохимического моделирования выделены интервалы осадочного разреза, где в настоящее время существуют благоприятные условия для образования основных карбонатных минералов (арагонита, кальцита и доломита). Практически на всей площади структуры формирование карбонатов происходит на глубинах более 1 м, вплоть до 5 м. В то время как в центральной части структуры (ст. LV31–27GС) формирование карбонатов возможно также и в верхней части осадочного разреза от 0 до 155 см. На основе балансовых расчетов содержания изотопов $\delta^{13}\text{C}$ в конкрециях оценен вклад основных источников углерода, участвующих в их формировании. Этими источниками оказались органическое вещество и микробный метан в соотношении 67.5:32.5. Конвертация углекислоты в бикарбонат-ион происходит в условиях раннего диагенеза благодаря взаимодействию флюида с алюмосиликатами. Расчеты изотопного состава поровых вод (основного источника кислорода карбонатов) и палеотемператур свидетельствуют о кристаллизации карбонатов при невысоких (близких к 0 °С) температурах. На основании $^{230}\text{Th}/\text{U}$ -датирования карбонатов был определен

* Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 19-17-00226 «Реконструкция механизмов формирования проблематичных аутигенных карбонатов в обстановках диагенеза и катагенеза, связанных с генерацией/окислением углеводородов».

© Санкт-Петербургский государственный университет, 2022

возраст изученного очага разгрузки ~3.5 тыс. лет. Установлено, что структура ХАОС является одной из наиболее «молодых» на северо-восточном склоне о. Сахалин.

Ключевые слова: аутигенные карбонаты, диагенез, очаг разгрузки флюидов, газовые гидраты, метан, органическое вещество, изотопный анализ, датировки, гидрохимическое моделирование.

1. Введение

Аутигенезом называется процесс, при котором происходит образование минералов *in situ* в основном в условиях диа- и катагенеза (Ларсен, Чилингар, 1971; Япаскурт, 2008). Такие условия обеспечиваются, в частности, в отложениях очагов разгрузки флюидов (ОРФ), представленных выбросами газа, газонасыщенной воды или грязевыми вулканами (Mazurenko and Soloviev, 2003). Фокусированные потоки углеводородов (УВ) выносятся на поверхность по разломам, образуя специфические структуры на морском дне. Здесь формируются карбонаты особого типа — метано-производные аутигенные карбонаты (methane-derived authigenic carbonates. — *англ.*) (Hathaway and Degenes, 1968). Данные аутигенные образования обнаружены во многих районах Мирового океана и на континенте, в том числе в арктическом регионе (Kolesnik et al., 2014; Jin et al., 2017) и на озере Байкал (Krylov et al., 2008a). Основными механизмами, способствующими кристаллизации карбонатов данного типа, являются: окисление или генерация метана, деструкция органического вещества (ОВ) или керогена (Крылов и Логвина, 2012; Krylov et al., 2020). При окислении ОВ в диагенезе либо/и при анаэробном окислении метана (АОМ) карбонаты насыщаются изотопно-легким углеродом (Peckmann et al., 1999; Boetius et al., 2000; Valentine and Reeburgh, 2000; Greinert et al., 2001; Lein, 2004; Прасолов и др., 2006; Knittel and Boetius, 2009). Следовательно, на механизм формирования, помимо прочего, будет указывать изотопный состав углерода карбонатов. Вклад того или иного компонента системы (УВ, ОВ, поровая/морская вода), участвовавшего в формировании карбонатов, можно оценить, основываясь на изотопном составе углерода каждого из них (Schubert et al., 1997; Логвина, 2009; Крылов и др., 2015; Krylov et al., 2020).

Очень часто метанопроизводные карбонаты находятся в отложениях ОРФ в ассоциации с газовыми гидратами. Необходимым (среди других) условием для образования последних является достаточное для перенасыщения поровых вод количество газа (в первую очередь, метана). Изучение особенностей такой ассоциации представляется интересным и актуальным, поскольку оба объекта исследования участвуют в глобальном геохимическом цикле углерода в Мировом океане.

В акватории Охотского моря ОРФ обнаружены на северо-западном (СЗ) и северо-восточном (СВ) склонах котловины Дерюгина (Астахова и др., 1987; 1990; Соловьев и др., 1994; Ginsburg and Soloviev, 1998; Obzhirov et al., 2000; Деркачев и др., 2000; 2002; Астахова, 2007; Krylov et al., 2007; Mazurenko et al., 2009), в прибрежье о. Парамушир (Леин и др., 1989; Ginsburg, Soloviev 1998) и на СЗ склоне Курильской котловины в прибрежье о. Сахалин (Shoji et al., 2013; Derkachev et al., 2021) (рис. 1).

Про аутигенные карбонаты в котловине Дерюгина впервые стало известно из работ Н. В. Астаховой с соавторами (Астахова и др., 1987; 1990), опубликованных по результатам исследований, проведенных в 1986 г. в ходе 23-го рейса научно-исследовательского судна (НИС) «Пегас». В 2000 г. А. Н. Деркачев с соавторами

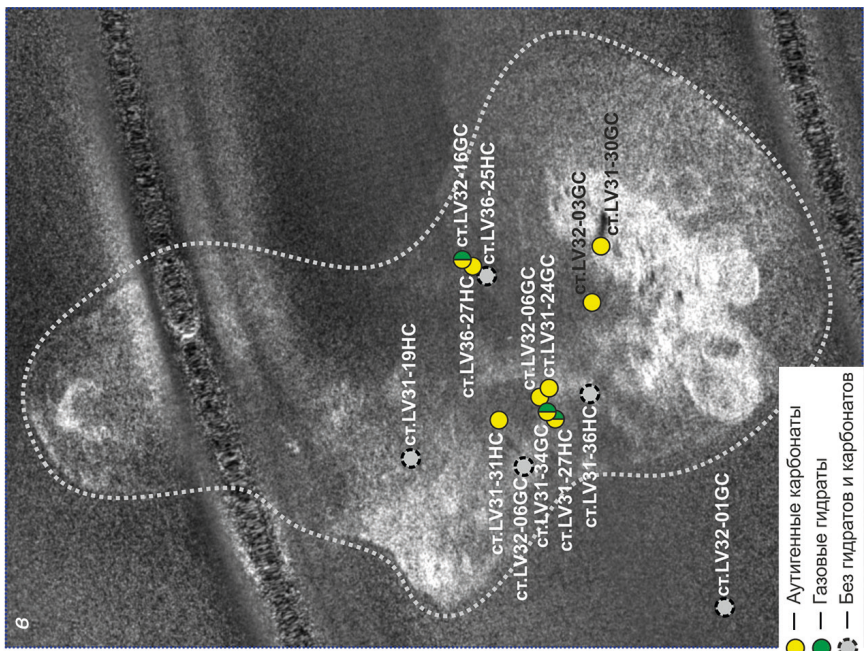
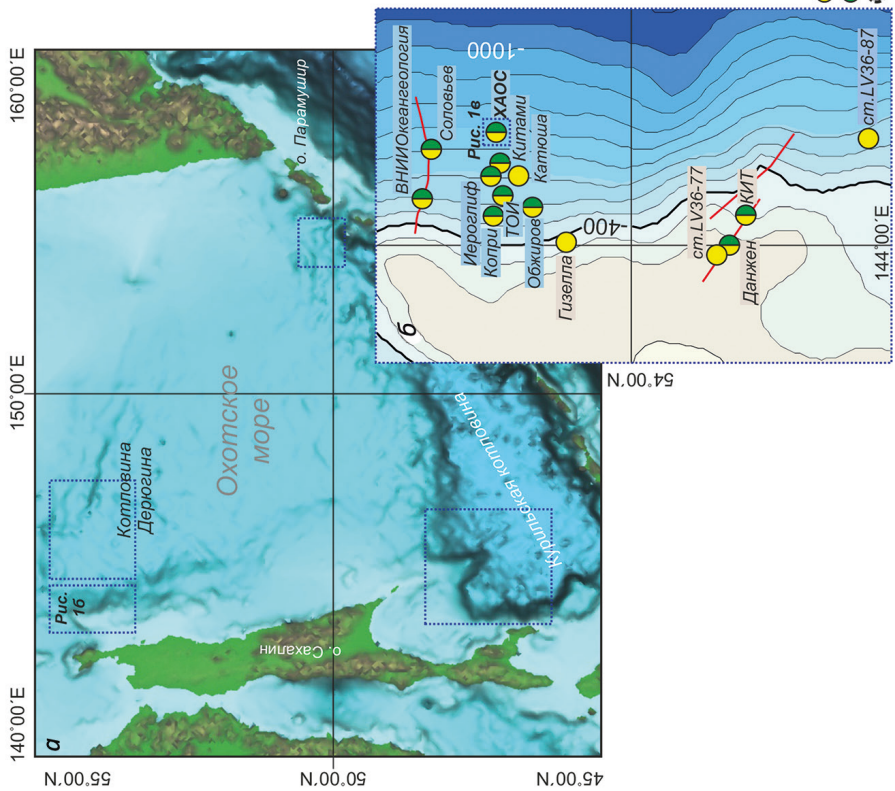


Рис. 1. (а) Батиметрическая карта Охотского моря (данные батиметрии с координатной привязкой GEBCO) с выделенными районами обнаружения скоплений газовых гидратов и проявлений аутигенной минерализации; (б) карта-схема северо-западного склона котловины Дерюгина с известными очагами разгрузки углеводородных флюидов; (в) структура ХАОС на фрагменте мозаики сонограмм гидролокатора бокового обзора с положением станций грунтового пробоблора

(Деркачев и др., 2000) описал карбонатопроявления, обнаруженные на значительной поддонной глубине (125 см, при глубине моря 1507 м) в ходе 25-го рейса НИС «Академик А. Несмеянов» в 1993 г. Исследования ОРФ, проведенные в рамках Российско-германской программы КОМЕХ (Kurile-Okhotsk marine experiment) в 1998–2002 гг., показали широкое распространение карбонатопоявлений по разрезу отложений и их морфологическое разнообразие в этом районе (Деркачев и др., 2002). Помимо карбонатов, на склонах котловины Дерюгина формируются аутигенные бариты (Деркачев и др., 2000; 2002; Greinert et al., 2002; Блохин и др., 2018).

В рамках проекта СНАОС (Hydro-carbon hydrate accumulations in the Okhotsk sea) на НИС «Академик М. А. Лаврентьев» в 2003 и 2005 гг. геологическим опробованием ряда вновь открытых ОРФ была собрана обширная коллекция карбонатов (Shoji et al., 2005; Matveeva et al., 2005; Jin et al., 2006; Krylov et al., 2007; 2008b; Mazurenko et al., 2009). В результате проведенных исследований закартировано и опробовано более 35 ОРФ, десять из которых оказались газогидратоносными (Matveeva et al., 2005). Одна из крупнейших — структура ХАОС наиболее изучена с точки зрения гидратоносности. В перечисленных выше работах приводятся сведения о химическом составе поровых вод, изотопном, компонентном и количественном составе газа газовых гидратов и газа в осадках, данные по тепловому потоку, результаты геофизических исследований, а также краткие сведения о морфологии и изотопном составе карбонатов.

Целью настоящей работы является характеристика условий формирования аутигенных карбонатов, находящихся в ассоциации с газовыми гидратами в отложениях ОРФ ХАОС. Для достижения поставленной цели были решены следующие задачи: исследован и проанализирован минеральный и изотопный состав карбонатов, определен их возраст. На основании данных гидрохимического моделирования оценена вероятность формирования различных карбонатных минералов в современных обстановках. Изучен литологический и минералогический составы вмещающих отложений.

2. Фактический материал и методика исследований

Очаг разгрузки ХАОС находится в нижней части склона котловины Дерюгина на глубине около 960 м (см. рис. 1). Морфологически эта структура расположена на тектонической ступени, приуроченной к области пересечения разломов (надвигов) в теле оползня, которые соответствуют направлениям скалывания (Baranov et al., 2004).

Отложения структуры ХАОС изучены по данным 14 станций грунтового пробоотбора (см. рис. 1). Максимальный выход керна составил 6,5 м (ст. LV32-01GC), минимальный — 2,7 м (ст. LV36-25H). Осадки представлены голоценовыми терригенно-диатомовыми пелитовыми алевритами и алевритовыми пелитами с линзами и пятнами гидротроилита, типичными для этой части Охотского моря (Деркачев и др., 2002; Matveeva et al., 2005). Преобладает оливково-зеленый цвет осадков, на отдельных горизонтах отмечаются линзы и размытые прослои темно-серого цвета. Темные цвета осадков приурочены к центральной части ОРФ. В осадках ярко выражены типичные для очагов разгрузки признаки — сильный запах H_2S , множественные линзы и прослои гидротроилита, специфическая творожистая текстура во влаго- и газонасыщенных горизонтах, включения специфической хемоаутоτροφной фауны (раковины и детрит *Calypptogena*).

В отложениях 3 из 14 станций, кроме аутигенных карбонатообразований, были вскрыты газовые гидраты (см. рис. 1). Карбонаты были обнаружены на различных поддонных глубинах в отложениях 9 из 14 грунтовых станций. Была собрана коллекция более чем из 40 образцов карбонатов. Проведены измерения температуры кернов. Извлечено и проанализировано более 130 образцов поровых вод. Отобрано и проанализировано порядка 70 образцов осадка.

Изучение минерального состава осадков производилось на дифрактометре ДРОН-6 с $\text{Co}_{\text{K}\alpha}$ — монохроматическим излучателем с длиной волны $\lambda = 1.79021 \text{ \AA}$, при напряжении $\Gamma = 35 \text{ Кв}$, с силой тока 25 мА. В диапазоне от 3 до 75° по 2Θ . Обработка полученных спектров выполнялась с помощью пакета программ PDWin-4. Идентификация фаз велась по картотеке JCPDS.

Изотопные исследования $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ карбонатов осуществлялись в лаборатории изотопной геологии флюидов СПбГУ на модернизированном двухколлекторном масс-спектрометре MS-20. Ошибка измерений в отдельных образцах (1σ) в 80 % случаев находилась в пределах 0.1–0.2 ‰ для углерода и 0.1–0.4 ‰ для кислорода.

$^{230}\text{Th}/\text{U}$ -датирование карбонатов выполнялось в научной лаборатории геоморфологических и палеогеографических исследований полярных регионов и Мирового океана СПбГУ. Количественный анализ изотопов урана и тория в карбонатах проводился с использованием радиохимической методики, успешно примененной для моллюсков (Максимов и др., 2016). Проанализированы две конкреции, отобранные на поддонных глубинах 95 и 310 см (ст. LV32–16GC). Образцы тщательно очищались от осадка и фауны и сушились при температуре не выше 40°C не более суток. Для оценки степени достоверности получаемых возрастных данных сопоставлялась активность радионуклидов и их соотношения во внутренних и внешних частях конкреций. Разделение этих частей проводилось путем постепенного растворения конкреции в азотной кислоте. Методом анионообменной хроматографии из каждой части конкреции были выделены изотопы U и Th и проведена их очистка от макро-, микропримесей и альфа-излучателей. Изотопы U и Th электроосадились на платиновых дисках. Альфа-спектрометрическое определение изотопов урана и тория осуществлялось на α -спектрометре ALFA-DUO (ORTEC, США). Ошибка измерений и дальнейшего расчета возраста составляла $\pm 1\sigma$.

Минеральный состав карбонатов изучался в российско-германской лаборатории полярных и морских исследований О. Ю. Шмидта на оптическом микроскопе с цифровой визуализацией Olympus BX60.

Для оценки количества Mg^{2+} в кристаллической решетке магнезиальных кальцитов использовался дифрактометр Rigaku RINT 1200 с Cu-излучением. Съемка проводилась в интервале $20\text{--}50^\circ 2\Theta$, с экспозицией в точке 2 с и шагом измерений 0.01° . В качестве стандарта использовался кварц. Содержание MgCO_3 в тригональных карбонатных фазах оценивалось по отклонению рефлекса $d(104)$ от значения 3.035 \AA , типичного для стехиометрического кальцита. Содержание Mg было определено с помощью стандартных калибровочных графиков (Goldsmith and Graf, 1958), описываемых уравнением (Takeuchi et al., 2001)

$$\text{Mg (моль \%)} = 1 / 0.00298 (3.035 - d),$$

где d — измеренное значение $d(104)$.

Модели вероятностей формирования кальцита, арагонита и доломита в отложениях структуры ХАОС были получены в результате расчетов коэффициентов насыщения (Ω) поровых вод относительно карбонатных фаз по известной формуле:

$$\Omega = \lg \frac{[Me^{2+}] \cdot [CO_3^{2-}]}{K_{sp}},$$

где $[Me^{2+}]$, $[CO_3^{2-}]$ — активности ионов, являющиеся функцией их концентраций в поровой воде (*первичные данные химического состава поровых вод*) и ионной силы раствора при измеренной *in situ* температуре; Me^{2+} — катионы, входящие в кристаллическую решетку карбонатов; K_{sp} — произведение растворимости карбонатов. Модельные расчеты выполнены при помощи программы PHREEQC Ver. 3A (Parkhurst and Appelo, 2013). Кристаллизация карбонатов возможна при $\Omega > 0$. Расчеты проводились с учетом измеренных значений pH, температуры осадка и гидростатического давления для каждой из проб (прил. 1¹).

3. Результаты

3.1. Минеральный состав осадков

Рентгенофазовый анализ осадков структуры ХАОС в целом выявил полиминеральную смесь, основные компоненты которой представлены глинистыми минералами и биогенным опалом. В подчиненном количестве обнаружены кварц, доломит, кальцит, альбит и К-полевоый шпат. Отмечены пики, характерные для галита. Полученные данные в целом близки к результатам исследований, проведенных ранее Н. В. Астаховой (Астахова, 2007) по двум субширотным профилям во впадине Дерюгина: алевритовая составляющая осадка представлена обломками пород, амфиболами, пироксенами, эпидотом, магнетитом, ильменитом, гидроокислами железа, гранатами, цирконом, слюдами, хлоритом, апатитом, кварцем, полевыми шпатами, вулканическим стеклом, встречаются единичные зерна вивианита, барита, арсенопирита, молибденита. По данным того же исследования (Астахова, 2007), рентгеноструктурный анализ глинистой составляющей выявил преобладающие компоненты: смектиты и гидрослюдю, подчиненное значение имеют каолинит и хлорит.

3.2. Температура осадка

Измерения температуры осадков проводились после подъема керна на борт судна. Температура в осадках, не содержащих газовые гидраты, уменьшалась с глубиной в среднем на 2–3 °С (от 6.4 до 2.4 °С). Только в одном случае в приповерхностном интервале станции LV31-30GC 0–10 см температура составила 8.0 °С, что скорее всего является ошибкой измерений. Поэтому это значение было выбраковано. В случае присутствия в отложениях газовых гидратов температура снижалась ниже нуля и варьировала от 2.2 до –2.6 °С.

¹ Прил. 1 можно найти по электронному адресу: <https://escjournal.spbu.ru/article/view/10422>. Приложение дано в авторской редакции.

3.3. Морфология и распределение карбонатов в отложениях

Аутигенные карбонаты были обнаружены на различных горизонтах осадочного разреза от поверхности до 5.3 м. Как правило, карбонаты наблюдались в отложениях выше газонасыщенных или гидратоносных горизонтов либо непосредственно в них. Насыщенность осадков карбонатными образованиями была весьма неравномерной — от единичных включений до нескольких горизонтов.

В целом отмечалась определенная зональность в распределении карбонатов по разрезу отложений. От поверхности до 70 см поддонной глубины карбонаты практически не встречались. Здесь были обнаружены большое количество раковинного детрита и трубочки полихет. Ниже по разрезу (70–200 см) карбонаты зачастую цементировали осадок (рис. 2, а), образуя наросты на захороненных раковинах двустворок (рис. 2, б) или конгломераты, включающие трубочки полихет. Встречены достаточно крупные (до 10 см) отдельные конкреции разнообразной формы, осложненные каналами — флюидопроводниками (рис. 2, в). На поддонной глубине более 2 м наблюдались мягкие и хрупкие карбонатные конкреции («зародыши») (рис. 2, д).

Например, в отложениях станции LV36–25H конкреционный горизонт был расположен в нижней части разреза (190–210 см) и был представлен единичными

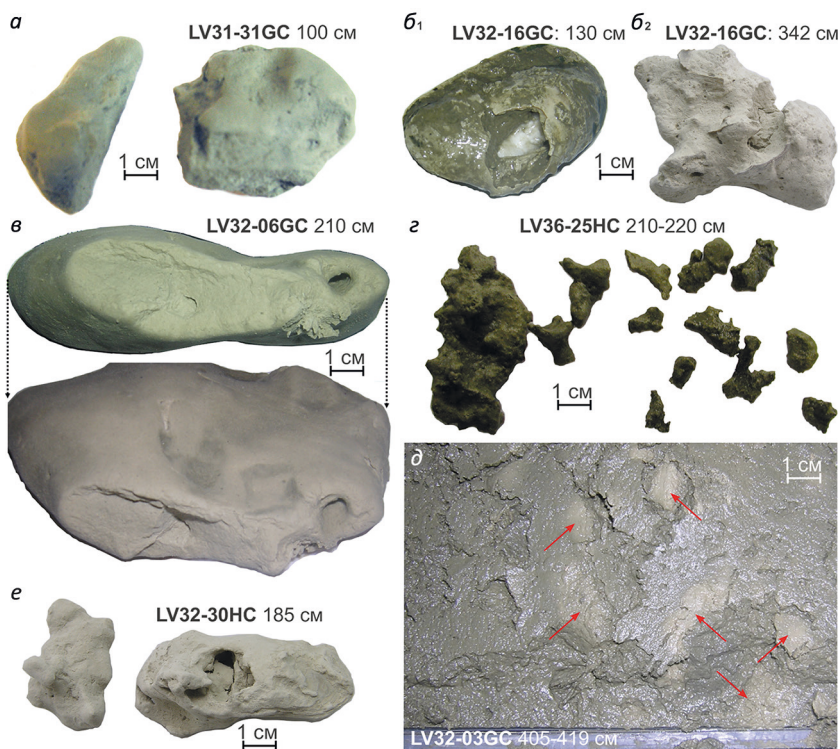


Рис. 2. Аутигенные карбонаты различной морфологии из отложений структуры ХАОС: (а, б₂, в, е) конкреция; (б₁) раковина двустворки с газовым гидратом внутри; (в) конкреция с каналом — флюидопроводником; (z) ветвистые конкреции с острыми краями; (б₂, е) конкреция с фрагментами раковинного детрита; (д) стрелками показаны мягкие и хрупкие карбонатные конкреции («зародыши»)

мелкими светло-зелеными карбонатными обособлениями, слегка уплотненными, хрупкими — «зародышами» карбонатов. Ниже по разрезу, в интервале 210–230 см, находилось множество уже сформированных твердых зеленовато-серых конкреций различной формы (корявые, ветвистые, с выступами и острыми краями) (рис. 2, з). Размер последних варьировался от нескольких миллиметров до 2–3 см. На глубине более 230 см конкреционный горизонт снова был представлен многочисленными мягкими светло-зелеными «зародышами» карбонатных образований.

Морфологически карбонаты находились на различных, но все же ранних стадиях формирования, и их можно было разделить на два типа. «Зародыши» — светло-зеленые округлые обособления, выделяющиеся на фоне плотных однородных по составу вмещающих осадков (рис. 2, д, станция LV32-03GC). Эта же разновидность с мягкой поверхностью покрывала раковины или заполняла их внутреннюю часть (первый тип). Второй тип — «сформированные» — плотные крупные (до 10 см) конкреции разнообразной формы, цементирующие осадок и раковины (рис. 2, а, в, е). Очевидно, что формирование исследованных образцов началось недавно. Глендониты (псевдоморфозы по икаиту) — плотные карбонатные конкреции, известные в отложениях котловины Дерюгина вне областей ОРФ, здесь обнаружены не были. Типизации карбонатов, отобранных в смежных районах, приведены в работах (Obzhairov et al., 2000; Деркачев и др., 2000; Derkachev et al., 2015; Астахова, 2007; Деркачев, Николаева, 2007; Krylov et al., 2008b).

3.4. Минеральный состав карбонатов

По данным рентгенофазового анализа, доминирующим минералом, слагающим исследованные карбонаты, является криптокристаллический высокомагнезиальный кальцит (14.2–16.9 моль % Mg) с незначительной примесью арагонита (Krylov et al., 2007; 2008b).

Микроскопические исследования показали (рис. 3), что конкреции образованы пелитоморфным карбонатом, цементирующим терригенную глинисто-обломочную матрицу и органический детрит (спикулы губок, фораминиферы, диатомеи и др.) путем заполнения межгранулярного порового пространства. Обнаружены единичные зерна хлоритов. Распределение терригенной составляющей неравномерно, наибольшие концентрации наблюдаются на периферийных частях конкреций.

3.5. Изотопный состав карбонатов

$\delta^{13}\text{C}$ карбонатов варьирует в пределах -46.2‰ – -37.4‰ и в среднем составляет -42.1‰ (VPDB). Значения $\delta^{18}\text{O}$, измеренные в карбонатах, изменяются в диапазоне от 1.7‰ до 5.9‰ при среднем 4.0‰ (VPDB). Изотопный состав кислорода был измерен в поровых водах и в воде газовых гидратов (Mazurenko et al., 2009). Значения $\delta^{18}\text{O}$ поровых вод из отложений, не содержащих газовые гидраты, изменяются в пределах -1.2‰ – 1.1‰ (SMOW), в случае присутствия в отложениях газовых гидратов от 0.5 до 1.1‰ (SMOW). Изотопный состав кислорода воды газовых гидратов варьировал в пределах 0.9‰ – 2.4‰ (SMOW).

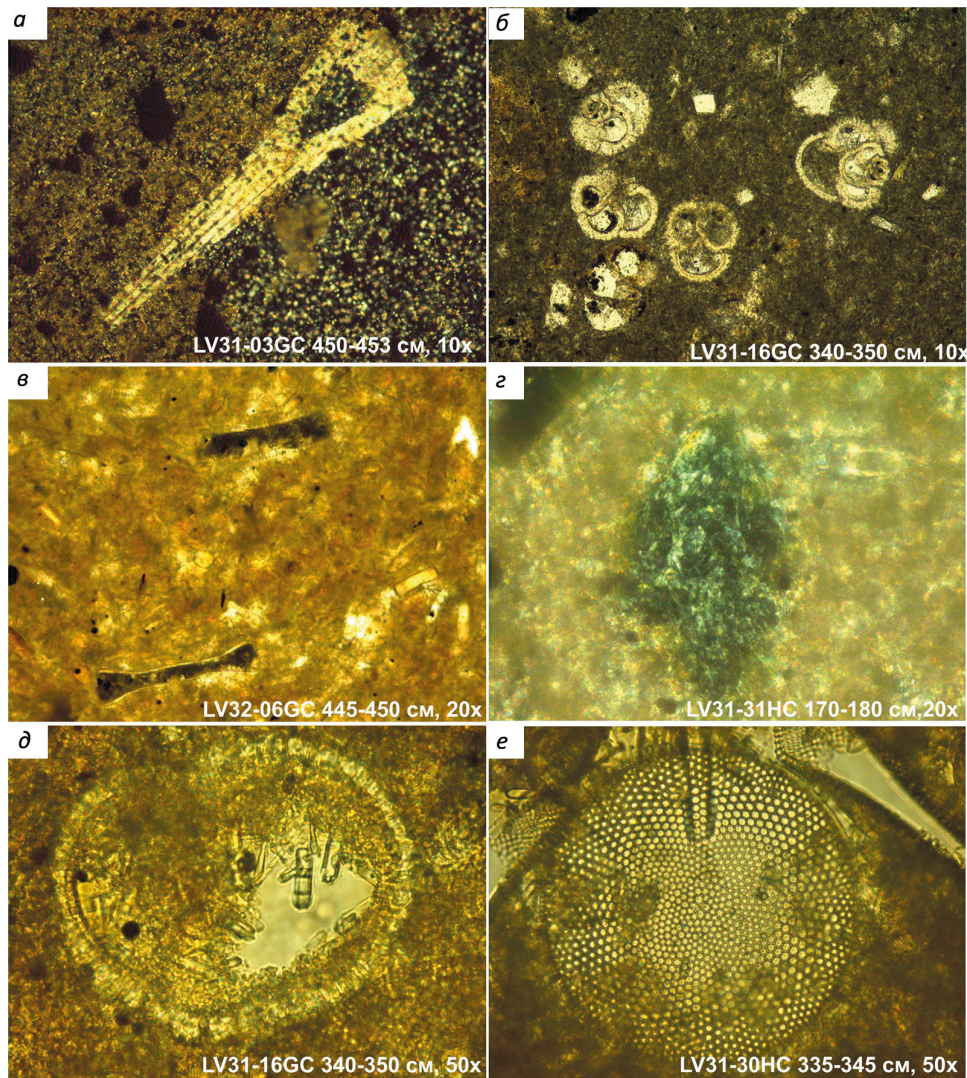


Рис. 3. Фотографии фрагментов шлифов карбонатных конкреций структуры ХАОС: а — спикеры губок; б, д — фораминиферы; в, е — диатомеи; з — хлорит

3.6. $^{230}\text{Th}/\text{U}$ -датирование карбонатов

Возраст образцов, отобранных на поддонных глубинах 95 и 310 см (ст. LV32-16GC), составляет 2.33 ± 0.20 и 3.20 ± 0.23 тыс. лет соответственно.

4. Обсуждение

4.1. Возраст карбонатов

Полученные результаты (см. выше) не противоречат датировкам радиоуглеродного возраста раковин двустворчатых моллюсков, измеренным в отложениях этой же структуры, максимальный возраст которых составил 3.99 тыс. лет

(Logvina et al., 2012), и свидетельствуют о том, что исследованный очаг разгрузки является относительно молодым среди известных на северо-восточном склоне о. Сахалин. По данным радиоуглеродного анализа раковин двустворок, возраст другого ОРФ, расположенного южнее структуры ХАОС, составил 7.42 ± 0.20 тыс. лет (Pletnev et al., 2019).

4.2. Геохимическое моделирование

Вероятностные характеристики формирования карбонатных минералов — арагонита, кальцита и доломита — в отложениях структуры ХАОС представлены в виде графиков распределения по площади структуры для различных поддонных интервалов (рис. 4). На графиках видно, что от поверхности вплоть до 95 см поддонной глубины практически на всей площади структуры для всех карбонатных минералов преобладают отрицательные значения Ω . Условия для их формирования неблагоприятны. Обратная картина наблюдается в центральной части структуры, где значительное повышение щелочности за счет окисления метана и органического вещества запускает реакции формирования карбонатных минералов. В отложениях станции LV31–27GC, расположенной в центральной части структуры, в интервале поддонных глубин более 40 см были измерены высокие концентрации метана до 125 мл/л (Matveeva et al., 2005).

Начиная с поддонной глубины 125–135 см область положительных значений Ω постепенно увеличивается, смещаясь в центральную и южную части структуры (рис. 4). На этих же поддонных глубинах были обнаружены первые прослои газовых гидратов. В отложениях трех станции LV31–27GC, LV31–24GC и LV31–34HC, отобранных из центральной части структуры, были обнаружены прослои (1–2 см) и крупные (более 4 см) агрегаты газовых гидратов.

Область положительных значений Ω распространяется на всю площадь структуры со 155–170 см и ниже по разрезу, и только в центральной ее части величины Ω снижаются до нуля (рис. 4). Такая картина наблюдается вплоть до поддонной глубины 455 см. Глубже по разрезу отрицательные значения Ω появляются только в отложениях станции LV32–16GC; вероятно, это связано с особенностями отбора поровых вод на данной станции: керн был обводнен в результате разложения газовых гидратов после подъема колонки на борт судна.

Результаты гидрогеохимического моделирования в целом соответствуют полевым литологическим описаниям — в большинстве кернов конкреционные горизонты наблюдались с поддонных глубин более 1 м.

4.3. Палеоусловия формирования карбонатов

Изотопный состав кислорода карбонатов контролируется двумя основными параметрами: изотопным составом кислорода поровой воды и температурой, при которой происходит их кристаллизация (Hoefs, 2021). Палеотемпературы и теоретические величины $\delta^{18}\text{O}$ воды были рассчитаны на основании уравнения (Tarutani et al., 1969)

$$10^3 \ln \alpha_{\text{MgCaCO}_3-\text{H}_2\text{O}} = 2.78 \cdot 10^6 T^{-2} - 2.89 + 0.06 \text{Mg (моль \%)}.$$

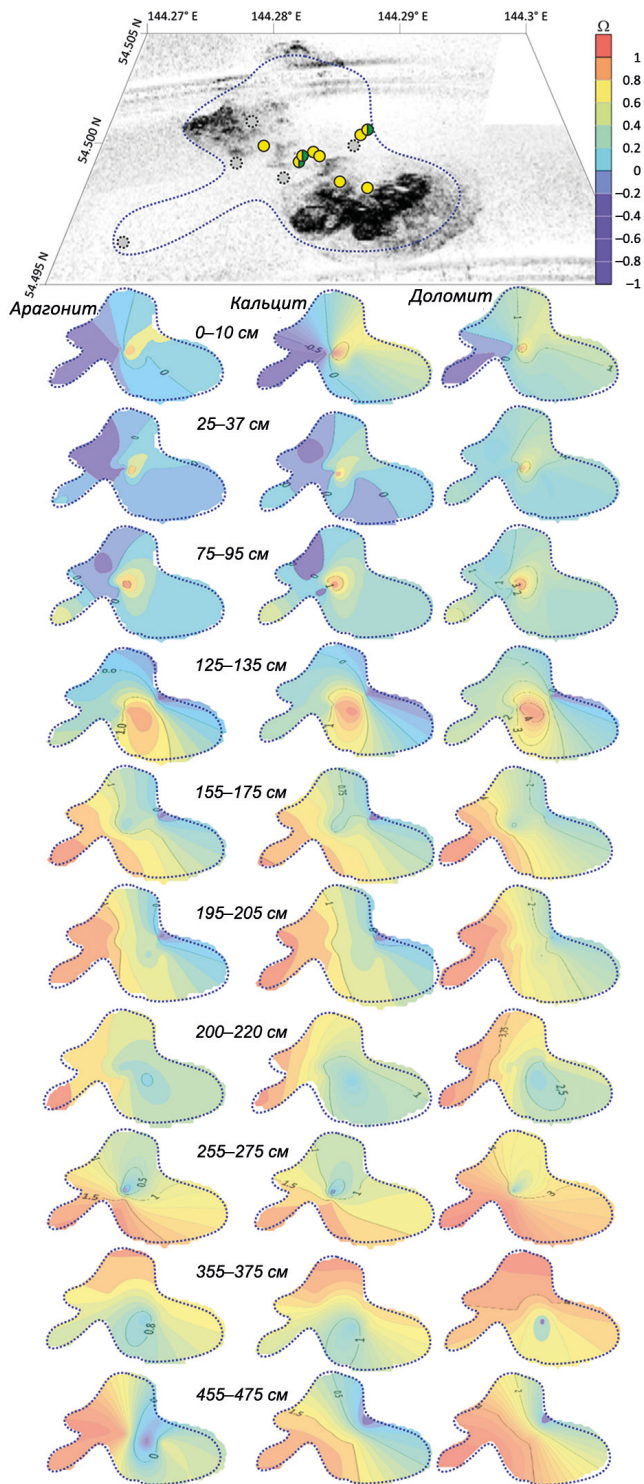


Рис. 4. Графики распределения коэффициента насыщения поровых вод по площади и по разрезу структуры ХАОС. Условные обозначения приведены на рис. 1

При расчете температур кристаллизации конкреций использовались измеренные значения $\delta^{18}\text{O}$ придонной воды -0.2‰ VSMOW (Mazurenko et al., 2009) и карбонатов $1.7\text{--}5.9\text{‰}$ VPDB, а также содержания Mg в кристаллической решетке 14.2 и 16.9 моль % (табл. 1). Полученные значения варьируют от -4.7 до $+11.9^\circ\text{C}$ (табл. 1).

Таблица 1. Измеренный изотопный состав углерода и кислорода карбонатов и расчетные значения палеотемператур и изотопного состава кислорода воды

| $\delta^{13}\text{C}\text{‰}$ VPDB | $\delta^{18}\text{O}\text{‰}$ VPDB | $T_{\text{H}_2\text{O}}^\circ\text{C}$ | | $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ VSMOW | | | | | |
|------------------------------------|------------------------------------|---|------|--|------|--|------|--|--|
| | | $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}} = -0.2\text{‰}$ VSMOW | | $T_{\text{H}_2\text{O}} = 0^\circ\text{C}$ | | $T_{\text{H}_2\text{O}} = 2^\circ\text{C}$ | | | |
| | | Содержания Mg в кристаллической решетке моль % | | | | | | | |
| | | 14.2 | 16.9 | 14.2 | 16.9 | 14.2 | 16.9 | | |
| Ст. LV31–24GC | | | | | | | | | |
| -40.3 | 4.6 | 0 | 0.6 | -0.2 | -0.4 | 0.5 | 0.3 | | |
| -43.1 | 4.2 | 1.4 | 2.0 | -0.6 | -0.8 | 0.1 | -0.1 | | |
| -43.2 | 4.2 | 1.4 | 2.0 | -0.6 | -0.8 | 0.1 | -0.1 | | |
| Ст. LV31–27HC | | | | | | | | | |
| -42.1 | 3.0 | 6.0 | 6.6 | -1.8 | -1.9 | -1.1 | -1.3 | | |
| Ст. LV31–30GC | | | | | | | | | |
| -42.8 | 3.7 | 3.3 | 3.9 | -1.1 | -1.2 | -0.4 | -0.6 | | |
| -41.5 | 4.9 | -1.1 | -0.5 | 0.1 | -0.1 | 0.8 | 0.6 | | |
| Ст. LV31–31HC | | | | | | | | | |
| -43.7 | 3.9 | 2.6 | 3.2 | -0.9 | -1.0 | -0.2 | -0.4 | | |
| -44.6 | 3.8 | 2.9 | 3.5 | -1.0 | -1.1 | -0.3 | -0.5 | | |
| -46.2 | 5.9 | -4.7 | -4.1 | 1.1 | 0.9 | 1.8 | 1.6 | | |
| Ст. LV32–03GC | | | | | | | | | |
| -39.5 | 4.2 | 1.4 | 2.0 | -0.6 | -0.8 | 0.1 | -0.1 | | |
| Ст. LV32–06GC | | | | | | | | | |
| -37.4 | 4.9 | -1.1 | -0.5 | 0.1 | -0.1 | 0.8 | 0.6 | | |
| Ст. LV32–16GC | | | | | | | | | |
| -37.7 | 3.5 | 4.1 | 4.7 | -1.3 | -1.4 | -0.6 | -0.8 | | |
| -42.9 | 1.7 | 11.2 | 11.9 | -3.1 | -3.2 | -2.4 | -2.6 | | |
| -41.7 | 2.2 | 9.2 | 9.8 | -2.6 | -2.7 | -1.9 | -2.1 | | |
| -40.7 | 3.3 | 4.8 | 5.5 | -1.5 | -1.6 | -0.8 | -1.0 | | |
| -44.3 | 4.9 | -1.1 | -0.5 | 0.1 | -0.1 | 0.8 | 0.6 | | |
| Ст. LV36–25H | | | | | | | | | |
| -45.8 | 4.6 | 0 | 0.6 | -0.2 | -0.4 | 0.5 | 0.3 | | |
| -40.7 | 4.6 | 0 | 0.6 | -0.2 | -0.4 | 0.5 | 0.3 | | |

Основной массив палеотемператур располагается в пределах $-1.8...5.5^{\circ}\text{C}$, что в целом близко к измеренным в керне величинам. Наибольшие значения составляют 11.9 и 9.8°C и относятся к двум образцам, отобраным на станции LV32–16GC из отложений, насыщенных газовыми гидратами (табл. 1). Очевидно, что максимальные и минимальные величины, как отрицательные, так и положительные, не характеризуют реальные измеренные в керне температурные условия кристаллизации карбонатов (см. ранее). Такие «экстремальные» температуры неправдоподобны и могут быть связаны с облегчением или утяжелением значений $\delta^{18}\text{O}$ поровой воды за счет формирования или разложения газовых гидратов, что не было учтено при расчетах. Известно, что в результате изотопного фракционирования в процессе гидратообразования вода, входящая в структуру гидрата, утяжеляется по кислороду и водороду. При этом коэффициент разделения $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ изменяется от 1.0023 до 1.0032 (Maekawa, 2004), что в среднем составляет 3‰ . Следовательно, остаточная поровая вода после формирования гидратов будет обогащена легким изотопом ^{16}O и будет легче на те же 3‰ .

Для проверки гипотезы возможного участия гидратной воды в процессе карбонатообразования нами были рассчитаны теоретические граничные значения $\delta^{18}\text{O}$ поровых вод, из которых могли формироваться карбонаты. Отрицательные измеренные значения (-2.4°C) не использовались, так как магнезиальные кальциты не могут кристаллизоваться при столь низких температурах. Для нескольких образцов карбонатов при расчете были приняты значения температур, измеренные в тех же или смежных интервалах керна, где они были отобраны, — от 0.7 до 5.3°C при среднем 3.5°C . Полученные изотопные значения $\delta^{18}\text{O}$ поровых вод варьируют от -1.5 до 1.5‰ VSMOW . Для оставшихся образцов были приняты усредненные (но не отрицательные) измеренные значения температур: 0°C (в осадках, содержащих газовые гидраты) и 2°C (придонная вода *in situ*). Рассчитанные равновесные изотопные значения $\delta^{18}\text{O}$ поровых вод в целом варьируют от -3.2 до 1.8‰ VSMOW (см. табл. 1.), тогда как измеренные — изменяются в пределах от -1.2 до 1.1‰ VSMOW (см. ранее).

Очевидно, изотопно-легкие величины $\delta^{18}\text{O}$ карбонатов могут быть связаны как с низкими, близкими к нулю, температурами формирования конкреций, так и с участием изотопно-легкой по кислороду воды, оставшейся после кристаллизации газовых гидратов. Изотопно-тяжелые значения могут свидетельствовать об участии в кристаллизации карбонатов гидратной воды, обогащенной изотопом ^{18}O , возникающей после разложения гидратов на газ и воду. С одной стороны, указанные факторы могут быть взаимосвязаны, а с другой — могут протекать независимо друг от друга. Тем не менее полученные результаты подтверждаются результатами геохимического моделирования и свидетельствуют о продолжительном процессе аутигенеза.

Изотопный состав углерода метана, участвующего в кристаллизации карбонатов, был эмпирически рассчитан исходя из измеренных величин $\delta^{13}\text{C}$ карбонатов ($-46.2...-37.4\text{‰}$, см. табл. 1). Методика описана в работах (Логвина, 2009, Крылов и др., 2015). Известно, что величина изотопного разделения в зоне АОМ между метаном и углекислым газом (ϵ_c) варьирует в диапазоне от 5 до 25‰ (Whiticar, 1999); среднее значение $15 \pm 10\text{‰}$. Температура придонной воды для расчетов была принята равной 2°C согласно (Matveeva et al., 2005). Величина разделения углеро-

да в процессе его фракционирования в системе кальцит — высокомагнезиальный кальцит рассчитывалась по формуле (Deines et al., 1974)

$$10^3 \ln_{\text{CaCO}_3-\text{CO}_2} = 1.194(10^6 T^{-2}) - 3.63,$$

с поправкой для высокомагнезиальных (16 моль %) кальцитов: 0.38 ‰ (Jiménez-López et al., 2006).

Таким образом, искомые значения $\delta^{13}\text{C}$ окисляющегося метана варьируют в пределах $-73.3 \dots -54.4$ ‰, при среднем -63.8 ‰. Полученные значения близки к измеренным в метане газовых гидратов (-64.2 ‰) (Mazurenko et al., 2009).

4.4. Источники углерода карбонатов

Основными источниками углерода, принимающими участие в формировании аутигенных карбонатов в ОРФ, являются: углеводороды, ОВ и морская (придонная) вода. Выражение, учитывающее вклад каждого из перечисленных источников, может быть представлено в следующем виде:

$$F_{\text{DIC}} = F_{\text{CH}_4} + F_{\text{C}_{2+}} + F_{\text{ОВ}} + F_{\text{H}_2\text{O}} = 1, \quad (1)$$

где F_{DIC} — доля DIC поровой воды, из которой кристаллизовался карбонат (DIC. — *англ.* dissolved inorganic carbon); F_{CH_4} — доля углерода CO_2 , выделенного при анаэробном окислении метана (АОМ); $F_{\text{C}_{2+}}$ — доля гомологов метана; $F_{\text{ОВ}}$ — доля углерода CO_2 , выделенного при окислении ОВ; $F_{\text{H}_2\text{O}}$ — доля DIC морской (придонной) воды.

Располагая данными по изотопному составу углерода каждого из компонентов, можно в первом приближении рассчитать их вклад. Следовательно, уравнение баланса изотопных масс углерода можно записать следующим образом:

$$\delta^{13}\text{C}_{\text{CaCO}_3} = \delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4} + \delta^{13}\text{C}_{\text{C}_{2+}} + \delta^{13}\text{C}_{\text{ОВ}} + \delta^{13}\text{C}_{\text{H}_2\text{O}}. \quad (2)$$

Изотопный состав углерода карбоната очень близок к значению $\delta^{13}\text{C}$ общего растворенного неорганического углерода поровой воды, из которой он кристаллизовался: $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}} \approx \delta^{13}\text{C}_{\text{CaCO}_3}$.

Газовая фаза в отложениях структуры ХАОС на 99.1 % состоит из метана (Mazurenko et al., 2009), следовательно, долей C_{2+} в уравнениях (1) и (2) можно пренебречь. Значения $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4} = -64.2$ ‰ (Mazurenko et al., 2009) — измеренные, и -63.8 ‰ — эмпирически-рассчитанные значения (см. выше). Фракционирование изотопов углерода при АОМ сопровождается кинетическим изотопным эффектом, достигая значения $\alpha_{\text{C}} = 1.008$ (Alperin et al., 1988), следовательно, величины $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$ метана до попадания в зону АОМ будут -72.2 и -71.8 ‰ соответственно (микробный метан).

Установлено, что значения $\delta^{13}\text{C}_{\text{ОВ}}$ карбонатов могут быть изотопно легче, чем $\delta^{13}\text{C}_{\text{ОВ}}$ осадков, так как обедненная ^{13}C метанотрофная бактериальная биомасса цементируется карбонатом (Peckmann et al., 1999; 2009; Marlow et al., 2014; Yao et al., 2021). На сегодняшний день нет сведений об изучении $\delta^{13}\text{C}_{\text{ОВ}}$ карбонатов в Охотском море. Поэтому в расчетах мы используем среднее измеренное значение $\delta^{13}\text{C}_{\text{ОВ}}$ осадков структуры ХАОС, равное -28 ‰. Так как изотопного фракционирования в ходе анаэробного окисления ОВ в зоне сульфатредукции практически не проис-

ходит (Blair and Aller, 1995), углерод поровой воды будет наследовать соответствующий изотопный состав.

Мы не располагаем данными измерений $\delta^{13}\text{C}_{\text{H}_2\text{O}}$ DIC морской (придонной) воды Охотского моря, поэтому примем $\delta^{13}\text{C}_{\text{H}_2\text{O}} = 0.8 \pm 1.5 \text{‰}$ (Hoffman and Lamothe, 2019). Приведенные значения близки к нулю и, очевидно, никак не участвуют в кристаллизации карбонатов, расположенных значительно ниже по разрезу, что позволяет нам исключить этот компонент из уравнения (2).

На основании всего вышесказанного расчет долей углерода проводится по упрощенным формулам:

$$F_{\text{CH}_4} + F_{\text{ОВ}} = 1, \quad (3)$$

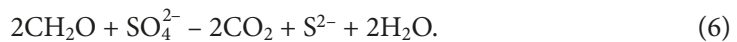
$$\delta^{13}\text{C}_{\text{CaCO}_3} = \delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4} + \delta^{13}\text{C}_{\text{ОВ}}, \quad (4)$$

отсюда

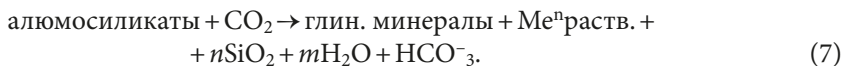
$$F_{\text{CH}_4} = \frac{\delta^{13}\text{C}_{\text{CaCO}_3} - \delta^{13}\text{C}_{\text{ОВ}}}{\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4} - \delta^{13}\text{C}_{\text{ОВ}}}. \quad (5)$$

Исходя из выражения (5), для карбонатов с изотопным составом $\delta^{13}\text{C}_{\text{CaCO}_3}$ $-46.2 \dots -37.4 \text{‰}$ были получены следующие значения: 1) при $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4} = -71.8 \text{‰}$, F_{CH_4} от 21 до 42% при среднем 33% и $F_{\text{ОВ}}$ 58–79% при среднем 67%; 2) при $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4} = -72.2 \text{‰}$, F_{CH_4} от 21 до 41% при среднем 31%, а $F_{\text{ОВ}}$ 59–79% при среднем 69%.

Таким образом, преобладающим источником углерода при формировании карбонатов ОРФ ХАОС является углерод, поставляемый в процессе анаэробного окисления ОВ:



Следует отметить, что процесс генерации CO_2 в результате реакции (6) должен приводить к понижению pH и растворению карбонатов. Однако, благодаря хорошо изученному механизму взаимодействия CO_2 с алюмосиликатами в условиях раннего диагенеза, происходит конвертация углекислоты в бикарбонат-ион (Wallmann et al., 2008):



Реальность данной реакции подтверждается, во-первых, присутствием значительного количества полевых шпатов в донных осадках структуры ХАОС, а во-вторых, увеличением концентраций K^+ вниз по разрезу (Mazurenko et al., 2009), что может быть объяснено разрушением калиевых полевых шпатов в соответствии с реакцией (7).

5. Заключение

В результате выполненного комплекса изотопно-геохимических исследований установлено, что аутигенез высокомагнезиального кальцита в отложениях структуры ХАОС начался около 3.5 тыс. лет назад. Процессы формирования карбонатов

происходят в условиях раннего диагенеза в специфической физико-химической системе, способствующей и фильтрации, и диффузии флюидов различных фаз — газообразной и жидкой. Наиболее благоприятные условия для карбонатобразования создаются на поддонных глубинах более 1 м. При этом неустойчивое равновесие между флюидной и минеральной фазами приводит либо к растворению, либо к кристаллизации минералов.

Формирование карбонатных конкреций происходит при низких температурах не только из поровой (захороненной морской) воды, но и в ряде случаев с участием остаточной воды после кристаллизации газовых гидратов, а также из воды, выделенной после разложения газовых гидратов.

Преобладающим (приблизительно 67.5%) источником углерода при формировании кальцита ОРФ ХАОС является углерод, поставляемый в процессе анаэробного окисления ОВ, при этом конвертация уголекислоты в бикарбонат-ион происходит в результате взаимодействия CO_2 с алюмосиликатами.

В процентном соотношении от общего объема углерода, участвующего в формировании карбонатов, метан составляет в среднем 32.5%. Эмпирически рассчитанные и измеренные значения изотопного состава углерода метана близки и свидетельствуют о его биохимическом происхождении.

Благодарности

Авторы выражают глубокую признательность начальникам и организаторам экспедиций в акватории Охотского моря, проходившим в рамках проекта ХАОС в 2003 и 2005 гг.: А. И. Обжирову, В. А. Соловьеву, Л. Л. Мазуренко, Х. Шоджи, Я. К. Джину и всем участникам рейсов, проводившихся на НИС «Академик М. А. Лаврентьев» в Охотском море за помощь и содействие в сборе материалов для исследований. Статья была значительно улучшена благодаря комментариям двух анонимных рецензентов.

Литература

- Астахова, Н. В. (2007). Аутигенные образования в позднекайнозойских отложениях окраинных морей Востока Азии. Владивосток: Дальнаука.
- Астахова, Н. В., Липкина, М. И., Мельниченко, Ю. И. (1987). Гидротермальная баритовая минерализация во впадине Дерюгина Охотского моря. Докл. АН СССР. Т. 295, 1, 212–215.
- Астахова, Н. В., Нарнов, Г. Л., Якушева, И. Н. (1990). Карбонатно-баритовая минерализация во впадине Дерюгина (Охотское море). Тихоокеанская геология, 3, 37–42.
- Блохин, М. Г., Ивин, В. В., Михайлик, П. Е., Михайлик, Е. В., Иванова, Ю. М., Еловский, Е. В., Зарубина, Н. В., Иванов, Д. С., Остапенко, Д. С. (2018). Генезис баритов впадины Дерюгина (Охотское море). Вестник Камчатской региональной ассоциации «Учебно-научный центр». Серия. Науки о Земле, 1, 51–59.
- Деркачев, А. Н., Борман, Г., Грайнерт, Й., Можеровский, А. В. (2000). Аутигенная карбонатная и баритовая минерализация в осадках впадины Дерюгина (Охотское море). Литология и полезные ископаемые, 6, 568–585.
- Деркачев, А. Н., Николаева, Н. А. (2007). Особенности аутигенного минералогенеза в осадках Охотского моря. Дальневосточные моря России. Кн. 3. В. А. Акуличев и Р. Г. Кулинич, под ред. М.: Наука, 223–239.
- Деркачев, А. Н., Обжиров, А. И., Борман, Г., Грейнерт, Й., Зюсс, Э. (2002). 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, 47–60.

- Крылов, А. А., Логвина, Е. А. (2012). Механизмы формирования аутигенных карбонатов в условиях субкавального диагенеза. *Материалы Всероссийского литологического совещания, посвященного 100-летию со дня рождения Л. Б. Рухина (Санкт-Петербург, 25–29 сентября 2012)*. Т. 2. 59–60.
- Крылов, А. А., Логвина, Е. А., Матвеева, Т. В., Прасолов, Э. М., Сапега, В. Ф., Демидова, А. Л., Парамонова, М. С., Чудакова, Д. В. (2015). 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. *ЗРМО*, 4, 61–75.
- Ларсен, Г. и Чилингар, Дж. под ред. (1971). *Диагенез и катагенез осадочных образований. Серия. Науки о земле*. Т. 36. Перевод с англ., под ред. Н. Б. Вассоевича. М.: Мир.
- Леин, А. Ю., Гальченко, В. Ф., Покровский, Б. Г., Шабаева, И. Ю., Черткова, Л. В., Миллер, Ю. М. (1989). Морские карбонатные конкреции как результат процессов микробного окисления газигидратного метана в Охотском море. *Геохимия*, 10, 1396–1406.
- Логвина, Е. А. (2009). *Аутигенное карбонатообразование в газогидратообразующих очагах разгрузки флюидов*. Диссертация... канд. геол.-минерал. наук.
- Максимов, Ф. Е., Шарин, В. В., Кузнецов, В. Ю., Окунев, А. С., Григорьев, В. А., Петров, А. Ю. (2016). Уран-ториевое датирование высоких морских террас архипелага Шпицберген. *Вестник СПбГУ. Серия 7*, 2, 54–64. <https://doi.org/10.21638/11701/spbu07.2016.205>
- Прасолов, Э. М., Лохов, К. И., Логвина, Е. А. Мазуренко, Л. Л., Соловьев, В. А., Блинова, В. Н., Иванов, М. К. (2006). Происхождение карбонатов в районах современной подводной разгрузки флюидов по данным изотопной геохимии (Черное и Охотское моря, Кадисский залив). *Региональная геология и металлогения*. СПб.: ВСЕГЕИ, 28, 158–173.
- Соловьев, В. А., Гинсбург, Г. Д., Дуглас, В. К., Кренстон, Р., Лоренсон, Т., Алексеев, И. А., Баранова, Н. С., Иванова, Г. А., Казазаев, В. П., Лобков, В. А., Маширов, Ю. Г., Наторхин, М. И., Обжиров, А. И., Титаев, Б. Ф. (1994). Газовые гидраты Охотского моря. *Отечественная геология*, 2, 10–17.
- Япаскурт, О. В. (2008). *Генетическая минералогия и стадийный анализ процессов осадочного породо- и рудообразования*: учеб. пособие. М.: ЭСЛАН.
- Alperin, M. J., Reeburgh, W. S. and Whiticar, M. J. (1988). Carbon and hydrogen isotope fractionation from anaerobic methane oxidation. *Global Biogeochemical Cycles*, 2, 279–288.
- Baranov, B., Werner, R., Chichaev, A., Obzhairov, A., Salyuk, A. and Tararin, I. (2004). Bathymetry and Parascound investigations. *Cruise Report SO178-KOMEX*. Mass exchange processes and balances in the Okhotsk Sea, in Dullo, W.-Chr., Biebow, N. Georgeleit, K. (eds.), GEOMAR Report. Kiel, 10–19.
- Blair, N. E. and Aller, R. C. (1995). Anaerobic methane oxidation on the Amazon shelf. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 59, 3707–3715.
- Boetius, A., Ravenschlag, K., Schubert, C., Rickert, D., Widdel, F., Gieseke, A., Amann, R., Jørgensen, B. B., Witte, U. and Pfannkuche, O. (2000). A marine microbial consortium apparently mediating anaerobic oxidation of methane. *Nature*, 407, 623–626. <https://doi.org/10.1038/35036572>
- Deines P., Langmuir, D. and Harmon, R. S. (1974). Stable carbon isotope ratios and the existence of a gas phase in the evolution of carbonate ground waters. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 38, 1147–1164.
- Derkachev, A. N., Nikolaeva, N. A., Mozherovskiy, A. V., Baranov, B. V., Barinov, N. N., Minami, H. and Hachikubo, A., Shoji, H. (2015). Manifestation of carbonate-barite mineralization around methane seeps in the sea of Okhotsk (the Western slope of the Kuril basin). *Oceanology*, 55 (3), 390–399. <https://doi.org/10.1134/S0001437015030029>
- Derkachev, A. N., Nikolaeva, N. A., Tsoy, I. B., Mozherovskiy A. V., Baranov B. V., Barinov N. N., Krylov A. A., Kuznetsov A. B., Minami H. and Hachikubo A. (2021). A long-lived center of gas-fluid emanations on the Kuril basin western slope (Sea of Okhotsk). *Lithology and Mineral Resources*, 56 (4), 309–332. <https://doi.org/10.1134/S0024490221040027>
- Ginsburg, G. D. and Soloviev, V. A. (1998). *Submarine gas hydrates*. SPb.: VNIIOkengeologiya.
- Goldsmith, J. R. and Graf, D. L. (1958). Relation between lattice constants and composition of the Ca-Mg carbonates. *American mineralogist*, 43, 84–101.
- Greinert, J., Bohrmann, G. and Suess, E. (2001). Gas hydrate-associated carbonates and methane-venting at Hydrate Ridge: Classification, distribution, and origin of authigenic lithologies. *Natural Gas Hydrates: Occurrence, Distribution and Detection*. Eds. C. K. Paull, W. P. Dillon. *Geophys. Monogr. Ser.* Washington: AGU, 124, 99–113. <https://doi.org/10.1029/GM124p0099>

- Greinert, J., Bollwerk, S. M., Derkachev, A., Bohrmann, G. and Suess, E. (2002). Massive barite deposits and carbonate mineralization in the Derugin Basin, Sea of Okhotsk: precipitation processes at cold seep sites. *Earth and Planetary Science Letters*, 203, 165–180. [https://doi.org/10.1016/S0012-821X\(02\)00830-0](https://doi.org/10.1016/S0012-821X(02)00830-0)
- Hathaway, J. C. and Degens, E. I. (1968). Methane-derived marine carbonates of Pleistocene age. *Science*, 165, 690–692.
- Hoefs, J. (2021). *Stable isotope geochemistry*. Springer-Verlag, 9th edition. <https://doi.org/10.1007/978-3-030-77692-3>
- Hoffman, P. F. and Lamothe, K. G. (2019). Seawater-buffered diagenesis, destruction of carbon isotope excursions, and the composition of DIC in Neoproterozoic oceans. *PNAS*, 116 (38), 18874–18879. <https://doi.org/10.1073/pnas.1909570116>
- Jiménez-López, C., Romanek, C. S. and Caballero, E. (2006). Carbon isotope fractionation in synthetic magnesian calcite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70, 1163–1171. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2005.11.005>
- Jin, Y. K. and Onboard Ship Scientific Party (2017). *ARA07C Cruise Report: 2016 Korea-Russia-Germany East Siberian Sea Research Program*, Korea Polar Research Institute, 108 p.
- Jin, Y. K., Gladyshev, V., Mazurenko, L. and Smirnov, B. (2006). Seismoacoustic profiling. Hydro-Carbon Hydrate Accumulations in the Okhotsk Sea (CHAOS-II Project). *Report of R/V "Akademik M. A. Lavrentyev" Cruise 36*, Vladivostok — St Petersburg, 17–25.
- Knittel, K. and Boetius, A. (2009). Anaerobic oxidation of methane: progress with an unknown process. *Annu. Rev. Microbiol.*, 63, 311–334. <https://doi.org/10.1146/annurev.micro.61.080706.093130>
- Kolesnik, O. N., Kolesnik, A. N. and Pokrovskii, B. G. (2014) A find of an authigenic methane-derived carbonate in the Chukchi sea. *Doklady Earth Sciences*, 458 (1), 1168–1170. <https://doi.org/10.1134/S1028334X1409030X>
- Krylov, A., Khlystov, O., Zemskaya, T., Minami, H., Hachikubo, A., Nunokawa, Yu., Kida, M., Shoji, H., Naudts, L., Poort, J. and Pogodaeva, T. V. (2008a) First discovery and formation process of authigenic siderite from gas hydrate-bearing mud volcanoes in fresh water: Lake Baikal, Eastern Siberia. *Geophys. Res. Lett.*, 35, L05405. <https://doi.org/10.1029/2007GL032917>
- Krylov, A., Mazurenko, L., Hachikubo, A., Minami, H., Logvina, E., Nikolaeva, N., Kida, M., Nunokawa, Y., Nishio, S., Obzhirov, A., Jin, Y., Poort, J. and Shoji, H. (2007). Sediments and authigenic carbonates related to gas-hydrates in the Sea of Okhotsk: first results from the CHAOS 2005 expedition. *Gas Hydrates for the Future Energy and Environment, Proc. of the 2nd Int. Workshop on Gas Hydrate Studies and Other Related Topics — for the Future Energy and Environment Considerations*, in Tsunemoto, H., Shoji, H. and Yamashita, S. (eds) Kitami Institute of Technology, 49–55.
- Krylov, A., Logvina, E., Hachikubo, A., Minami, H., Nunokawa, Yu., Shoji, H., Mazurenko, L., Matveeva, T., Obzhirov, A. and Jin, Y. K. (2008b). Authigenic carbonates related to gas seepage structures in the Sea of Okhotsk (NE offshore Sakhalin): results from the CHAOS project. *6th Int. Conf. on Gas Hydrates (ICGH 2008)*. <https://doi.org/10.14288/1.0041015>
- Krylov, A. A., Khlystov, O. M., Hachikubo, A., Minami, H., Zemskaya, T. I., Logvina, E. A., Lomakina, A. V. and Semenov, P. B. (2020). 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*, 4 (SI:7VBC), 928–930. <https://doi.org/10.31951/2658-3518-2020-A-4-928>
- Lein, A. Yu. (2004). Authigenic carbonate formation in the ocean. *Lithology and Mineral Resources*, 39 (1), 1–30. <https://doi.org/10.1023/B:LIMI.0000010767.52720.8f>
- Logvina, E. A., Prasolov, E. M., Arslanov, Kh. A., Matveeva, T. V., Chernov, S. B. and Maksimov, F. E. (2012). Correction of the measured radiocarbon age of carbonates from the discharge sites of hydrocarbon fluids. *Geochemistry Int.*, 50 (11), 958–963. <https://doi.org/10.1134/S0016702912110079>
- Maekawa, T. (2004). Experimental study on isotopic fractionation in water during gas hydrate formation. *Geochem. J.*, 38 (2), 129–138. <https://doi.org/10.2343/geochemj.38.129>
- Marlow, J. J., Steele, J. A., Ziebis, W., Thurber, A., Levin, L. and Orphan, V. (2014). Carbonate-hosted methanotrophy represents an unrecognized methane sink in the deep sea. *Nature Communications*, 5 (10), 5094. <https://doi.org/10.1038/ncomms6094>

- Matveeva, T., Soloviev, V., Shoji, H. and Obzhirov, A. (eds.). (2005). *Hydro-Carbon Hydrate Accumulations in the Okhotsk Sea (CHAOS Project Leg I and Leg II)*. Report of R/V "Akademik M. A. Lavrentyev" Cruise 31 and 32, SPb.: VNIIOkeangeologia.
- Mazurenko, L. L. and Soloviev, V. A. (2003). Worldwide distribution of deep-water fluid venting and potential occurrences of gas hydrate accumulations. *Geo-Marine Letters*, 23, 162–176. <https://doi.org/10.1007/s00367-003-0146-x>
- Mazurenko, L. L., Matveeva, T. V., Prasolov, E., Shoji, M. H., Obzhirov, A. I., Jin, Y. K., Poort, J., Logvina, E. A., Minami, H., Sakagami, H., Hachikubo, A., Salomatin, A. S., Salyuk, A. N. and Prilepskiy, E. B. (2009). Scientific Team Gas hydrate-forming fluids on the NE Sakhalin slope, Sea of Okhotsk, in D. Long, M. A. Lovell, J. G. Rees & C. A. Rochelle (eds) *Sediment-Hosted Gas Hydrates. New Insights on Natural and Synthetic Systems*. The Geological Society, London, Special Publication, 319. 51–72. <https://doi.org/10.1144/SP319.5>
- Obzhirov, A. I., Astakhov, A. S. and Astakhova, N. V. (2000). Genesis and conditions of formation of authigenous carbonates in the quarternary sedimentary cover in the region of the Sakhalin-Deryugin gas anomaly (sea of Okhotsk). *Oceanology*, 40 (2), 258–266.
- Parkhurst, D. L. and Appelo, C. A. J., (2013). Description of input and examples for PHREEQC version 3-A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations: U.S. Geological Survey Techniques and Methods, Book 6, Chap. A43, 497, available at: <http://pubs.usgs.gov/tm/06/a43/> (Accessed 14.05.2021).
- Peckmann, J., Thiel, V., Michaelis, W., Clari, P., Gaillard, C., Martire, L. and Reitner J. (1999). Cold seep deposits of Beauvoisin (Oxfordian southeastern France) and Marmorito (Miocene northern Italy): microbially induced authigenic carbonates. *Int Journal Earth Sciences*, 88, 60–75. <https://doi.org/10.23689/idgeo-846>
- Peckmann, J., Birgel, D. and Kiel, S. (2009). Molecular fossils reveal fluid composition and flow intensity at a Cretaceous seep. *Geology*, 37, 847–850. <https://doi.org/10.1130/G25658A.1>
- Pletnev, S. P., Romanova, A., Yonghua, Wu., Annin, V., Utkin, I. V. and Vereshchagina O. (2019). Holocene methane emissions in the southwestern sea of Okhotsk: evidence from carbon isotopes in benthic foraminifera shells. *Doklady Earth Sciences*, 488 (1), 1081–1083. <https://doi.org/10.1134/S1028334X19090058>
- Schubert, C. J., Nürnberg, D., Scheele, N., Pauer, F. and Kriews, M. (1997). ^{13}C isotope depletion in ikaite crystal: evidence for methane release from the Siberian shelves? *Geo-Marine Letters*, 17, 169–174.
- Shoji, H., Jin, Y. K., Baranov, B., Nikolaeva, N. and Obzhirov, A. (eds.) *Operation Report of Sakhalin slope gas hydrate Project II* (2013). *RV Akademik M. A. Lavrentyev Cruise 62*. New Energy Resources Res. Center, Kitami Inst. of Tech., 111.
- Shoji, H., Soloviev, V., Matveeva, T., Mazurenko, L., Minami, H., Hachikubo, A., Sakagami, H., Hyakutake, K., Kaulio, V., Gladysch, V., Logvina, E., Obzhirov, A., Baranov, B., Khlystov, O., Biebow, Nicole, Poort, J., Jin, Y. K. and Kim, Y. (2005). Hydrate-bearing structures in the Sea of Okhotsk. *Eos Trans. AGU*, 86 (2), 13–24. <https://doi.org/10.1029/2005EO020001>
- Takeuchi, R., Machiyama, H. and Matsumoto, R. (2001). The formation process of the cold seep carbonates at the Kuroshima Knoll. *JAMSTEC J. Deep Sea Res.*, 19, 61–75.
- Tarutani, T., Clayton, R. N. and Mayeda, T. K. (1969). The effect of polymorphism and magnesium substitution on oxygen isotope fractionation between calcium carbonate and water. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 33, 987–996.
- Valentine, D. L. and Reeburgh, W. S. (2000). New perspectives on anaerobic methane oxidation. *Environ. Microbiol.*, 2 (5), 477–484. <https://doi.org/10.1046/j.1462-2920.2000.00135.x>
- Wallmann, K., Aloisi, G., Haeckel, M., Tishchenko, P., Pavlova, G., Greinert, J., Kutterolf and S., Eisenhauer, A. (2008). Silicate weathering in anoxic marine sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 72, 3067–3090. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2008.03.026>
- Whiticar M. J. (1999). Carbon and hydrogen isotope systematics of bacterial formation and oxidation of methane. *Chem. Geol.*, 161, 291–314.
- Yao, H., Panieri, G., Lehmann, M. F., Himmler, T. and Niemann, H. (2021). Biomarker and isotopic composition of seep carbonates record environmental conditions in two Arctic methane seeps. *Front Earth Sci.*, 8:570742. <https://doi.org/10.3389/feart.2020.570742>

Статья поступила в редакцию 2 марта 2021 г.
Статья рекомендована к печати 6 декабря 2021 г.

Контактная информация:

Логвина Елизавета Александровна — liza_logvina@mail.ru

Крылов Алексей Алексеевич — akrylow@gmail.com

Матвеева Татьяна Валерьевна — tv_matveeva@mail.ru

Максимов Фёдор Евгеньевич — maksimov-fedor@yandex.ru

Кузнецов Владислав Юрьевич — v_kuzuya@mail.ru

Authigenesis of carbonates in the deposits of the gas-hydrate-bearing structure of the CHAOS (Sea of Okhotsk)*

E. A. Logvina¹, A. A. Krylov^{1,2,3}, T. V. Matveeva¹,

F. E. Maksimov², V. Yu. Kuznetsov^{2,4}

¹ Academician I. S. Gramberg All-Russia Scientific Research Institute for Geology and Mineral Resources of the Ocean,

1, Angliyskiy per., St Petersburg, 190121, Russian Federation

² St Petersburg State University,

7–9, Universitetskaya nab., St Petersburg, 199034, Russian Federation

³ Limnological Institute, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences,

3, Ulan-Batorskaya ul., Irkutsk, 664033, Russian Federation

⁴ Herzen State Pedagogical University of Russia,

48, nab. r. Moiki, St Petersburg, 191186, Russian Federation

For citation: Logvina, E. A., Krylov, A. A., Matveeva, T. V., Maksimov, F. E., Kuznetsov, V. Yu. (2022). Authigenesis of carbonates in the deposits of the gas-hydrate-bearing structure of the CHAOS (Sea of Okhotsk). *Vestnik of Saint Petersburg University. Earth Sciences*, 67 (1), 50–73.

<https://doi.org/10.21638/spbu07.2022.103> (In Russian)

The paper presents the results of studies of authigenic carbonates sampled in the near-surface sediments of the gas-hydrate-bearing CHAOS structure located on the western slope of the Deryugin Basin in the Sea of Okhotsk. Carbonates were at different stages of formation, the most common morphological forms of which were concretions. Microscopic studies have shown that the concretions are formed by pelitomorphous carbonate cementing the terrigenous clay-clastic matrix and organic detritus. According to X-ray phase analysis, the dominant mineral composing nodules is cryptocrystalline high-Mg calcite (14.2–16.9 mol % Mg). Based on the geochemical modeling the intervals of the sediments with favorable conditions for the formation of basic carbonate minerals (aragonite, calcite, and dolomite) were identified. Almost over the entire area of the structure, the formation of carbonates occurs at more than 1 m and up to 5 m sub-bottom depths. In the central part of the structure (station LV31–27GC) the formation of carbonates is also possible in the upper part of the sedimentary section — from 0 to 1.5 m. On the basis of balance calculations of the $\delta^{13}\text{C}$ isotopes content in nodules, the contribution of the main carbon sources involved in their formation was estimated. These sources turned out to be organic matter and microbial methane in a ratio of 67.5 : 32.5. It was found that the conversion of carbon dioxide into bicarbonate ion occurs under conditions of early diagenesis due to the interaction of the fluid with aluminosilicates. Calculations of the isotopic composition of pore waters (the main source of oxygen in carbonates) and paleotemperatures indicate crystallization of carbonates at low (close to 0 °C) temperatures. Based on $^{230}\text{Th}/\text{U}$ -dating of carbonates, the age of the studied unloading source was determined as

* This work was supported by the Russian Science Foundation (grant No. 19-17-00226 «Reconstruction of the mechanisms of the formation of problematic authigenic carbonates in diagenetic and catagenetic environments associated with the generation / oxidation of hydrocarbons».

~3.5 thousand years. It was found that the CHAOS structure is one of the “youngest” on the northeastern slope of the Sakhalin Island.

Keywords: authigenic carbonates, diagenesis, source of fluid discharge, gas hydrates, methane, organic matter, isotope analysis, dating, hydrochemical modeling

References

- Alperin, M. J., Reeburgh, W. S. and Whiticar, M. J. (1988). Carbon and hydrogen isotope fractionation from anaerobic methane oxidation. *Global Biogeochemical Cycles*, 2, 279–288.
- Astakhova, N. V. (2007) *Authigenic formations in the Late Cenozoic sediments of the marginal seas of East Asia*. Vladivostok: Dalnauka Publ. (In Russian)
- Astakhova, N. V., Lipkina, M. I. and Melnichenko, Yu. I. (1987). Hydrothermal barite mineralization in the Deryugin basin of the Sea of Okhotsk. *Dokl. USSR Academy of Sciences*, 295, 212–215. (In Russian)
- Astakhova, N. V., Narnov, G. L. and Yakusheva, I. N. (1990). Carbonate-barite mineralization in the Deryugin basin (Sea of Okhotsk). *Pacific Geology*, 3, 37–42. (In Russian)
- Baranov, B., Werner, R., Chichaev, A. Obzhirov, A., Salyuk, A. and Tararin, I. (2004). Bathymetry and Parasound investigations. *Cruise Report SO178-KOMEX. Mass exchange processes and balances in the Okhotsk Sea*, in Dullo, W.-Chr., Biebow, N. Georgeleit, K. (eds), GEOMAR Report. Kiel, 10–19.
- Blair, N. E. and Aller, R. C. (1995). Anaerobic methane oxidation on the Amazon shelf. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 59, 3707–3715.
- Blokhin, M. G., Ivin, V. V., Mikhailik, P. E. Mikhailik E. V., Ivanova Yu. M., Elovsky E. V., Zarubina N. V., Ivanov V. V. and Ostapenko D. S. (2018). Genesis of barites in the Deryugin basin (Sea of Okhotsk). *Bulletin of the Kamchatka Regional Association “Educational and Scientific Center”, Series: Earth Sciences*, 1, 51–59. (In Russian)
- Boetius, A., Ravensschlag, K., Schubert, C., Rickert, D., Widdel, F., Gieseke, A., Amann, R., Jørgensen, B. B., Witte, U. and Pfannkuche, O. (2000). A marine microbial consortium apparently mediating anaerobic oxidation of methane. *Nature*, 407, 623–626. <https://doi.org/10.1038/35036572>
- Deines P., Langmuir, D. and Harmon, R. S. (1974). Stable carbon isotope ratios and the existence of a gas phase in the evolution of carbonate ground waters. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 38, 1147–1164.
- Derkachev, A. N. and Nikolaeva, N. A. (2007). Features of authigenic mineralogenesis in sediments of the Sea of Okhotsk. *Far Eastern seas of Russia*. Book. 3, Ed. Akulicheva, V. A. and Kulnich, R. G. Moscow: Nauka Publ., 223–239. (In Russian)
- Derkachev, A. N., Bormann, G., Greinert, J. and Mozherovskij A. V. (2000). Authigenic carbonate and barite mineralization in sediments of the Deryugin Basin (Sea of Okhotsk). *Lithology and Mineral Resources*, 6, 568–585. (In Russian)
- Derkachev, A. N., Obzhirov, A. I., Borman, G., Grejnert J. and Zyuss E. (2002). *Authigenic mineral formation in areas where cold gas-fluid emanations occur at the bottom of the Sea of Okhotsk*. Conditions for the formation of bottom sediments and associated minerals. Vladivostok: Dalnauka Publ., 47–60. (In Russian)
- Derkachev, A. N., Nikolaeva, N. A., Mozherovskiy, A. V., Baranov, B. V., Barinov, N. N., Minami, H. and Hachikubo, A., Shoji, H. (2015). Manifestation of carbonate-barite mineralization around methane seeps in the sea of Okhotsk (the Western slope of the Kuril basin). *Oceanology*, 55 (3), 390–399. <https://doi.org/10.1134/S0001437015030029>
- Derkachev, A. N., Nikolaeva, N. A., Tsoy, I. B., Mozherovskiy A. V., Baranov B. V., Barinov N. N., Krylov A. A., Kuznetsov A. B., Minami H. and Hachikubo A. (2021). A long-lived center of gas-fluid emanations on the Kuril basin western slope (Sea of Okhotsk). *Lithology and Mineral Resources*, 56 (4), 309–332. <https://doi.org/10.1134/S0024490221040027>
- Ginsburg, G. D. and Soloviev, V. A. (1998). *Submarine gas hydrates*. St Petersburg: VNIIOkengeologiya Publ.
- Goldsmith, J. R. and Graf, D. L. (1958). Relation between lattice constants and composition of the Ca-Mg carbonates. *American mineralogist*, 43, 84–101.
- Greinert, J., Bohrmann, G. and Suess, E. (2001). Gas hydrate-associated carbonates and methane-venting at Hydrate Ridge: Classification, distribution, and origin of authigenic lithologies. *Natural Gas Hydrates: Occurrence, Distribution and Detection*. Eds C. K. Paull, W. P. Dillon. *Geophys. Monogr. Ser.* Washington: AGU, 124, 99–113. <https://doi.org/10.1029/GM124p0099>

- Greinert, J., Bollwerk, S. M., Derkachev, A., Bohrmann, G. and Suess, E. (2002). Massive barite deposits and carbonate mineralization in the Derugin Basin, Sea of Okhotsk: precipitation processes at cold seep sites. *Earth and Planetary Science Letters*, 203, 165–180. [https://doi.org/10.1016/S0012-821X\(02\)00830-0](https://doi.org/10.1016/S0012-821X(02)00830-0)
- Hathaway, J. C. and Degens, E. I. (1968). Methane-derived marine carbonates of Pleistocene age. *Science*, 165, 690–692.
- Hoefs, J. (2021). *Stable isotope geochemistry*. Springer-Verlag, 9th edition. <https://doi.org/10.1007/978-3-030-77692-3>
- Hoffman, P. F. and Lamothe, K. G. (2019). Seawater-buffered diagenesis, destruction of carbon isotope excursions, and the composition of DIC in Neoproterozoic oceans. *PNAS*, 116 (38), 18874–18879. <https://doi.org/10.1073/pnas.1909570116>
- Jiménez-López, C., Romanek, C. S. and Caballero, E. (2006). Carbon isotope fractionation in synthetic magnesian calcite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70, 1163–1171. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2005.11.005>
- Jin, Y. K. and Onboard Ship Scientific Party (2017). *ARA07C Cruise Report: 2016 Korea-Russia-Germany East Siberian Sea Research Program*, Korea Polar Research Institute, 108 p.
- Jin, Y. K., Gladyshev, V., Mazurenko, L. and Smirnov, B. (2006). Seismoacoustic profiling. Hydro-Carbon Hydrate Accumulations in the Okhotsk Sea (CHAOS-II Project). *Report of R/V "Akademik M. A. Lavrentyev" Cruise 36*, Vladivostok — St Petersburg, 17–25.
- Knittel, K. and Boetius, A. (2009). Anaerobic oxidation of methane: progress with an unknown process. *Annu. Rev. Microbiol.*, 63, 311–334. <https://doi.org/10.1146/annurev.micro.61.080706.093130>
- Kolesnik, O. N., Kolesnik, A. N. and Pokrovskii, B. G. (2014) A find of an authigenic methane-derived carbonate in the Chukchi sea. *Doklady Earth Sciences*, 458 (1), 1168–1170. <https://doi.org/10.1134/S1028334X1409030X>
- Krylov, A., Khlystov, O., Zemskaya, T., Minami, H., Hachikubo, A., Nunokawa, Yu., Kida, M., Shoji, H., Naudts, L., Poort, J. and Pogodaeva, T. V. (2008a) First discovery and formation process of authigenic siderite from gas hydrate-bearing mud volcanoes in fresh water: Lake Baikal, Eastern Siberia. *Geophys. Res. Lett.*, 35, L05405. <https://doi.org/10.1029/2007GL032917>
- Krylov, A., Mazurenko, L., Hachikubo, A., Minami, H., Logvina, E., Nikolaeva, N., Kida, M., Nunokawa, Y., Nishio, S., Obzhirov, A., Jin, Y., Poort, J. and Shoji, H. (2007). Sediments and authigenic carbonates related to gas-hydrates in the Sea of Okhotsk: first results from the CHAOS 2005 expedition. *Gas Hydrates for the Future Energy and Environment, Proc. of the 2nd Int. Workshop on Gas Hydrate Studies and Other Related Topics — for the Future Energy and Environment Considerations*, in Tsunemoto, H., Shoji, H. and Yamashita, S. (eds) Kitami Institute of Technology, 49–55.
- Krylov, A., Logvina, E., Hachikubo, A., Minami, H., Nunokawa, Yu., Shoji, H., Mazurenko, L., Matveeva, T., Obzhirov, A. and Jin, Y. K. (2008b). Authigenic carbonates related to gas seepage structures in the Sea of Okhotsk (NE offshore Sakhalin): results from the CHAOS project. *6th Int. Conf. on Gas Hydrates (ICGH 2008)*, <https://doi.org/10.14288/1.0041015>
- Krylov, A. A., Khlystov, O. M., Hachikubo, A., Minami, H., Zemskaya, T. I., Logvina, E. A., Lomakina, A. V. and Semenov, P. B. (2020). 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*, 4 (SI:7VBC), 928–930. <https://doi.org/10.31951/2658-3518-2020-A-4-928>
- Krylov, A. A. and Logvina, E. A. (2012). Mechanisms of formation of authigenic carbonates under conditions of subaquatic diagenesis. *Materials of the All-Russian lithological meeting dedicated to the 100th anniversary of the birth of L. B. Rukhina*. Vol. 2. St Petersburg, September 25–29, 59–60. (In Russian)
- Krylov, A. A., Logvina, E. A., Matveeva, T. V., Prasolov, E. M., Sapega, V. F., Demidova, A. L., Paramonova, M. S. and Chudakova, D. V. (2015). Ikait ($\text{CaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) in the bottom sediments of the Laptev Sea and the role of anaerobic oxidation of methane during its formation. *ZRMO*, 4, 61–75. (In Russian)
- Larsen, G. and Chilingar, J. Ed. (1971). *Diagenesis and Catagenesis of Sedimentary Formations*. Earth sciences. Vol. 36. Translated from English, ed. Vassoevich, N. B. Moscow: Mir Publ. 464. (In Russian)
- Lein, A. Yu. (2004). Authigenic carbonate formation in the ocean. *Lithology and Mineral Resources*, 39 (1), 1–30. <https://doi.org/10.1023/B:LIMI.0000010767.52720.8f>

- Lein, A. Yu., Gal'chenko, V. F., Pokrovsky, B. G., SHabaeva, I. Yu., Chertkova, L. V. and Miller, Yu. M. (1989). Marine carbonate nodules as a result of microbial oxidation of gas hydrate methane in the Sea of Okhotsk. *Geochemistry*, 10, 1396–1406. (In Russian)
- Logvina, E. A. (2009). *Authigenic carbonate formation in gas hydrate-forming seeps*. Dissertation for the degree of candidate of geological and mineralogical sciences., St Petersburg: FSUE "VNIIOkeangeologiya" Publ. (In Russian)
- Logvina, E. A., Prasolov, E. M., Arslanov, Kh. A., Matveeva, T. V., Chernov, S. B. and Maksimov, F. E. (2012). Correction of the measured radiocarbon age of carbonates from the discharge sites of hydrocarbon fluids. *Geochemistry Int.*, 50 (11), 958–963. <https://doi.org/10.1134/S0016702912110079>
- Maekawa, T. (2004). Experimental study on isotopic fractionation in water during gas hydrate formation. *Geochem. J.*, 38 (2), 129–138. <https://doi.org/10.2343/geochemj.38.129>
- Maksimov, F. E., Sharin, V. V., Kuznetsov, V. Yu. Okunev, A. S., Grigor'ev, V. A. and Petrov, A. Yu. (2016). Uranium-thorium dating of the high sea terraces of the Spitsbergen archipelago. *Vestnik of Saint Petersburg University. Ser. 7. 2*, 54–64. (In Russian)
- Marlow, J. J., Steele, J. A., Ziebis, W., Thurber, A., Levin, L. and Orphan, V. (2014). Carbonate-hosted methanotrophy represents an unrecognized methane sink in the deep sea. *Nature Communications*, 5 (10), 5094. <https://doi.org/10.1038/ncomms6094>
- Matveeva, T., Soloviev, V., Shoji, H. and Obzhairov, A. (eds). (2005). *Hydro-Carbon Hydrate Accumulations in the Okhotsk Sea (CHAOS Project Leg I and Leg II). Report of R/V "Akademik M. A. Lavrentyev" Cruise 31 and 32*. St Petersburg: VNIIOkeangeologia Publ.
- Mazurenko, L. L. and Soloviev, V. A. (2003). Worldwide distribution of deep-water fluid venting and potential occurrences of gas hydrate accumulations. *Geo-Marine Letters*, 23, 162–176. <https://doi.org/10.1007/s00367-003-0146-x>
- Mazurenko, L. L., Matveeva, T. V., Prasolov, E., Shoji, M. H., Obzhairov, A. I., Jin, Y. K., Poort, J., Logvina, E. A., Minami, H., Sakagami, H., Hachikubo, A., Salomatin, A. S., Salyuk, A. N. and Prilepskiy, E. B. (2009). Scientific Team Gas hydrate-forming fluids on the NE Sakhalin slope, Sea of Okhotsk, in D. Long, M. A. Lovell, J. G. Rees & C. A. Rochelle (eds) *Sediment-Hosted Gas Hydrates. New Insights on Natural and Synthetic Systems*. The Geological Society, London, Special Publication, 319, 51–72. <https://doi.org/10.1144/SP319.5>
- Obzhairov, A. I., Astakhov, A. S. and Astakhova, N. V. (2000). Genesis and conditions of formation of authigenic carbonates in the quarternary sedimentary cover in the region of the Sakhalin-Deryugin gas anomaly (sea of Okhotsk). *Oceanology*, 40 (2), 258–266.
- Parkhurst, D. L. and Appelo, C. A. J., (2013). Description of input and examples for PHREEQC version 3-A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations: U.S. Geological Survey Techniques and Methods, Book 6, Chap. A43, 497, available at: <http://pubs.usgs.gov/tm/06/a43/> (Accessed May 14, 2021).
- Peckmann, J., Thiel, V., Michaelis, W., Clari, P., Gaillard, C., Martire, L. and Reitner J. (1999). Cold seep deposits of Beauvoisin (Oxfordian southeastern France) and Marmorito (Miocene northern Italy): microbially induced authigenic carbonates. *Int. Journal Earth Sciences*, 88, 60–75. <https://doi.org/10.23689/idgeo-846>
- Peckmann, J., Birgel, D. and Kiel, S. (2009). Molecular fossils reveal fluid composition and flow intensity at a Cretaceous seep. *Geology*, 37, 847–850. <https://doi.org/10.1130/G25658A.1>
- Pletnev, S. P., Romanova, A., Yonghua, Wu., Annin, V., Utkin, I. V. and Vereshchagina O. (2019). Holocene methane emissions in the southwestern sea of Okhotsk: evidence from carbon isotopes in benthic foraminifera shells. *Doklady Earth Sciences*. 488 (1), 1081–1083. <https://doi.org/10.1134/S1028334X19090058>
- Prasolov, E. M., Lokhov, K. I., Logvina, E. A. Mazurenko, L. L., Solov'ev, V. A., Blinova, V. N. and Ivanov, M. K. (2006). The origin of carbonates in areas of modern underwater discharge of fluids according to isotope geochemistry (Black and Okhotsk seas, Gulf of Cadiz). *Regional Geology and Metallogeny*, St Petersburg: VSEGEI Publ., 28, 158–173. (In Russian)
- Schubert, C. J., Nürnberg, D., Scheele, N., Pauer, F. and Kriewas, M. (1997). ¹³C isotope depletion in ikaite crystal: evidence for methane release from the Siberian shelves? *Geo-Marine Letters*, 17, 169–174.
- Shoji, H., Jin, Y. K., Baranov, B., Nikolaeva, N. and Obzhairov, A. (eds.) *Operation Report of Sakhalin slope gas hydrate Project II* (2013). RV Akademik M. A. Lavrentyev Cruise 62. New Energy Resources Res. Center, Kitami Inst. of Tech., 111.

- Shoji, H., Soloviev, V., Matveeva, T., Mazurenko, L., Minami, H., Hachikubo, A., Sakagami, H., Hyakutake, K., Kaulio, V., Gladysch, V., Logvina, E., Obzhirov, A., Baranov, B., Khlystov, O., Biebow, N., Poort, J., Jin, Y. K. and Kim, Y. (2005). Hydrate-bearing structures in the Sea of Okhotsk. *Eos Trans. AGU*, 86 (2), 13–24. <https://doi.org/10.1029/2005EO020001>
- Soloviev, V. A., Ginsburg, G. D., Douglas, V. K., Krenston, R., Lorenson, T., Alekseev, I. A., Baranova, N. S., Ivanova, G. A., Kazazaev, V. P., Lobkov, V. A., Mashirov, YU. G., Natorhin, M. I., Obzhirov, A. I. and Titaev, B. F. (1994). Gas hydrates of the Sea of Okhotsk. *Domestic Geology*, 2, 10–17. (In Russian)
- Takeuchi, R., Machiyama, H. and Matsumoto, R. (2001). The formation process of the cold seep carbonates at the Kuroshima Knoll. *JAMSTEC J. Deep Sea Res.*, 19, 61–75.
- Tarutani, T., Clayton, R. N. and Mayeda, T. K. (1969). The effect of polymorphism and magnesium substitution on oxygen isotope fractionation between calcium carbonate and water. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 33, 987–996.
- Valentine, D. L. and Reeburgh, W. S. (2000). New perspectives on anaerobic methane oxidation. *Environ. Microbiol.*, 2 (5), 477–484. <https://doi.org/10.1046/j.1462-2920.2000.00135.x>
- Wallmann, K., Aloisi, G., Haeckel, M., Tishchenko, P., Pavlova, G., Greinert, J., Kutterolf and S., Eisenhauer, A. (2008). Silicate weathering in anoxic marine sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 72, 3067–3090. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2008.03.026>
- Whiticar M. J. (1999). Carbon and hydrogen isotope systematics of bacterial formation and oxidation of methane. *Chem. Geol.*, 161, 291–314.
- Yao, H., Panieri, G., Lehmann, M. F., Himmler, T. and Niemann, H. (2021). Biomarker and isotopic composition of seep carbonates record environmental conditions in two Arctic methane seeps. *Front Earth Sci.*, 8:570742. <https://doi.org/10.3389/feart.2020.570742>
- Yapaskurt, O. V. (2008). *Genetic mineralogy and stage analysis of sedimentary rock and ore formation processes*. Textbook. Benefit. Moscow: ESLAN Publ., 356. (In Russian)

Received: March 2, 2021
Accepted: December 6, 2021

Contact information:

Elizaveta A. Logvina — liza_logvina@mail.ru
Aleksey A. Krylov — akrylow@gmail.ru
Tatyana V. Matveeva — tv_matveeva@mail.ru
Fedor E. Maksimov — maksimov-fedor@yandex.ru
Vladislav Yu. Kuznetsov — v_kuzya@mail.ru