

УДК 552.144; 551.35

## АУТИГЕННЫЕ МИНЕРАЛЫ В ДОННЫХ ОСАДКАХ СИПОВЫХ ОБЛАСТЕЙ МОРЯ ЛАПТЕВЫХ

Рубан Алексей Сергеевич<sup>1</sup>,  
ruban@tpu.ru

Рудмин Максим Андреевич<sup>1</sup>,  
rudminma@tpu.ru

Гершелис Елена Владимировна<sup>1</sup>,  
elenapanova@tpu.ru

Леонов Андрей Андреевич<sup>1,2</sup>,  
laa91@tpu.ru

Мазуров Алексей Карпович<sup>1</sup>,  
akm@tpu.ru

Дударев Олег Викторович<sup>3</sup>,  
dudarev@poi.dvo.ru

Семилетов Игорь Петрович<sup>3,1</sup>,  
ipsemiletov@alaska.edu

<sup>1</sup> Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30.

<sup>2</sup> Институт сильноточной электроники СО РАН, Россия, 634055, г. Томск, пр. Академический, 2/3.

<sup>3</sup> Тихоокеанский океанологический институт им. В.И. Ильичева ДВО РАН, Россия, 690041, г. Владивосток, ул. Балтийская, 43.

*Метановые силы являются широко распространенным явлением, наблюдаемым на шельфах и континентальных склонах внутренних и окраинных морей по всему миру, в том числе и в море Лаптевых. Ключевыми биогеохимическими процессами, протекающими в донных осадках этих районов, являются анаэробное окисление метана в сочетании с бактериальной сульфатредукцией. Оба этих процесса контролируют образование специфической аутигенной минерализации.*

*Целью настоящей работы являлось изучение аутигенных минералов донных осадков с аномально высокими концентрациями метана, отобранных на двух сиповых участках в северо-восточной части моря Лаптевых, для определения признаков их идентификации в древних осадочных породах. Приведены результаты литологических и минералогических исследований донных осадков.*

*Было установлено, что основными аутигенными минералами в исследованных образцах донных осадков, отобранных с двух сиповых участков в северо-восточной части моря Лаптевых, являются магнезиальный кальцит, гипс и пирит. Разная специфика аутигенной минерализации, предположительно, указывает на различия в режимах миграции метан-содержащих флюидов на этих участках. Временное снижение интенсивности просачивания метана в пределах «восточного сипа» способствовало насыщению поровой воды ионами  $SO_4^{2-}$  и  $Ca^{2+}$  и, как следствие, осаждению гипса. Близкоповерхностное положение сульфат-метановой транзитной зоны в «западном сипе», обусловленное высокими потоками метана, благоприятствовало осаждению магнезиального кальцита в верхних горизонтах донных осадков. Присутствие пирита в осадках как восточного, так западного сиповых участков является свидетельством активности процесса бактериальной сульфат-редукции при анаэробном окислении метана.*

### Ключевые слова:

Диagenез, метановые силы, анаэробное окисление метана, кальцит, гипс, пирит, Арктика, море Лаптевых.

### Введение

Метановые силы являются широко распространенным явлением, которое наблюдается на шельфах и континентальных склонах внутренних и окраинных морей по всему миру [1–8], в том числе и в арктических морях [9–12]. Они представляют собой отдельные участки морского дна, в пределах которых химически неравновесные с морской водой флюиды, обогащенные метаном, просачиваясь через толщу отложений, высвобождаются на границе донные осадки – вода [13–15]. Одним из известных районов метановых сипов на территории Арктики является море Лаптевых [16, 17]. В море Лаптевых зоны массивированной разгрузки метана впервые были зарегистрированы в 2011 г. в мелководных частях (глубины около 70 м) к северо-западу от Новосибирских островов [18].

Активность просачивания флюидов носит переменный временной характер, что приводит к значи-

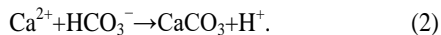
тельным изменениям физико-химических условий диагенеза [19–21], а также к вертикальному смещению биогеохимических зон [22, 23]. Ключевыми биогеохимическими процессами, протекающими в донных осадках сиповых областей, являются анаэробное окисление метана (АОМ) в сочетании с бактериальной сульфатредукцией (БСР) [14, 23, 24–26] (1).



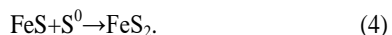
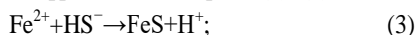
Филогенетический состав консорциума метанотрофных архей (ANME) и сульфат-редуцирующих бактерий (SRB) варьирует в зависимости от концентраций метана и сульфата, температуры, а также доступности кислорода [3]. Известно, что АОМ играет важную роль в глобальном цикле углерода, т. к. является одним из естественных механизмов, ограничивающих поступление метана в атмосферу [10].

Вследствие АОМ возникает избыток продуцируемого растворенного неорганического углерода, а так-

же увеличивается щёлочность поровой воды. Это способствует осаждению аутигенного карбоната, характеризующегося относительно легким изотопным составом [27–33] (2).



Благодаря АОМ сульфат, содержащийся в поровой воде, восстанавливается до сероводорода [24]. Этот процесс приводит к тому, что в сульфат-метановой транзитной зоне, происходит осаждение сульфидов железа, в частности фрамбоидов пирита (3), (4) [30, 34].

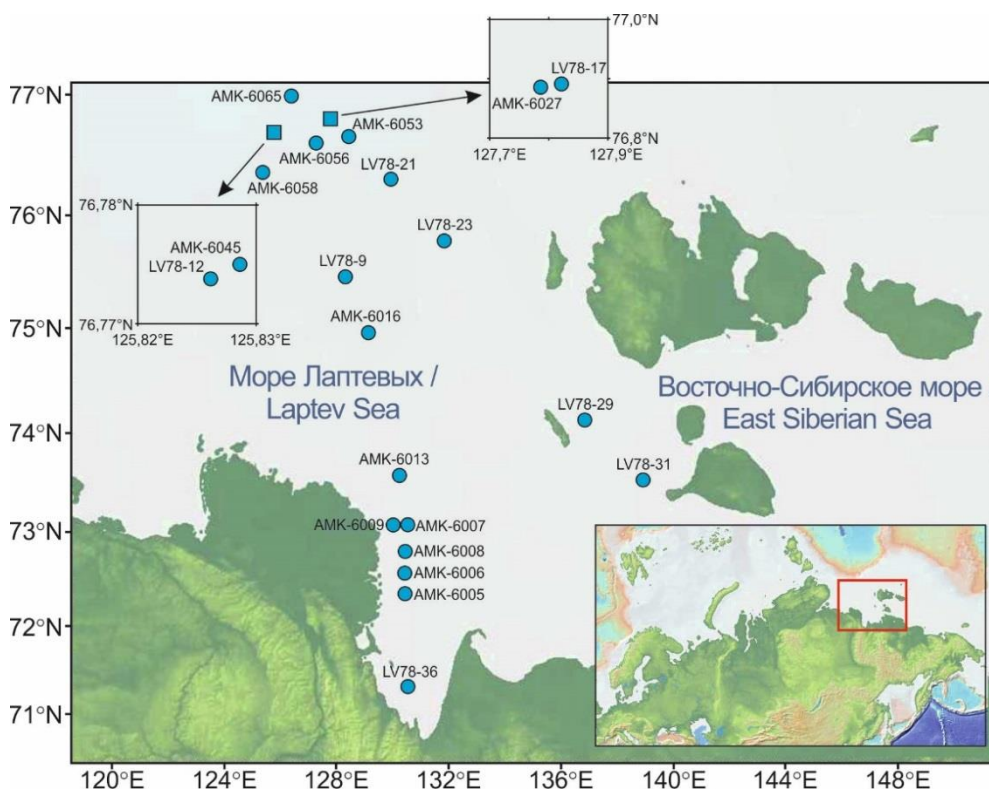


Помимо карбонатных и сульфидных минералов в зонах просачивания метана также часто встречается сульфаты (барит, гипс, бассанит). В условиях холодного просачивания метана формирование аутигенных минералов происходит в различных физико-химических условиях, и известно лишь несколько случаев, когда данные минеральные формы встречаются вместе [2].

Понимание специфических дигенетических режимов областей морских метановых дегазаций, влияющих на ассоциацию и состав аутигенных минералов, послужит основой для выработки критериев реконструкции подобных геологических процессов в древних осадочных бассейнах. Целью настоящей работы являлось изучение аутигенной минерализации донных осадков с аномально высокими концентрациями метана, отобранных на двух сиповых участках в северо-восточной части моря Лаптевых, для определения признаков их идентификации в древних осадочных породах.

#### Фактический материал и методы исследований

В работе представлены результаты литологических и минералогических исследований донных осадков. Фактическим материалом для данного исследования послужили пробы осадков (21 шт.) с горизонта 2–5 см, отобранные с помощью коробчатых боксвореров во время экспедиции в море Лаптевых на НИС «Академик М.А. Лаврентьев» (2016 г., 78 рейс) и «Академик Мстислав Келдыш» (2018 г., 73 рейс; рис. 1).



**Рис. 1.** Карта расположения станций отбора проб донных осадков в море Лаптевых  
**Fig. 1.** Map of location of the stations for sampling bottom sediments in the Laptev Sea

Минералогические исследования выполнялись с использованием метода рентгенодифракционного анализа в сочетании со сканирующей электронной микроскопией. Общий минералогический состав донных осадков определялся с помощью рентгеновского дифрактометра Bruker D2 Phaser с Cu-анодом при напряжении рентгеновской трубки 30 кВ и силе тока 10 мА. Предварительно высушенные пробы истирались в кольцевой мельнице (ROCKLABS Standard

Ring Mill) в течение 2 минут при частоте вращения 700 об/мин. Углы съемки 2-тета при валовом анализе состава пробы составляли от 5 до 70°, вращение 20 об./мин, выдержка 2 секунды в точке, шаг 0,02°. Сканирующая электронная микроскопия проводилась с использованием сканирующего электронного микроскопа TESCAN VEGA 3 SBU, оснащенного детектором для рентгенофлуоресцентного энергодисперсионного анализа (ЭДС) OXFORD X-Max 50. Подго-

товленные образцы (полированные шашки-брикеты и насыпанные тонким слоем на двухсторонний электропроводящий углеродный скотч пробы донных осадков) напылялись углеродом (15 нм) и исследовались при ускоряющем напряжении 20 кВ и интенсивности тока зонда в пределах 5...15 нА.

Для определения гранулометрических характеристик донных осадков использовался лазерный анализатор размеров частиц SALD-7101 (Shimadzu). При проведении анализа навеска исследуемой пробы помещалась в ванну смесителя с дистиллированной водой и диспергировалась при помощи ультразвуковой установки (40 Вт, 40 кГц). Измерения были выполнены в проточной ячейке.

### Результаты

#### Литотипы донных осадков

По результатам гранулометрического анализа донных осадков в их литологическом составе было выделено три размерные фракции – песчаная (0,3–0,063 мм), алевритовая (0,063–0,002 мм) и пелитовая (<0,002). Согласно трехкомпонентной классификации [35] в зависимости от процентного содержания фракций основным литотипом исследуемых осадков является алеврит (таблица). Единственным исключением служит образец алевритового песка, отобранный на станции LV78-31, которая расположена напротив западной оконечности о. Большой Ляховский – м. Кигилях (рис. 1). Батиметрическая отметка на этой станции составляет 16 м. Это указывает на отсутствие четко выраженной зависимости между литологическими типами осадков и глубиной моря, т. к. на станциях АМК-6005 и LV78-36 с подобными глубинами встречаются алевриты, песчаная фракция в которых редуцирована до 0 %. Присутствие песка на станции LV78-31 может являться следствием локального воздействия придонных течений, размывающих донные осадки [36].

Пелитовые осадки (содержание фракции <0,002 мм более 70 %) среди исследуемых образцов отсутствуют. Максимальное содержание пелитовой фракции отмечено в образце, отобранном на станции АМК-6056, и составляет 34,9 %. Следует отметить, что несмотря на относительно большие глубины – 251 м, содержание пелитовой фракции в образце АМК-6065 лимитировано и составляет 9,6 %. Донные осадки, отобранные в пределах сиповых участков (ст. АМК-6027, АМК-6045, LV78-17 и LV78-12), представлены плотным алевритом черного цвета с отчетливо выраженным запахом сероводорода (H<sub>2</sub>S). Для станций АМК-6045 и LV78-12 характерно отсутствие окисленного слоя.

#### Общий минеральный состав

Минеральный состав исследуемых образцов представлен преимущественно кварцем, полевыми шпатами (включая плагиоклаз и КПШ) и глинистыми минералами (иллит+хлорит+монтмориллонит) (рис. 2). В подчинённом количестве присутствуют амфиболы, содержание которых в среднем не превышает 3 % (за

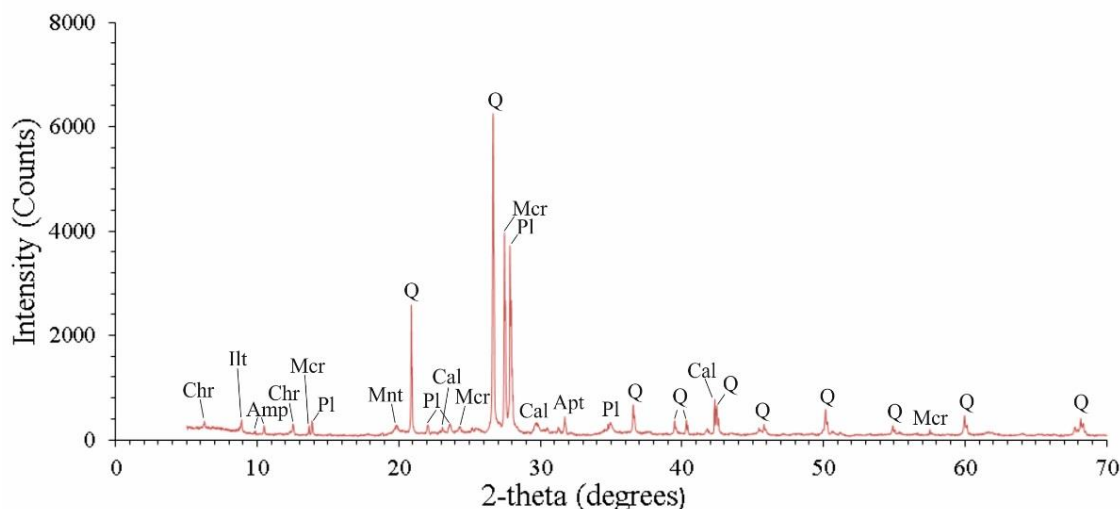
исключением образца LV78-23, где их концентрация увеличивается до 4,5 %). Суммарное содержание кварца и полевых шпатов варьирует в диапазоне 50,6...90,1 %, среднее – 74,2 %. Разброс значений кварц-полевошпатового отношения (Qz/Fsp=0,6–2,5) отражает переменное доминирование кварца и полевых шпатов и может указывать на наличие нескольких источников терригенного материала.

**Таблица.** Гранулометрический состав донных осадков (горизонт 2–5 см) восточной части моря Лаптевых

**Table.** Granulometric composition of bottom sediments (depth 2–5 cm) from the eastern part of the Laptev Sea

Станция Station	Глубина, м Depth, m	Песок Sand	Алеврит Silt	Пелит Clay	Литологический тип Lithological type
АМК-6005	14,5	0,1	90,9	9,0	Алеврит/Silt
АМК-6006	18,5	0,0	88,8	11,2	
АМК-6007	24,3	0,1	86,9	13,0	
АМК-6008	22,0	0,0	89,1	10,9	
АМК-6009	24,0	0,0	87,6	12,4	
АМК-6013	23,5	0,0	81,0	19,0	
АМК-6016	40,0	0,2	88,6	11,2	
АМК-6027	64,0	0,1	89,1	10,8	
АМК-6045	72,0	0,0	86,7	13,3	
АМК-6053	65,0	0,0	79,4	20,6	
АМК-6056	62,0	0,0	65,1	34,9	Алеврит пелитовый Clayed silt
АМК-6058	52,0	0,0	83,2	16,8	Алеврит/Silt
АМК-6065	251,0	21,1	69,3	9,6	Алеврит песчаный Sandy silt
LV78-9	44,0	0,0	87,3	12,7	Алеврит/Silt
LV78-12	72,0	0,0	88,6	11,4	
LV78-17	64,0	0,4	80,6	19,0	
LV78-21	56,0	5,3	82,1	12,6	
LV78-23	22,0	0,0	83,4	16,6	
LV78-29	20,0	33,7	58,4	7,9	Алеврит песчаный Sandy silt
LV78-31	16,0	55,3	44,7	0,0	Песок алевоитовый Silty sand
LV78-36	16,0	0,0	88,9	11,1	Алеврит/Silt

Среди глинистых минералов во всех исследуемых образцах преобладает иллит. Его содержание варьирует от 2,6 до 33,8 %. В целом содержание глинистых минералов изменяется в пределах 5,2–47,9 %: максимальное отмечается в образце АМК-6006, отобранном вблизи дельты р. Лены напротив Трофимовской протоки, минимальное – в образце со станции LV78-23, расположенной в центральной части исследуемого района к западу от о. Бельковский (рис. 1). В образце АМК-6065, отобранном в самой северной и глубоководной части района, содержание глинистых минералов составляет 14,7 %. Как видно из рис. 1 и таблицы, батиметрические отметки на станциях и удаленность последних от береговой линии, в данном случае, не являются главными факторами, контролирующими содержание глинистых минералов. Литологический состав осадков, а именно процентное содержание пелитовой фракции, также не коррелирует с суммарным содержанием глинистых минералов (R<sup>2</sup>=0,24).



**Рис. 2.** Рентгенограмма донных осадков моря Лаптевых (образец АМК-6045): Q – кварц, Pl – плагиоклаз, Mcr – микроклин, Apt – амфиболы, Chr – хлорит, Ilt – иллит, Mnt – монтмориллонит, Cal – Mg-кальцит, Apt – апатит

**Fig. 2.** XRD pattern of the Laptev Sea bottom sediments (sample AMK-6045): Q – quartz, Pl – plagioclase, Mcr – microcline, Amp – amphiboles, Chr – chlorite, Ilt – иллит, Mnt – montmorillonite, Cal – Mg-calcite, Apt – apatite

#### Аутигенные минералы донных осадков сиповых участков

Было установлено, что в донных осадках, отобранных на участках разгрузки метансодержащих флюидов с поверхности дна в восточной части моря Лаптевых, развиты аутигенные пирит-кальцитовая и пирит-гипсовая минерализации.

Аутигенные карбонатные образования обнаружены в двух образцах, отобранных на станциях LV78-12 и АМК-6045 («западный сип»). Донные осадки на этом участке представлены очень плотным алевритом черного цвета с примесью пелитовых частиц (13,28 %). Цвет карбонатных образований от светло-серого до желто-коричневого, текстура плотная, биотурбированная, крепкоцементированная, структура разноразмерная. По морфологии эти образования представлены стяжениями изометричной формы с

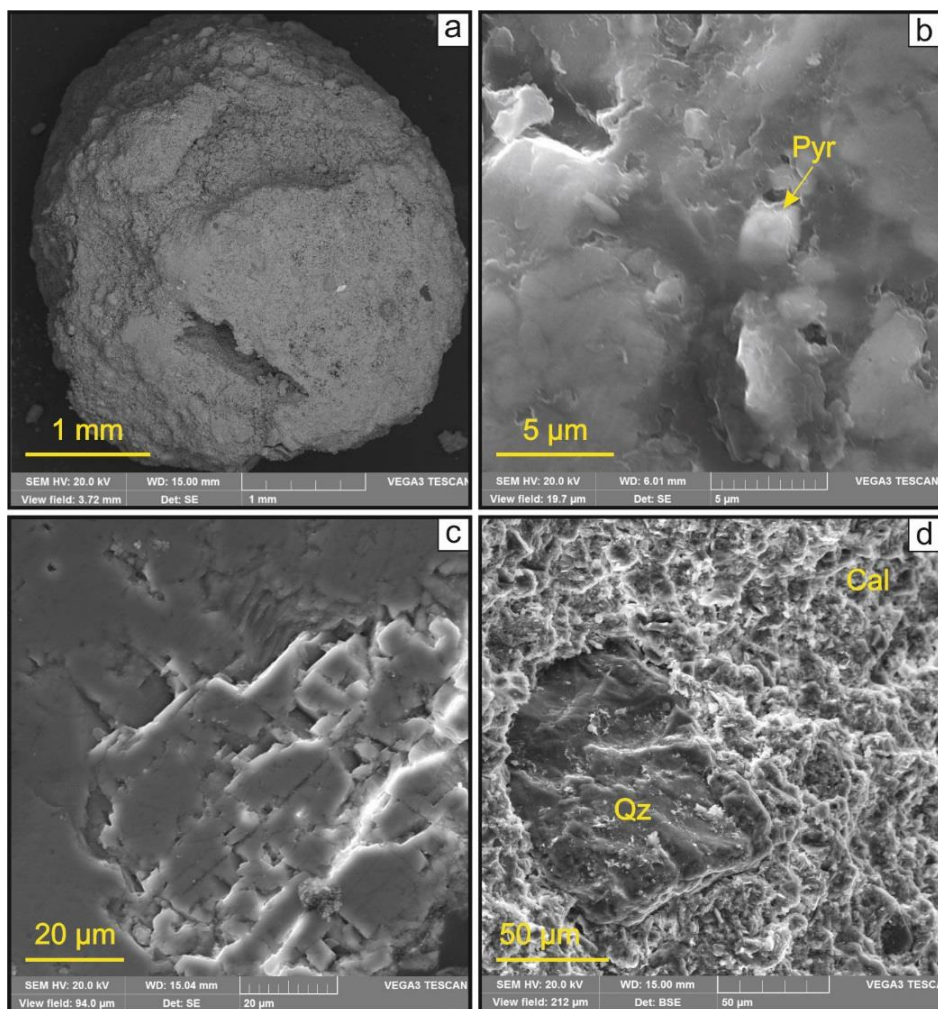
размерами в поперечнике до 2 см (рис. 3), а также конкрециями диаметром 2–3 мм (рис. 4, а).

В стяжениях отмечаются пустоты в виде каверн диаметром до 4 мм и полых каналов диаметром 1–2 мм. Происхождение подобных поровых пространств может быть связано с жизнедеятельностью трубчатых червей, вокруг которых осажается карбонатный материал [5, 37, 38]. Во внутреннем строении карбонатных стяжений отмечаются полуокатанные обломки терригенного материала – кварца и полевых шпатов, размеры которых в среднем составляют 0,1 мм (рис. 4, d). Рентгенодифракционным анализом и сканирующей электронной микроскопией было установлено, что по составу данные карбонаты являются магниальным кальцитом (Mg-кальцит; рис. 2). Содержание магния в них варьирует в пределах 2–10 %.



**Рис. 3.** Карбонатные стяжения из донных осадков станции АМК-6045

**Fig. 3.** Carbonate nodules from bottom sediments of AMK-6045 station



**Рис. 4.** СЭМ-фотографии, иллюстрирующие морфологию и внутреннюю структуру аутигенных карбонатных стяжений: а) конкреция Mg-кальцита (образец АМК-6045); б) идиоморфный пирит в Mg-кальцитовом цементе (образец LV78-12); в) микрокристаллическая структура Mg-кальцита (образец LV78-12); д) обломки кварца в Mg-кальцитовом цементе (образец АМК-6045). Q – кварц, Cal – Mg-кальцит, Pyr – пирит

**Fig. 4.** SEM-photographs showing morphology and internal structure of authigenic carbonates: a) nodule of Mg-calcite (sample AMK-6045); b) euhedral pyrite in Mg-calcite matrix (sample LV78-12); c) microcrystalline structure of Mg-calcite (sample LV78-12); d) quartz fragments in Mg-calcite matrix (sample AMK-6045). Q – quartz, Cal – Mg-calcite, Pyr – pyrite

Гипс присутствует в образцах LV78-17 и АМК-6027 («восточный шип»), представленных алевритом черного цвета. Большинство гипсовых агрегатов имеют форму идиоморфных ромбовидных (рис. 5, с) и удлиненных призматических кристаллов (рис. 5, а, б) с четко развитыми гранями. Различия в морфологии кристаллов могут быть связаны со скоростью роста либо с изменением химического состава поровой воды [39–41]. Отсутствие на гранях кристаллов следов механического воздействия указывает на аутигенное происхождение гипса [42]. Размер кристаллов независимо от их формы изменяется в диапазоне от 0,05 до 0,15 мм. По данным рентгеннодифракционного анализа установлено, что гипс является основной минеральной сульфатной формой в образцах LV78-17 и АМК-6027, его суммарное содержание составляет около 1 %.

Аутигенный пирит, обнаруженный, в образцах LV78-12 и АМК-6045, находится в парагенезисе с кальцитом (рис. 5, б) и является основной формой

дисульфида железа в карбонатных стяжениях. В морфологическом отношении пирит представлен отдельными кристаллами кубической, реже октаэдрической, форм, вросшими в зерна Mg-кальцита. Размер кристаллов пирита изменяется в пределах 2–10 мкм. В образце LV78-12 наблюдаются единичные фрамбониды пирита, сорбированные на поверхности глинистых минералов. Их размеры не превышают 5 мкм. Аутигенный пирит в образцах LV78-17 и АМК-6027 присутствует в виде фрамбонидов, а также рассеянных единичных кристаллов кубической формы. Размер фрамбонидов варьирует в диапазоне от 2 до 121 мкм, в среднем составляя 10 мкм, а размер слагающих их микрокристаллов от 0,2 до 5 мкм. Микрокристаллы имеют как сфероидальную, так и кубическую и октаэдрическую формы. Кристаллизуется пирит главным образом на поверхностях глинистых агрегатов, обломков кварца и полевых шпатов (рис. 6), иногда заполняет трещины в последних.

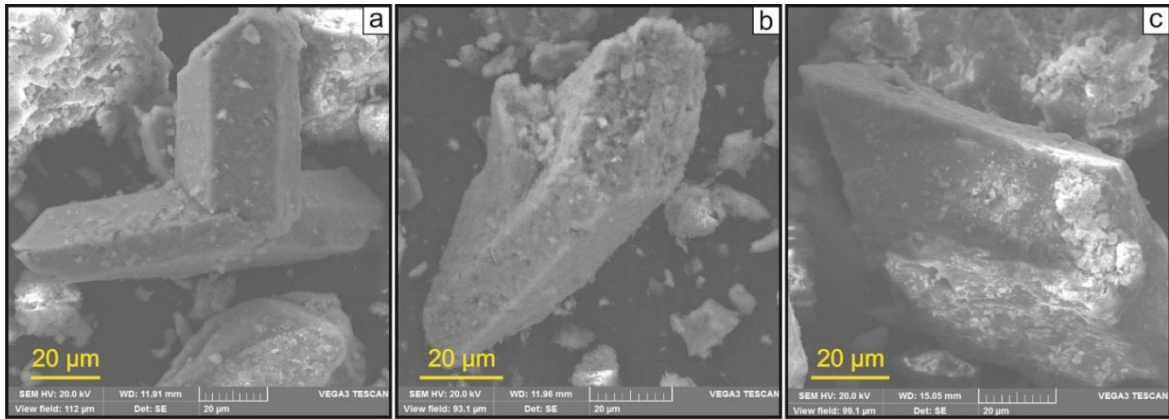


Рис. 5. СЭМ-фотографии разновидностей кристаллов аутигенного гипса (образец АМК-6027): а, б) сросшиеся призматические кристаллы гипса; в) ромбические кристаллы гипса

Fig. 5. SEM-photographs of authigenic gypsum crystals varieties (sample AMK-6027): a, b) intergrowths prismatic gypsum crystals; c) rhombic gypsum crystals

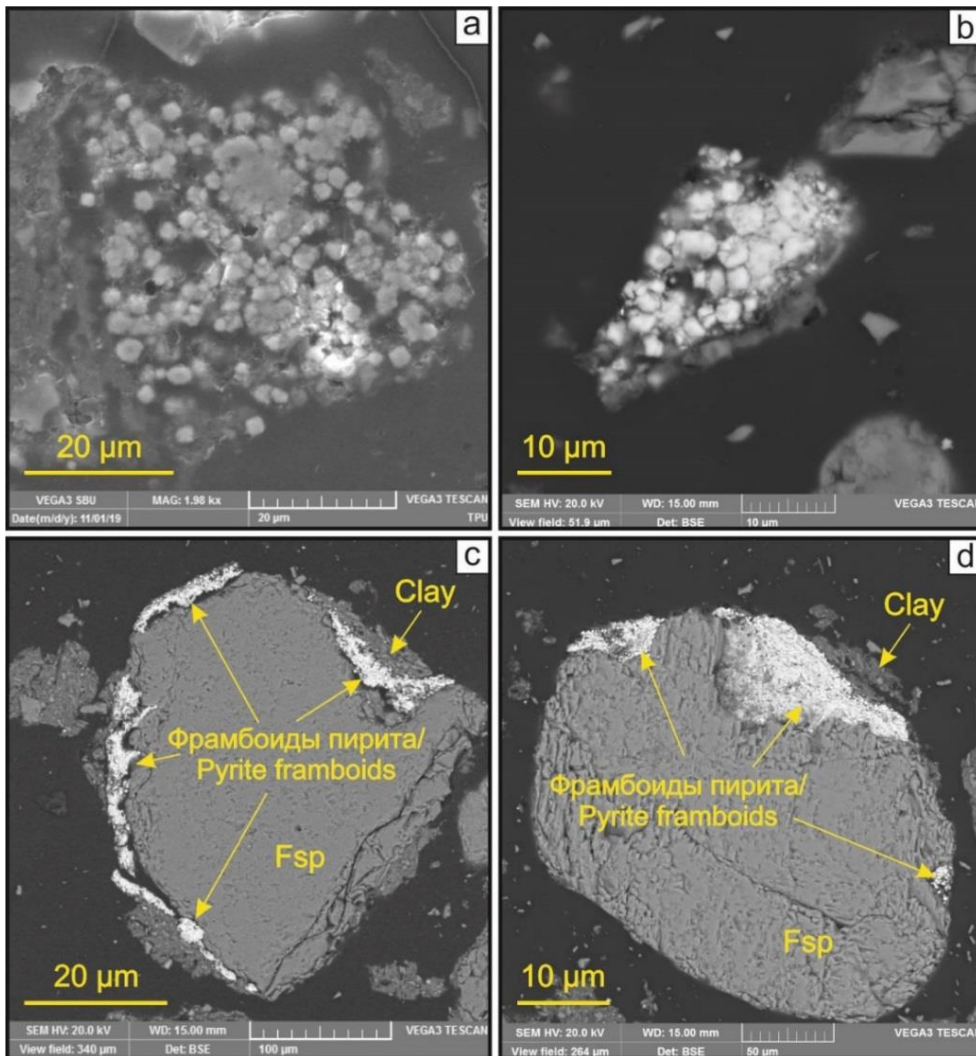


Рис. 6. СЭМ-фотографии аутигенного пирита: а, в) фрамбонды пирита, сорбированные органическим веществом, покрывающим обломок полевых шпатов (образец LV78-17); б) фрамбонды пирита на поверхности кварца (образец АМК-6027); д) фрамбонды пирита на поверхности полевого шпата (образец LV78-17). Clay – глинистые минералы; Fsp – полевые шпаты

Fig. 6. SEM photographs of authigenic pyrite: a, c) pyrite framboids sorbed by an organic substance covering a fragment of feldspars (sample LV78-17); b) pyrite framboids of pyrite on the surface of quartz (sample AMK-6027); d) pyrite framboids on the surface of feldspar (sample LV78-17). Clay – clay minerals; Fsp – feldspar

### Обсуждение результатов

#### Образование аутигенного Mg-кальцита

Отличительной особенностью современных донных осадков арктических морей, относительно осадков морей гумидных и аридных зон, является практически полное отсутствие в их составе карбонатных минералов. Причиной этого является повышенная растворимость  $\text{CO}_2$ , объясняемая низкими температурами водной толщи [9].

Среди исследованных образцов аутигенный карбонат, представленный Mg-кальцитом, был обнаружен только в пробах LV78-12 и АМК-6045. Связанный с кальцитом пирит свидетельствует об активности процесса бактериальной сульфат-редукции (БСР) во время осаждения карбонатов в бескислородной среде [37, 43, 44]. Его формирование, предположительно, происходило при взаимодействии сероводорода, продуцируемого в процессе БСР, с ионами железа, источником которых служат детритовые (привнесенные) минералы [45]. В результате этой реакции образовывались метастабильные моносульфиды железа (макинавит, грейгит), которые в последующем перекристаллизовывались в пирит [45].

Приуроченность карбонатных и сульфидных аутигенных минеральных форм к горизонту осадков 2–5 см свидетельствует о близповерхностном положении сульфат-метановой транзитной зоны [46, 47], на что также указывает отсутствие окисленного слоя в совокупности с запахом сероводорода в осадках этих станций [30]. При высоких флюидных потоках АОМ часто протекает в верхних горизонтах или даже непосредственно на границе донных осадков и воды [1, 28, 48]. В таком случае поровые воды должны характеризоваться высокими концентрациями сульфат-ионов, что способствовала бы осаждению арагонита [37, 49]. Однако в исследованных образцах единственной формой карбоната кальция, как и в целом карбонатов, является Mg-кальцит. В данном случае осаждение Mg-кальцита происходило в восстановительной обстановке в условиях дефицита сульфат-ионов в поровой воде при участии растворенного сульфида, как это было показано на примере карбонатов других районов [3].

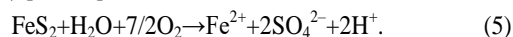
Наличие аутигенной минеральной ассоциации в виде магнезиального кальцита с тонкими включениями пирита в древних терригенных осадках может свидетельствовать о функционировании консорциума метанотрофных архей и сульфатредуцирующих бактерий, как следствие процесса холодных метановых просачиваний, в том числе в условиях арктических морей. Эту минеральную специфику можно использовать для поиска подобных геологических процессов в других осадочных бассейнах как предпосылку для обнаружения в нижележащих осадочных толщах газовой-конденсатных месторождений или залежей метановых гидратов [50–52].

#### Образование аутигенного гипса

Морская вода в целом характеризуется значительно низким уровнем насыщения растворенным суль-

фатом кальция [7]. Как правило, насыщение последним происходит при испарении морской воды до 30 % от своего первоначального объема либо при увеличении концентрации ионов  $\text{SO}_4^{2-}$  и/или  $\text{Ca}^{2+}$  в поровой воде [53]. Ввиду низких температур водной толщи в морях Северного ледовитого океана [54–56], гипс, являясь классическим эвапоритовым минералом, может формироваться только вследствие насыщения поровой воды ионами  $\text{SO}_4^{2-}$  и/или  $\text{Ca}^{2+}$  [57].

Временное изменение режима миграции метаносодержащих флюидов, выраженное в снижении интенсивности просачивания, могло способствовать перемещению сульфат-метановой транзитной зоны вниз по разрезу [58]. Уменьшение активности процесса бактериальной сульфатредукции повлекло за собой насыщение поровой воды сульфат-ионом. Помимо этого, нисходящая диффузия морской воды привела к смене восстановительных условий окислительными. Кислородная обстановка благоприятствовала окислению сульфидных минералов, сформировавшихся ранее в условиях близповерхностного положения сульфат-метановой транзитной зоны, что в свою очередь служило дополнительным источником  $\text{SO}_4^{2-}$  (5) [22, 57].



Таким образом, наиболее вероятным источником сульфат-ионов в поровой воде донных осадков исследуемого района, помимо морской воды, служило окисление ранее образованных сульфидных минералов, в данном случае аутигенного пирита. Согласно [59, 60] диспропорционирование промежуточных продуктов окисления сульфидов могло также вносить существенный вклад в концентрацию  $\text{SO}_4^{2-}$ .

Окисление сульфидных минералов, независимо от контролирующих этот процесс факторов, сопровождается повышением кислотности поровой воды, что в данном случае могло способствовать растворению карбонатных минералов и высвобождению ионов  $\text{Ca}^{2+}$  [61, 62].



Стоит отметить, что в образцах LV78-17 и АМК-6027 не было обнаружено карбонатных образований. Данный факт, вероятно, объясняется их полным растворением [4], что привело и к насыщению порового раствора ионами  $\text{Ca}^{2+}$ , и, как следствие, к осаждению аутигенного гипса (6).

### Заключение

Проведенные исследования минералогического и литологического составов современных донных осадков сиповых областей моря Лаптевых позволили сделать следующие основные выводы:

1. Mg-кальцит, гипс и пирит являются основными аутигенными минералами в исследованных образцах донных осадков, отобранных с двух сиповых участков в северо-восточной части моря Лаптевых. Для осадков «восточного сипа» характерна пирит-гипсовая минерализация, в то время как для осадков «западного сипа» – пирит-кальцитовая.

2. Разная специфика аутигенной минерализации, предположительно, указывает на различия в режимах миграции метан-содержащих флюидов на этих участках. Временное снижение интенсивности просачивания метана в пределах «восточного сипа» привело к смене восстановительных условий окислительными, в которых за счет нисходящей диффузии морской воды и окисления сульфидов происходило насыщение поровой воды ионами  $\text{SO}_4^{2-}$  и  $\text{Ca}^{2+}$  и, как следствие, осаждению гипса. Напротив, близповерхностное положение сульфат-метановой транзитной зоны в «западном сипе», обусловленное высокими потоками обогащенных метаном флюидов, благоприятствовало осаждению Mg-кальцита в верхних горизонтах донных осадков. Формирование карбонатов, вероятно, происходило в условиях дефицита сульфат-ионов в поровой воде при участии растворенного сульфида.
3. Присутствие пирита в осадках как восточного, так западного сиповых участков является свидетельством активности процесса бактериальной сульфат-редукции при анаэробном окислении метана. Продуктируемый при этом сероводород, взаимо-

действуя с содержащимися в поровой воде ионами железа, способствовал осаждению моносульфидов железа, которые затем перекристаллизовались в пирит.

4. Наличие аутигенной минеральной ассоциации в виде магнезиального кальцита с тонкими включениями пирита является косвенным признаком условий холодных метановых просачиваний. Подобная минеральная специфика может быть использована как предпосылка для обнаружения газоконденсатных месторождений или залежей газовых гидратов метана в нижележащих осадочных толщах.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (аналитические исследования проведены в рамках реализации проекта № 19-77-00016). Фактический материал для проведения исследований был получен в ходе экспедиций на НИС «Академик М.А. Лаврентьев» (рейс 78, 2016 г.) и НИС «Академик Мстислав Келдыш» (рейс 73, 2018 г.), организованных при поддержке Правительства Российской Федерации (грант № 14.Z.50.31.0012) и Российского научного фонда (грант № 15-17-20032).*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gas seeps at the edge of the gas hydrate stability zone on Brazil's continental margin / M. Ketzer, D. Praeg, M.A.G. Pivel, A.H. Augustin, L.F. Rodrigues, A.R. Viana, J.A. Cupertino // *Geosciences*. – 2019. – V. 9. – P. 193.
2. Authigenic minerals from the Paola Ridge (southern Tyrrhenian Sea): evidences of episodic methane seepage / F. Franchi, M. Rovere, F. Gamberi, H. Rashed, O. Vaselli, F. Tassi // *Marine and Petroleum Geology*. – 2017. – V. 86. – P. 228–247.
3. Formation of seep carbonates along the Makran convergent margin, northern Arabian Sea and a molecular and isotopic approach to constrain the carbon isotopic composition of parent methane / T. Himmler, D. Birgel, G. Bayon, T. Pape, L. Ge, G. Bohrmann, J. Peckmann // *Chemical Geology*. – 2015. – V. 415. – P. 102–117.
4. Formation mechanism of authigenic gypsum in marine methane hydrate settings: Evidence from the northern South China Sea / Q. Lin, J. Wang, T. J. Algeo, P. Su, G. Hug // *Deep-Sea Research I*. – 2016. – V. 115. – P. 210–220.
5. Mansour A.S., Sassen R. Mineralogical and stable isotopic characterization of authigenic carbonate from a hydrocarbon seep site, Gulf of Mexico slope: Possible relation to crude oil degradation // *Marine Geology*. – 2011. – V. 281. – P. 59–69.
6. Methane-derived carbonates and authigenic pyrite from the northwestern Black Sea / J. Peckmann, A. Reimer, U. Luth, C. Luth, B.T. Hansen, C. Heinicke, J. Hoefs, J. Reitner // *Marine Geology*. – 2001. – V. 177. – P. 129–150.
7. Pierre C. Origin of the authigenic gypsum and pyrite from active methane seeps of the southwest African Margin // *Chemical Geology*. – 2017. – V. 449. – P. 158–164.
8. Formation of authigenic carbonates at a methane seep site in the middle Okinawa Trough, East China Sea / M. Wang, Q. Li, F. Cai, J. Liang, G. Yan, Z. Wang, Y. Sun, D. Luo, G. Dong, Y. Cao // *Journal of Asian Earth Sciences*. – 2019. – V. 185. – 104028.
9. Аутигенный Mg-кальцит на метановом полигоне в море Лаптевых / М.Д. Кравчишина, А.Ю. Леин, А.С. Саввичев, Л.Е. Рейхард, О.М. Дара, М.В. Флинт // *Океанология*. – 2017. – Т. 57. – № 1. – С. 194–213.
10. 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 / А.А. Крылов, Е.А. Логвина, Т.В. Матвеева, Э.М. Правослов, В.Ф. Сапега, А.Л. Демидова, М.С. Радченко // *Записки Российского минералогического общества*. – 2015. – Т. 144. – № 4. – С. 61–75.
11. The origin of methane in the East Siberian Arctic Shelf unraveled with triple isotope analysis / C.J. Sapart, N. Shakhova,

- I. Semiletov, J. Jansen, S. Szidat, D. Kosmach, O. Dudarev, C. Van Der Veen, M. Egger, V. Sergienko, A. Salyuk, V. Tumskoy, J. Tison, T. Röckmann // *Biogeosciences*. – 2017. – V. 14. – Iss. 9. – P. 2283–2292.
12. Evidence of atmospheric response to methane emissions from the east Siberian arctic shelf / N. Pankratova, A. Skorokhod, I. Belikov, N. Elansky, V. Rakitin, Y. Shtabkin, E. Berezina // *Geography, Environment, Sustainability*. – 2018. – V. 11. – Iss. 1. – P. 85–92.
13. Barnes R.O., Goldberg E.D. Methane production and consumption in anoxic marine sediments // *Geology*. – 1976. – V. 4. – Iss. 5. – P. 1977–1984.
14. Field and laboratory studies of methane oxidation in an anoxic marine sediment: evidence for a methanogen–sulfate reducer consortium / T.M. Hoehler, M.J. Alperin, D.B. Albert, C.S. Martens // *Global Biogeochemical Cycles*. – 1994. – V. 8. – P. 451–463.
15. Authigenic carbonate formation at hydrocarbon seeps in continental margin sediments: A comparative study / T.H. Naehr, P. Eichhubl, V.J. Orphan, M. Hovland, C.K. Paull, W. Ussler III, T.D. Lorenson, H.G. Greeneg // *Deep-Sea Research II*. – 2007. – V. 54. – P. 1268–1291.
16. Extensive methane venting to the atmosphere from sediments of the East Siberian Arctic Shelf / N. Shakhova, I. Semiletov, A. Salyuk, V. Yusupov, D. Kosmach, Ö. Gustafsson // *Science*. – 2010. – V. 327. – P. 1246–1249.
17. Ebullition and storm-induced methane release from the East Siberian Arctic Shelf / N.E. Shakhova, I.P. Semiletov, I. Leifer, V. Sergienko, A. Salyuk, D. Kosmach, D. Chernykh, C. Stubb, D. Nicolsky, V. Tumskoy, Ö. Gustafsson // *Nature Geoscience*. – 2014. – № 7. – P. 64–70.
18. Деграция подводной мерзлоты и разрушение гидратов шельфа морей Восточной Арктики как возможная причина «метановой катастрофы»: некоторые результаты комплексных исследований 2011 года / В.И. Сергиенко, Л.И. Лобковский, И.П. Семилетов, О.В. Дударев, Н.Н. Дмитриевский, Н.Е. Шахова, Н.Н. Романовский, Д.А. Космач, Д.Н. Никольский, С.Л. Никифоров, А.С. Саломатин, Р.А. Ананьев, А.Г. Росляков, А.Н. Салюк, В.В. Карнаух, Д.Б. Черных, В.Е. Тумской, В.И. Юсупов, А.В. Куриленко, Е.М. Чувилин, Б.А. Буханов // *Доклады Академии наук*. – 2012. – Т. 446. – № 3. – С. 330–335.
19. U/Th systematics and ages of authigenic carbonates from Hydrate Ridge, Cascadia Margin: recorders of fluid flow variations / B.M.A. Teichert, A. Eisenhauer, G. Bohrmann, A. Haase-



- Schramm, B. Bock, P. Linke // *Geochimica et Cosmochimica Acta.* – 2003. – V. 67. – P. 3845–3857.
20. Tryon M.D., Brown K.M. Fluid and chemical cycling at Bush Hill: implications for gas- and hydrate-rich environments // *Geochemistry Geophysics Geosystems.* – 2004. – V. 5. – P. 1–7.
21. Changing redox conditions at cold seeps as revealed by authigenic carbonates from Alaminos Canyon, northern Gulf of Mexico / D. Birgel, D. Feng, H.H. Roberts, J. Peckmann // *Chemical Geology.* – 2011. – V. 285. – P. 82–96.
22. Bottrell S.H., Newton R.J. Reconstruction of changes in sulphur cycling from marine sulphate isotopes // *Earth-Science Reviews.* – 2006. – V. 75. – P. 59–83.
23. A marine microbial consortium apparently mediating anaerobic oxidation of methane / A. Boetius, K. Ravenschlag, C.J. Schubert, D. Rickert, F. Widdel, A. Gieseke, R. Amann, B.B. Jørgensen, O. Witte, O. Pfannkuche // *Nature.* – 2000. – V. 407. – P. 623–626.
24. Multiple sulfur isotope constraints on sulfate-driven anaerobic oxidation of methane: Evidence from authigenic pyrite in seepage areas of the South China Sea / Z. Lin, X. Sun, H. Strauss, Y. Lu, J. Gong, L. Xu, H. Lu, B.M.A. Teichert, J. Peckmann // *Geochimica et cosmochimica acta.* – 2017. – V. 211. – P. 153–173.
25. Zero-valent sulphur is a key intermediate in marine methane oxidation / J. Milucka, T.G. Ferdelman, L. Polerecky, D. Franzke, G. Wegener, M. Schmid, I. Lieberwirth, M. Wagner, F. Widdel, M.M.M. Kuypers // *Nature.* – 2012. – V. 491. – P. 541–546.
26. Boetius A., Wenzhöfer F. Seafloor oxygen consumption fuelled by methane from cold seeps // *Nature Geoscience.* – 2013. – V. 6. – P. 725–734.
27. Berner R.A. Early diagenesis – a theoretical approach. – Princeton: Princeton University Press, 1980. – 241 p.
28. Luff R., Wallmann K., Aloisi G. Numerical modeling of carbonate crust formation at cold vent sites: significance for fluid and methane budgets and chemosynthetic biological communities // *Earth and Planetary Science Letters.* – 2004. – V. 221. – P. 337–353.
29. Peckmann J., Thiel V. Carbon cycling at ancient methane-seeps // *Chemical Geology.* – 2004. – V. 205. – Iss. 3–4. – P. 443–467.
30. Methane-derived carbonates and authigenic pyrite from the northwestern Black Sea / J. Peckmann, A. Reimer, U. Luth, C. Luth, B.T. Hansen, C. Heinicke, J. Hoefs, J. Reitner // *Marine Geology.* – 2001. – V. 177 (1–2). – P. 129–150.
31. Ussler III W., Paull C.K. Rates of anaerobic oxidation of methane and authigenic carbonate mineralization in methane-rich deep-sea sediments inferred from models and geochemical profiles // *Earth and Planetary Science Letters.* – 2008. – V. 266. – P. 271–287.
32. Suess E. Marine cold seeps and their manifestations: geological control, biogeochemical criteria and environmental conditions // *International Journal of Earth Sciences.* – 2014. – V. 103 (7). – P. 1889–1916.
33. Characteristics of authigenic minerals around the sulfate-methane transition zone in the methane-rich sediments of the northern South China Sea: inorganic geochemical evidence / D. Wu, T. Sun, R. Xie, M. Pan, X. Chen, Y. Ye, L. Liu, N. Wu // *International Journal of Environmental Research and Public Health.* – 2019. – V. 16 (13). – E2299.
34. Rickard D., Luther III G.W. Chemistry of iron sulfides // *Chemical Reviews.* – 2007. – V. 107. – P. 514–562.
35. Структура осадков и фации Японского моря / Ф.П. Лихт, И.В. Уткин, А.С. Астахов, Ю.Д. Марков, А.И. Боцул, А.Н. Деркачёв. – Владивосток: ДВНЦ АН СССР, 1983. – 286 с.
36. Литолого-геохимическая типизация поверхностного слоя донных осадков Карского моря / В.Ю. Русаков, Т.Г. Кузьмина, М.А. Левитан, Е.С. Торопченова, А.В. Жилкина // *Океанология.* – 2017. – Т. 57. – № 1. – С. 214–226.
37. Biogeochemical processes controlling authigenic carbonate formation within the sediment column from the Okinawa Trough / J. Li, X. Peng, S. Bai, Z. Chen, J.D. van Nostrand // *Geochimica et cosmochimica acta.* – 2018. – V. 222. – P. 363–382.
38. Fluid venting activity on the Costa Rica margin: new results from authigenic carbonates / X. Han, E. Suess, H. Sahling, K. Wallmann // *International Journal of Earth Science.* – 2004. – V. 93 (4). – P. 596–611.
39. Fluid evolution and authigenic mineral paragenesis related to salt diapirism – the Mercator mud volcano in the Gulf of Cadiz / L. Haffert, M. Haeckel, V. Liebetrau, C. Berndt, C. Hensen, M. Nuzzo, A. Reitz, F. Scholz, J. Schönfeld, C. Perez-Garcia, S.M. Weise // *Geochimica et Cosmochimica Acta.* – 2013. – V. 106. – P. 261–286.
40. Harouaka K., Eisenhauer A., Fantle M.S. Experimental investigation of Ca isotopic fractionation during abiotic gypsum precipitation // *Geochimica et Cosmochimica Acta.* – 2014. – V. 129. – P. 157–176.
41. Biological influences on modern sulfates: textures and composition of gypsum deposits from Guerrero Negro, Baja California Sur, Mexico / M.B. Vogel, D.J. Des Marais, M.N. Parenteau, L.L. Jahnke, K.A. Turk, M.D.Y. Kubo // *Sedimentary Geology.* – 2010. – V. 223 (3–4). – P. 265–280.
42. Briskin M., Schreiber B.C. Authigenic gypsum in marine sediments // *Marine Geology.* 1978. – V. 28 (1–2). – P. 37–49.
43. 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. – V. 204 (1–2). – P. 129–144.
44. Biogeochemical controls on authigenic carbonate formation at the Chapopote «asphalt volcano», Bay of Campeche / T.N. Naehr, D. Birgel, G. Bohrmann, K.S. MacDonald // *Chemical Geology.* – 2009. – V. 266. – P. 390–402.
45. Berner R.A. Sedimentary pyrite formation: an update // *Geochimica et Cosmochimica Acta.* – 1984. – V. 48. – P. 605–615.
46. Anaerobic oxidation of methane above gas hydrates at Hydrate Ridge, NE Pacific Ocean / T. Treude, A. Boetius, K. Knittel, K. Wallmann, B.B. Jørgensen // *Marine Ecology Progress Series.* – 2003. – V. 264. – P. 1–14.
47. Simulation of long-term feedbacks from authigenic carbonate crust formation at cold vent sites / R. Luff, J. Greinert, K. Wallmann, L. Klauke, E. Suess // *Chemical Geology.* – 2005. – V. 216. – P. 157–174.
48. Teichert B.M.A., Bohrmann G., Suess E. Chemosherms on Hydrate Ridge – unique microbially-mediated carbonate build-ups growing into the water column // *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology.* – 2005. – V. 227 (1–3). – P. 67–85.
49. Authigenic carbonates from newly discovered active cold seeps on the northwestern slope of the South China Sea: Constraints on fluid sources, formation environments, and seepage dynamics / Q. Liang, Y. Hu, D. Feng, J. Peckmann, L. Chen, S. Yang, J. Liang, J. Tao, D. Chen // *Deep-Sea Research Part I.* – 2017. – V. 124. – P. 31–41.
50. Milkov A.V., Sassen R. Economic geology of offshore gas hydrate accumulations and provinces // *Marine and Petroleum Geology.* – 2002. – V. 19. – P. 1–11.
51. Free hydrocarbon gas, gas hydrate, and authigenic minerals in chemosynthetic communities of the northern Gulf of Mexico continental slope: relation to microbial processes / R. Sassen, H.H. Roberts, R. Carney, A.V. Milkov, D.A. DeFreitas, B. Lanoil, C. Zhang // *Chemical Geology.* – 2004. – V. 205. – P. 195–217.
52. Chen D.F., Cathles III L.M., Roberts H.H. The geochemical signatures of variable gas venting at gas hydrate sites // *Marine and Petroleum Geology.* – 2004. – V. 21 (3). – P. 317–326.
53. Hoareau G., Monnin C., Odonne F. The stability of gypsum in marine sediments using the entire ODP/IODP porewater composition database // *Marine Geology.* – 2011. – V. 279 (1–4). – P. 87–97.
54. Janout M.A., Holemann J., Krumpfen T. Cross-shelf transport of warm and saline water in response to sea ice drift on the Laptev Sea shelf // *Journal of geophysical research: oceans.* – 2013. – V. 118. – P. 563–576.
55. Ivanov V.V., Golovin P.N. Observations and modeling of dense water cascading from the northwestern Laptev Sea shelf // *Journal of geophysical research.* – 2007. – V. 112. – C09003.
56. Upwelling on the continental slope of the Alaskan Beaufort Sea: storms, ice, and oceanographic response / R.S. Pickart, G.W.K. Moore, D.J. Torres, P.S. Fratantoni, R.A. Goldsmith, J. Yang // *Journal of geophysical research.* – 2009. – V. 114. – C00A13.
57. Oxygen and sulfur isotope systematics of sulfate produced by bacterial and abiotic oxidation of pyrite / N. Balci, W.C. Shanks III, B. Mayer, K.W. Mandernack // *Geochimica et Cosmochimica Acta.* – 2007. – V. 71 (15). – P. 3796–3811.
58. Borowski W.S., Paull C.K., Ussler III W. Marine pore-water sulfate profiles indicate in situ methane flux from underlying gas hydrate // *Geology.* – 1996. – V. 24. – P. 655–658.

59. Influence of diagenesis on the stable isotopic composition of biogenic carbonates from the Gulf of Tehuantepec oxygen minimum zone / C.L. Blanchet, S. Kasten, L. Vidal, S.W. Poulton, R. Ganeshram, N. Thouveny // *Geochemistry Geophysics Geosystems*. – 2012. – V. 13 (4). URL: <http://dx.doi.org/10.1029/2011GC003800> (дата обращения 10.03.2020).
60. Oxidative sulfur cycling in the deep biosphere of the Nankai Trough, Japan / N.B. Riedinger, B. Brunner, M.J. Formolo, E. Solomon, S. Kasten, M. Strasser, T.G. Ferdelman // *Geology*. – 2010. – V. 38. – P. 851–854.
61. Methane-derived authigenic carbonates along the North Anatolian fault system in the Sea of Marmara (Turkey) / A. Crémière, C. Pierre, M.-M. Blanc-Valleron, T. Zitter, M.N. Çağatay, P. Henry // *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*. – 2012. – V. 66. – P. 114–130.
62. Pierre C. The isotopic record of gypsum diagenesis in diluted solutions: Observations in natural salinas and experiments // *Chemical Geology*. – 2018. – V. 493. – P. 451–457.

Поступила 11.03.2020 г.

#### Информация об авторах

**Рубан А.С.**, кандидат геолого-минералогических наук, доцент отделения геологии инженерной школы природных ресурсов Национального исследовательского Томского политехнического университета.

**Рудмин М.А.**, кандидат геолого-минералогических наук, доцент отделения геологии инженерной школы природных ресурсов Национального исследовательского Томского политехнического университета.

**Гершелис Е.В.**, кандидат геолого-минералогических наук, доцент отделения геологии инженерной школы природных ресурсов Национального исследовательского Томского политехнического университета.

**Леонов А.А.**, инженер отделения материаловедения инженерной школы новых производственных технологий Национального исследовательского Томского политехнического университета; младший научный сотрудник лаборатории пучково-плазменной инженерии поверхности Института сильноточной электроники СО РАН.

**Мазуров А.К.**, доктор геолого-минералогических наук, профессор отделения геологии инженерной школы природных ресурсов Национального исследовательского Томского политехнического университета.

**Дударев О.В.**, доктор геолого-минералогических наук, главный научный сотрудник лаборатории арктических исследований Тихоокеанского океанологического института им. В.И. Ильичева ДВО РАН.

**Семилетов И.П.**, член-корреспондент РАН доктор географических наук, заведующий лабораторией арктических исследований Тихоокеанского океанологического института им. В.И. Ильичева ДВО РАН; профессор отделения геологии инженерной школы природных ресурсов Национального исследовательского Томского политехнического университета.

UDC 552.144; 551.35

## AUTHIGENIC MINERALS IN THE BOTTOM SEDIMENTS FROM SEEPS OF THE LAPTEV SEA

Alexey S. Ruban<sup>1</sup>,  
ruban@tpu.ru

Maxim A. Rudmin<sup>1</sup>,  
rudminma@tpu.ru

Elena V. Gershelis<sup>1</sup>,  
elenapanova@tpu.ru

Andrey A. Leonov<sup>1,2</sup>,  
laa91@tpu.ru

Alexey K. Mazurov<sup>1</sup>,  
akm@tpu.ru

Oleg V. Dudarev<sup>3</sup>,  
dudarev@poi.dvo.ru

Igor P. Semiletov<sup>3,1</sup>,  
ipsemiletov@alaska.edu

<sup>1</sup> National Research Tomsk Polytechnic University,  
30, Lenin avenue, Tomsk, 634050, Russia.

<sup>2</sup> Institute of High Current Electronics SB RAS,  
2/3, Academicheskoy avenue, Tomsk, 634055, Russia.

<sup>3</sup> Pacific Oceanological Institute FEB RAS,  
43, Baltiyskaya street, Vladivostok, 690041, Russia.

*Methane seeps is a widespread phenomenon observed on the shelves and continental slopes of inland and border seas around the world, including the Laptev Sea. Key biogeochemical processes occurring in the bottom sediments of these areas are the anaerobic oxidation of methane in combination with bacterial sulfate reduction. Both of these processes control the formation of specific authigenic mineralization. The aim of this work was to study authigenic minerals of bottom sediments with abnormally high concentrations of methane taken from two seeps in the north-eastern part of the Laptev Sea to determine the signs of their identification in ancient sedimentary rocks. The paper presents the results of lithological and mineralogical studies of bottom sediments.*

*It was found that magnesium calcite, gypsum and pyrite are the main authigenic minerals in the studied samples of bottom sediments taken from two seeps in the north-eastern part of the Laptev Sea. The different specifics of authigenic mineralization indicate differences in conditions of migration of methane-containing fluids in these areas, presumably. Temporary decrease in the rate of methane seepage within the «eastern seep» contributed to the saturation of pore water with  $SO_4^{2-}$  and  $Ca^{2+}$  and, as a consequence, gypsum deposition. The near-surface position of the sulfate-methane transition zone in the «western seep» due to high methane flows favored the precipitation of magnesian calcite in the upper horizons of bottom sediments. The presence of pyrite in sediments of eastern and western seep is evidence of the activity of the bacterial sulfate reduction during anaerobic methane oxidation.*

### Key words:

Diagenesis, methane seeps, anaerobic methane oxidation, calcite, gypsum, pyrite, Arctic, Laptev Sea.

*The research was supported by the Russian Science Foundation (laboratory investigations were carried out as part of the project No. 19-77-00016). Material for research was obtained during expeditions to the R/V «Academician M.A. Lavrentiev» (cruise No 78, 2016) and the R/V «Academician Mstislav Keldysh» (cruise No 73, 2018), organized with the support of the Russian Federation Government (grant No. 14.Z.50.31.0012) and the Russian Science Foundation (grant No. 15-17-20032).*

### REFERENCES

1. Ketzer M., Praeg D., Pivel M.A.G., Augustin A.H., Rodrigues L.F., Viana A.R., Cupertino J.A. Gas seeps at the edge of the gas hydrate stability zone on Brazil's continental margin. *Geosciences*, 2019, vol. 9, pp. 193.
2. Franchi F., Rovere M., Gamberi F., Rashed H., Vaselli O., Tassi F. Authigenic minerals from the Paola Ridge (southern Tyrrhenian Sea): Evidences of episodic methane seepage. *Marine and Petroleum Geology*, 2017, vol. 86, pp. 228–247.
3. Himmler T., Birgel D., Bayon G., Pape T., Ge L., Bohrmann G., Peckmann J. Formation of seep carbonates along the Makran convergent margin, northern Arabian Sea and a molecular and isotopic approach to constrain the carbon isotopic composition of parent methane. *Chemical Geology*, 2015, vol. 415, pp. 102–117.
4. Lin Q., Wang J., Algeo T.J., Su P., Hug G. Formation mechanism of authigenic gypsum in marine methane hydrate settings: Evidence from the northern South China Sea. *Deep-Sea Research I*, 2016, vol. 115, pp. 210–220.
5. Mansour A.S., Sassen R. Mineralogical and stable isotopic characterization of authigenic carbonate from a hydrocarbon seep site, Gulf of Mexico slope: possible relation to crude oil degradation. *Marine Geology*, 2011, vol. 281, pp. 59–69.
6. Peckmann J., Reimer A., Luth U., Luth C., Hansen B.T., Heinicke C., Hoefs J., Reitner J. Methane-derived carbonates and authigenic pyrite from the northwestern Black Sea. *Marine Geology*, 2001, vol. 177, pp. 129–150.
7. Pierre C. Origin of the authigenic gypsum and pyrite from active methane seeps of the southwest African Margin. *Chemical Geology*, 2017, vol. 449, pp. 158–164.
8. Wang M., Li Q., Cai F., Liang J., Yan G., Wang Z., Sun Y., Luo D., Dong G., Cao Y. Formation of authigenic carbonates at a methane seep site in the middle Okinawa Trough, East China Sea. *Journal of Asian Earth Sciences*, 2019, vol. 185, 104028.
9. Kravchishina M.D., Lein A.Yu., Savvichev A.S., Reykhard L.E., Dara O.M., Flint M.V. Authigenic Mg-calcite on methane cold vent area in the Laptev Sea. *Oceanology*, 2017, vol. 57, no. 1, pp. 194–213.
10. Krylov A.A., Logvina E.A., Matveeva T.M., Prasolov E.M., Sapega V.F., Demidova A.L., Radchenko M.S. Ikaite ( $CaCO_3 \cdot 6H_2O$ ) in bottom sediments of the Laptev Sea and the role of anaerobic methane oxidation in this mineral-forming process.

- Proceedings of the Russian Mineralogical Society*, 2015, vol. 144, no. 4, pp. 61–75. In Rus.
11. Sapart C.J., Shakhova N., Semiletov I., Jansen J., Szidat S., Kosmach D., Dudarev O., Van Der Veen C., Egger M., Sergienko V., Salyuk A., Tumskey V., Tison J., Röckmann T. The origin of methane in the East Siberian Arctic Shelf unraveled with triple isotope analysis. *Biogeosciences*, 2017, vol. 14, no. 9, pp. 2283–2292.
  12. Pankratova N., Skorokhod A., Belikov I., Elansky N., Rakitin V., Shtabkin Y., Berezina E. Evidence of atmospheric response to methane emissions from the east Siberian arctic shelf. *Geography, Environment, Sustainability*, 2018, vol. 11, no. 1, pp. 85–92.
  13. Barnes R.O., Goldberg E.D. Methane production and consumption in anoxic marine sediments. *Geology*, 1976, vol. 4, Iss. 5, pp. 1977–1984.
  14. Hoehler T.M., Alperin M.J., Albert D.B., Martens C.S. Field and laboratory studies of methane oxidation in an anoxic marine sediment: evidence for a methanogen–sulfate reducer consortium. *Global Biogeochemical Cycles*, 1994, vol. 8, pp. 451–463.
  15. Naehr T.H., Eichhubl P., Orphan V.J., Hovland M., Paull C.K., Ussler III W., Lorenson T.D., Greeneg H.G. Authigenic carbonate formation at hydrocarbon seeps in continental margin sediments: A comparative study. *Deep-Sea Research II*, 2007, vol. 54, pp. 1268–1291.
  16. Shakhova N., Semiletov I., Salyuk A., Yusupov V., Kosmach D., Gustafsson Ö. Extensive Methane Venting to the Atmosphere from Sediments of the East Siberian Arctic Shelf. *Science*, 2010, vol. 327, pp. 1246–1249.
  17. Shakhova N.E., Semiletov I.P., Leifer I., Sergienko V., Salyuk A., Kosmach D., Chernykh D., Stubbs C., Nicolsky D., Tumskey V., Gustafsson Ö. Ebullition and storm-induced methane release from the East Siberian Arctic Shelf. *Nature Geoscience*, 2014, no. 7, pp. 64–70.
  18. Sergienko V.I., Lobkovskii, L.I., Semiletov I.P., Dudarev O.V., Dmitrievskii N.N., Shakhova N.E., Romanovskii N.N., Kosmach D.A., Nikolskii D.N., Nikiforov S.L., Salomatin A.S., Ananiev R.A., Roslyakov A.G., Salyuk A.N., Karnaukh V.V., Chernykh D.B., Tumskey V.E., Yusupov V.I., Kurilenko A.V., Chuvilin E.M., Bukhanov B.A. The degradation of submarine permafrost and the destruction of hydrates on the shelf of east arctic seas as a potential cause of the Methane Catastrophe: Some results of integrated studies in 2011. *Doklady Earth Sciences*, 2012, vol. 446, no. 1, pp. 1132–1137.
  19. Teichert B.M.A., Eisenhauer A., Bohrmann G., Haase-Schramm A., Bock B., Linke P. U/Th systematics and ages of authigenic carbonates from Hydrate Ridge, Cascadia Margin: recorders of fluid flow variations. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2003, vol. 67, pp. 3845–3857.
  20. Tryon M.D., Brown K.M. Fluid and chemical cycling at Bush Hill: implications for gas- and hydrate-rich environments. *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 2004, vol. 5, pp. 1–7.
  21. Birgel D., Feng D., Roberts H.H., Peckmann J. Changing redox conditions at cold seeps as revealed by authigenic carbonates from Alaminos Canyon, northern Gulf of Mexico. *Chemical Geology*, 2011, vol. 285, pp. 82–96.
  22. Bottrell S.H., Newton R.J. Reconstruction of changes in sulphur cycling from marine sulphate isotopes. *Earth-Science Reviews*, 2006, vol. 75, pp. 59–83.
  23. Boetius A., Ravenschlag K., Schubert C.J., Rickert D., Widdel F., Gieseke A., Amann R., Jørgensen B.B., Witte O., Pfannkuche O. A marine microbial consortium apparently mediating anaerobic oxidation of methane. *Nature*, 2000, vol. 407, pp. 623–626.
  24. Lin Z., Sun X., Strauss H., Lu Y., Gong J., Xu L., Lu H., Teichert B.M.A., Peckmann J. Multiple sulfur isotope constraints on sulfate-driven anaerobic oxidation of methane: evidence from authigenic pyrite in seepage areas of the South China Sea. *Geochimica et cosmochimica acta*, 2017, vol. 211, pp. 153–173.
  25. Milucka J., Ferdelman T.G., Polerecky L., Franzke D., Wegener G., Schmid M., Lieberwirth I., Wagner M., Widdel F., Kuypers M.M.M. Zero-valent sulphur is a key intermediate in marine methane oxidation. *Nature*, 2012, vol. 491, pp. 541–546.
  26. Boetius A., Wenzhöfer F. Seafloor oxygen consumption fuelled by methane from cold seeps. *Nature Geoscience*, 2013, vol. 6, pp. 725–734.
  27. Berner R.A. *Early diagenesis – a theoretical approach*. Princeton, Princeton University Press, 1980. 241 p.
  28. Luff R., Wallmann K., Aloisi G. Numerical modeling of carbonate crust formation at cold vent sites: significance for fluid and methane budgets and chemosynthetic biological communities. *Earth and Planetary Science Letters*, 2004, vol. 221, pp. 337–353.
  29. Peckmann J., Thiel V. Carbon cycling at ancient methane-seeps. *Chemical Geology*, 2004, vol. 205, Is. 3–4, pp. 443–467.
  30. Peckmann J., Reimer A., Luth U., Luth C., Hansen B.T., Heinicke C., Hoefs J., Reitner J. Methane-derived carbonates and authigenic pyrite from the northwestern Black Sea. *Marine Geology*, 2001, vol. 177, no. 1–2, pp. 129–150.
  31. Ussler III W., Paull C.K. Rates of anaerobic oxidation of methane and authigenic carbonate mineralization in methane-rich deep-sea sediments inferred from models and geochemical profiles. *Earth and Planetary Science Letters*, 2008, vol. 266, pp. 271–287.
  32. Suess E. Marine cold seeps and their manifestations: geological control, biogeochemical criteria and environmental conditions. *International Journal of Earth Sciences*, 2014, vol. 103, no. 7, pp. 1889–1916.
  33. Wu D., Sun T., Xie R., Pan M., Chen X., Ye Y., Liu L., Wu N. Characteristics of authigenic minerals around the sulfate-methane transition zone in the methane-rich sediments of the northern South China Sea: inorganic geochemical evidence. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2019, vol. 16, no. 13, E2299.
  34. Rickard D., Luther III G.W. Chemistry of iron sulfides. *Chemical Reviews*, 2007, vol. 107, pp. 514–562.
  35. Likht F.R., Astakhov A.S., Botsul A.I. *Struktura osadkov i fatsii Yaponskogo morya* [Bottom structure and facies of Japan Sea]. Vladivostok, DVNTS AN SSSR Publ., 1983. 283 p.
  36. Rusakov V.Yu., Kuzhmina T.G., Levitan M.A., Toropchenova E.S., Zhyllina A.V. Lithology and geochemistry typification of surface sea-bottom sediment at the Kara Sea. *Oceanology*, 2017, vol. 57, no. 1, pp. 192–203.
  37. Li J., Peng X., Bai S., Chen Z., Van Nostrand J.D. Biogeochemical processes controlling authigenic carbonate formation within the sediment column from the Okinawa Trough. *Geochimica et cosmochimica acta*, 2018, vol. 222, pp. 363–382.
  38. Han X., Suess E., Sahling H., Wallmann K. Fluid venting activity on the Costa Rica margin: new results from authigenic carbonates. *International Journal of Earth Science*, 2004, vol. 93, no. 4, pp. 596–611.
  39. Haffert L., Haeckel M., Liebetrau V., Berndt C., Hensen C., Nuzzo M., Reitz A., Scholz F., Schönfeld J., Perez-Garcia C., Weise S.M. Fluid evolution and authigenic mineral paragenesis related to salt diapirism – the Mercator mud volcano in the Gulf of Cadiz. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2013, vol. 106, pp. 261–286.
  40. Harouaka K., Eisenhauer A., Fantle M.S. Experimental investigation of Ca isotopic fractionation during abiotic gypsum precipitation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2014, vol. 129, pp. 157–176.
  41. Vogel M.B., Des Marais D.J., Parenteau M.N., Jahnke L.L., Turk K.A., Kubo M.D.Y. Biological influences on modern sulfates: Textures and composition of gypsum deposits from Guerrero Negro, Baja California Sur, Mexico. *Sedimentary Geology*, 2010, vol. 223, no. 3–4, pp. 265–280.
  42. Briskin M., Schreiber B.C. Authigenic gypsum in marine sediments. *Marine Geology*, 1978, vol. 28, no. 1–2, pp. 37–49.
  43. 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, no. 1–2, pp. 129–144.
  44. Naehr T.N., Birgel D., Bohrmann G., MacDonald K.S. Biogeochemical controls on authigenic carbonate formation at the Chapopote «asphalt volcano», Bay of Campeche. *Chemical Geology*, 2009, vol. 266, pp. 390–402.
  45. Berner R.A. Sedimentary pyrite formation: an update. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1984, vol. 48, pp. 605–615.
  46. Treude T., Boetius A., Knittel K., Wallmann K., Jørgensen B.B. Anaerobic oxidation of methane above gas hydrates at Hydrate Ridge, NE Pacific Ocean. *Marine Ecology Progress Series*, 2003, vol. 264, pp. 1–14.
  47. Luff R., Greinert J., Wallmann K., Klauke L., Suess E. Simulation of long-term feedbacks from authigenic carbonate

- crust formation at cold vent sites. *Chemical Geology*, 2005, vol. 216, pp. 157–174.
48. Teichert B.M.A., Bohrmann G., Suess E. Chemohermers on Hydrate Ridge – unique microbially-mediated carbonate build-ups growing into the water column. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 2005, vol. 227, no.1–3, pp. 67–85.
  49. Liang Q., Hu Y., Feng D., Peckmann J., Chen L., Yang S., Liang J., Tao J., Chen D. Authigenic carbonates from newly discovered active cold seeps on the northwestern slope of the South China Sea: Constraints on fluid sources, formation environments, and seepage dynamics. *Deep-Sea Research Part I*, 2017, vol. 124, pp. 31–41.
  50. Milkov A.V., Sassen R. Economic geology of offshore gas hydrate accumulations and provinces. *Marine and Petroleum Geology*, 2002, vol. 19, pp. 1–11.
  51. Sassen R., Roberts H.H., Carney R., Milkov A.V., De Freitas D.A., Lanoil B., Zhang C. Free hydrocarbon gas, gas hydrate, and authigenic minerals in chemosynthetic communities of the northern Gulf of Mexico continental slope: relation to microbial processes. *Chemical Geology*, 2004, vol. 205, pp. 195–217.
  52. Chen D.F., Cathles L.M. III, Roberts H.H. The geochemical signatures of variable gas venting at gas hydrate sites. *Marine and Petroleum Geology*, 2004, vol. 21, no. 3, pp. 317–326.
  53. Hoareau G., Monnin C., Odonne F. The stability of gypsum in marine sediments using the entire ODP/IODP porewater composition database. *Marine Geology*, 2011, vol. 279 (1–4), pp. 87–97.
  54. Janout M.A., Holemman J., Krumpfen T. Cross-shelf transport of warm and saline water in response to sea ice drift on the Laptev Sea shelf. *Journal of geophysical research: oceans*, 2013, vol. 118, pp. 563–576.
  55. Ivanov V.V., Golovin P.N. Observations and modeling of dense water cascading from the northwestern Laptev Sea shelf. *Journal of geophysical research*, 2007, vol. 112, C09003.
  56. Pickart R.S., Moore G.W.K., Torres D.J., Fratantoni P.S., Goldsmith R.A., Yang J. Upwelling on the continental slope of the Alaskan Beaufort Sea: Storms, ice, and oceanographic response. *Journal of geophysical research*, 2009, vol. 114, C00A13.
  57. Balci N., Shanks W.C. III, Mayer B., Mandernack K.W. Oxygen and sulfur isotope systematics of sulfate produced by bacterial and abiotic oxidation of pyrite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2007, vol. 71, no. 15, pp. 3796–3811.
  58. Borowski W.S., Paul C.K., Ussler III W. Marine pore-water sulfate profiles indicate in situ methane flux from underlying gas hydrate. *Geology*, 1996, vol. 24, pp. 655–658.
  59. Blanchet C.L., Kasten S., Vidal L., Poulton S.W., Ganeshram R., Thouveny N. Influence of diagenesis on the stable isotopic composition of biogenic carbonates from the Gulf of Tehuantepec oxygen minimum zone. *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 2012, vol. 13, no. 4. Available at: <http://dx.doi.org/10.1029/2011GC003800> (accessed 10 march 2020).
  60. Riedinger N.B., Brunner B., Formolo M.J., Solomon E., Kasten S., Strasser M., Ferdelman T.G. Oxidative sulfur cycling in the deep biosphere of the Nankai Trough, Japan. *Geology*, 2010, vol. 38, pp. 851–854.
  61. Crémère A., Pierre C., Blanc-Valleron M.-M., Zitter T., Çağatay M.N., Henry P. Methane-derived authigenic carbonates along the North Anatolian fault system in the Sea of Marmara (Turkey). *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 2012, vol. 66, pp. 114–130.
  62. Pierre C. The isotopic record of gypsum diagenesis in diluted solutions: Observations in natural salinas and experiments. *Chemical Geology*, 2018, vol. 493, pp. 451–457.

Received: 11 March 2020.

#### Information about the authors

**Alexey S. Ruban**, Cand. Sc., associate professor, National Research Tomsk Polytechnic University.

**Maxim A. Rudmin**, Cand. Sc., associate professor, National Research Tomsk Polytechnic University.

**Elena V. Gershelis**, Cand. Sc., associate professor, National Research Tomsk Polytechnic University.

**Andrey A. Leonov**, engineer, National Research Tomsk Polytechnic University; junior researcher, Institute of High Current Electronics SB RAS.

**Alexey K. Mazurov**, Dr. Sc., professor, National Research Tomsk Polytechnic University.

**Oleg V. Dudarev**, Dr. Sc., chief researcher, Pacific Oceanological Institute FEB RAS.

**Igor P. Semiletov**, Dr. Sc., corresponding member of the Russian Academy of Sciences, head of the Laboratory, Pacific Oceanological Institute FEB RAS; professor, National Research Tomsk Polytechnic University.