

УДК 551.465,551.35,550.4,549.01

АУТИГЕННЫЙ Mg-КАЛЬЦИТ НА МЕТАНОВОМ ПОЛИГОНЕ В МОРЕ ЛАПТЕВЫХ

© 2017 г. М. Д. Кравчишина¹, А. Ю. Леин¹, А. С. Саввичев²,
Л. Е. Рейхард¹, О. М. Дара¹, М. В. Флинт¹

¹Институт океанологии им. П.П. Ширшова РАН, Москва, Россия

²Институт микробиологии им. С.Н. Виноградского РАН,
ФИЦ Фундаментальные основы биотехнологии РАН, Москва, Россия
e-mail: kravchishina@ocean.ru, lein@ocean.ru, savvichev@mail.ru

Поступила в редакцию 17.06.2016 г.

Исследованы аутигенные минералы в шельфовых осадках голоценового комплекса моря Лаптевых (метановый полигон “Сипы”, глубина 71 м). Впервые в современных осадках шельфовых арктических морей обнаружены крупные твердые карбонатные стяжения с Mg-кальцитовым цементом, отличные от ранее известных глендонитов и стяжений из осадков морей Белого, Карского, Охотского и др. Изучены морфология, микростроение и состав новообразований. Выявлено стадийное образование карбонатов (структурные разновидности Mg-кальцита, арагонит). Установлена ведущая роль органического вещества в аутигенном карбонатообразовании – формировании седиментационно-диагенетического Mg-кальцита. Оценен вклад углерода метана в аутигенное карбонатообразование. Показано, что в стяжениях на долю Mg-кальцита, образованного при окислении метана, приходится 17–35%. Величина $\delta^{13}\text{C}-\text{C}_{\text{карб}}$ аутигенного Mg-кальцита новообразований варьировала от –24 до –23‰, а величина $\delta^{13}\text{C}-\text{C}_{\text{орг}}$ – от –44.5 до –88.5‰.

DOI: 10.7868/S0030157417010063

ВВЕДЕНИЕ

Аутигенные минералы – важные индикаторы физико-химических и биогеохимических условий седиментации и осадконакопления в морских отложениях. Аутигенные карбонатные образования широко распространены в морях и океанах [7]. Выделяются два основных типа аутигенных карбонатов в зависимости от источника входящей в их состав углекислоты: карбонаты с участием CO_2 , образованной при анаэробной микробной деструкции органического вещества осадков (I тип); карбонаты, в составе CO_2 которых присутствует углекислота, образованная при микробном окислении метана любого генезиса (II тип).

Следует подчеркнуть, что в обоих случаях в образовании углекислоты участвуют микробные процессы, приводящие к фракционированию изотопов углерода.

Интерес к полярным морям в последние десятилетия заметно вырос в связи с их географическим положением, открытием скоплений углеводородов в донных отложениях и в связи с глобальным изменением климата, а главное, региональным – в Арктическом бассейне.

Низкие температуры полярных морей способствуют повышенной растворимости углекисло-

ты, поэтому четвертичные донные отложения практически лишены карбонатов, что отличает их от осадков морей гумидных и аридных зон.

Важными для восстановления условий седиментации и осадконакопления в полярных морях являются находки аутигенных карбонатных образований, особенно связанных с окислением метана, поскольку они сохраняют углеродную метановую метку в своем составе, надежно диагностируя поступление метана в настоящем и прошлом.

Среди давно известных карбонатных образований I типа следует упомянуть “беломорские рогульки” из осадков Белого моря, о существовании которых знали еще поморы [3, 5]. К I типу также относятся карбонатные корки и ветвевобразные стяжения (рис. 1а) из осадков в Карском море [2, 9, 10].

Карбонатные образования II типа, формирующиеся при участии углерода метана, были обнаружены в морях значительно позднее первых находок стяжений типа “рогулек” [26]. К аутигенным карбонатным образованиям II типа в полярных морях относятся кристаллы и друзы икаита, в том числе, псевдоморфозы по нему.

Икаит из донных отложений Икка-фьорда впервые описан Паули [21]. Икаит – метастабильный гексагидрат карбоната кальция ($\text{CaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$).

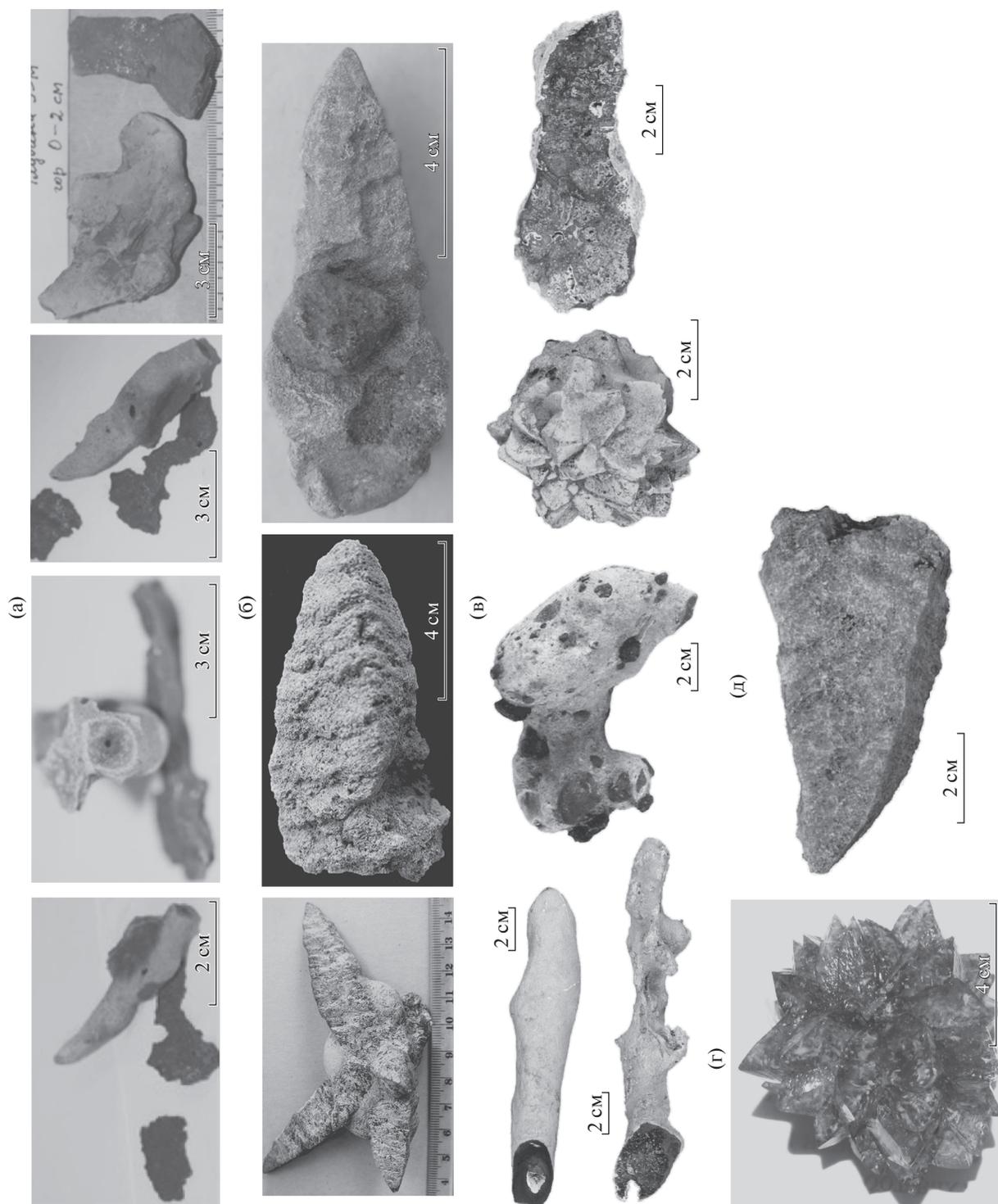


Рис. 1. Примеры карбонатных стяжений и икаита из донных осадков арктических морей: (а) – стяжения на поверхности осадка в Карском море [9]; (б) – глендониты из осадков Белого моря [3]; (в) – глендониты из осадков Охотского моря [17]; (г) – друзы икаита из осадков моря Лаптевых [6]; (д) – кристалл икаита из осадков Охотского моря [17].

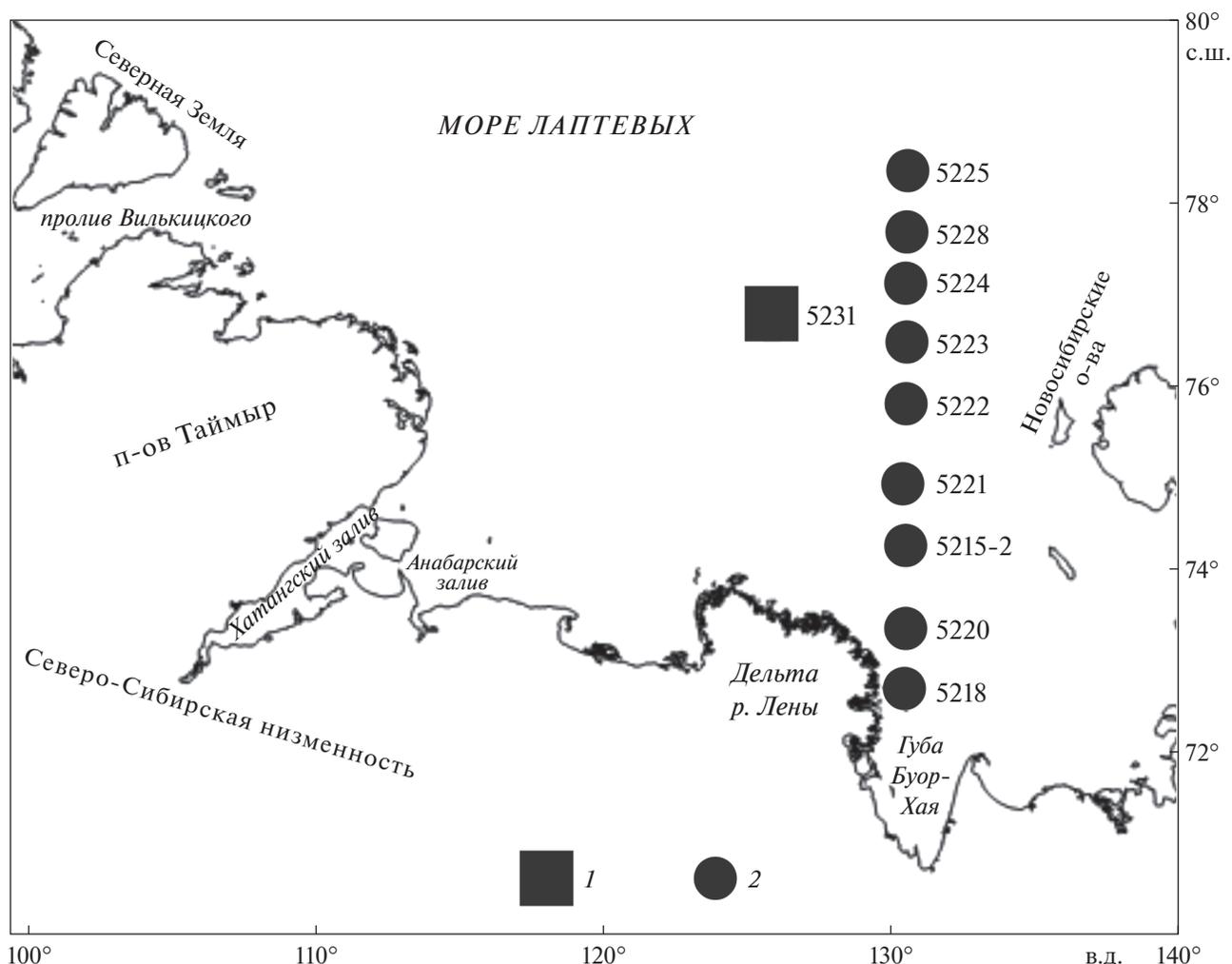


Рис. 2. Картограмма станций отбора проб донных осадков в море Лаптевых в ходе 63-го рейса НИС «Академик Мстислав Келдыш» (сентябрь–октябрь 2016 г.): 1 – положение метанового полигона «Сипы», 2 – положение и номер станции.

Минерал интересен тем, что в морских отложениях может кристаллизоваться только при низких температурах, близких к 0°C , и оставаться стабильным при температуре ниже 4°C , выше которой разлагается на кальцит и воду. При этом образуются псевдоморфозы по икаиту, известные из литературы как глендониты (или генойши), рогульки и др. [5].

Начиная с 1963 г. икаит и глендониты были обнаружены помимо Икка-фьорда, на шельфе у берегов Аляски [23], в Карском море [4, 9, 18, 19], в море Лаптевых [6, 22], в Охотском море [17] и в других водоемах (рис. 1).

Важно подчеркнуть, что все находки икаита, кроме фьорда, где они образуют высокие (до 5 м) постройки, были приурочены не к поверхностным современным осадкам, а к погруженным голоценовым и даже верхнеплейстоценовым отложениям, расположенным на значительном расстоянии от поверхности дна: на горизонте 232–238 см в верхней части континентального склона

при глубине 204 м [22] и в слое 150–280 см на мелководье с глубинами 8–18 м [6] в море Лаптевых, а также на горизонтах 135–320 см на глубине 87 м в Карском море [2].

Икаит и псевдоморфозы по икаиту во всех перечисленных работах характеризуются легким изотопным составом карбонатного углерода, варьирующим от -25 до -60‰ , что определенно свидетельствует об участии углерода метана в их образовании [7, 8].

В 2015 г. в 63-м рейсе НИС «Академик Мстислав Келдыш» на метановом полигоне «Сипы» – участке дна моря Лаптевых размером $\sim 50 \times 50$ м и глубиной 71 м ($76^{\circ}46.34'$ с.ш. и $125^{\circ}49.75'$ в.д.), в полуметровой поверхностной толще донных осадков были впервые обнаружены карбонатные образования, состоящие из Mg-кальцита, реже Mg-кальцита и арагонита (рис. 2). Никаких признаков присутствия друз и кристаллов икаита или глендонита в опробованной толще осадков метанового полигона обнаружено не было, несмотря

на аномально высокое содержание метана в осадках и в водной толще, сопряженное с низкой температурой воды (-1.3°C) у дна.

В отличие от образований икаита, карбонатные стяжения, состоящие из Mg-кальцита, ранее были найдены в поверхностных донных осадках (0–50 см) с фоновым содержанием метана в Карском море [2, 9].

Данные литературы и авторов, полученные за предшествующие годы, позволяют заключить, что в современных осадках арктических морей были обнаружены аутигенные карбонатные образования в осадках с фоновой концентрацией метана, в составе которых определены Mg-кальцит и значительно реже — арагонит. В донных отложениях с аномально высокой концентрацией метана характерным аутигенным карбонатом является икаит и продукты его превращения при температуре выше $4-6^{\circ}\text{C}$.

Целью настоящей работы явилось установление источников карбонатного ($C_{\text{карб}}$) и органического ($C_{\text{орг}}$) углерода аутигенного Mg-кальцита (и арагонита) в осадках с аномально высокой концентрацией метана на примере метанового полигона “Сипы” на шельфе моря Лаптевых.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Сбор проб взвеси выполнялся с помощью Rosette SBE 32, оснащенного 6-литровыми батометрами (Бт). Горизонты пробоотбора намечали по результатам зондирования гидрофизическим (CTD-зонд SBE 911plus фирмы Sea&Bird) и гидрооптическим (зонд-прозрачномер ПУМ, ИО РАН) зондами. Для определения содержания $C_{\text{орг}}$ и $C_{\text{карб}}$ во взвеси и их изотопного состава ($\delta^{13}\text{C}-C_{\text{орг}}$, $\delta^{13}\text{C}-C_{\text{карб}}$) пробы фильтровали под вакуумом 200 мбар через стекловолоконистые фильтры GF/F фирмы Whatman (Φ фильтра 47 мм, эффективный размер пор 0.7 мкм).

Отбор проб донных осадков выполнялся с помощью боксера (Бк), трубки Неймисте (ТН, $L = 1$ м и $\Phi 40$ мм) и геологической ударной трубой большого диаметра (ТБД, $L = 8$ м, $\Phi 110$ мм). На полигоне отобрано 8 кернов длиной до 30 см с помощью ТН, 2 керна длиной до 49 см с помощью ТБД и две вырезки из Бк длиной до 21 см.

Литологическое описание осадка и предварительная обработка проб проводились по методике принятой в ИО РАН [11]. Тип осадка определялся согласно классификации морских донных осадков Безрукова и Лисицына [1]. Цвета осадка определяли с помощью каталога цвета почв “Munsell soil-color charts...”, 2012. Иловую воду отжимали на борту судна [16].

Состав, текстурно-структурные особенности и микростроение карбонатных образований изуча-

лись в ИО РАН различными методами: применялись классические методики литологических исследований в шлифах с использованием поляризационного микроскопа ПОЛАМ Л-213М с цифровой камерой TC-300; обследовались свежие сколы с помощью сканирующего электронного микроскопа VEGA-3sem TESCAN (Чехия) с системой рентгеноспектрального микроанализа Oxford INCA Energy 350 (Великобритания), аналитик А.Г. Боев; использовался метод рентгеновской порошковой дифрактометрии с использованием дифрактометра Bruker D8 Advance (BRUKER AXS, Германия). Химический состав карбонатных образований и вмещающих осадков определяли с помощью рентгенофлуоресцентного анализа.

Содержание $C_{\text{орг}}$ и $C_{\text{карб}}$ определяли автоматическим кулонометрическим методом на анализаторе углерода АН 7560 (аналитик Л.В. Демина, ИО РАН). При концентрации 30–100 мкг С/л точность составляет $\pm 15\%$, пределы измерений 5–500 мкг С/л.

Изотопный состав углерода CH_4 , $C_{\text{орг}}$ и $C_{\text{карб}}$ в донных осадках и карбонатных стяжениях измеряли (после стандартной пробоподготовки) на масс-спектрометре Delta Plus (Германия) с использованием стандарта PDB (аналитик Т.С. Прусакова, ИНМИ РАН). Точность определения $\pm 0.2\%$.

Концентрацию CH_4 определяли методом фазово-равновесной дегазации с последующим измерением на газовом хроматографе с пламенно-ионизационным детектором “Кристалл-200-ОМ” в ИНМИ РАН.

При исследовании илов, вмещающих карбонатные образования, проводили краткосрочные (12–48 часов) эксперименты по определению скорости микробных процессов: темновой CO_2 -ассимиляции (ТАУ), сульфатредукции (СР) и метаноокисления (МО) с добавлением радиоактивно-меченых субстратов ($\text{NaH}^{14}\text{CO}_3$, $^{14}\text{CH}_4$, $\text{Na}_2^{35}\text{SO}_4$) в условиях, близких к *in situ* [13]. Обработку радиоизотопных экспериментов выполнил И.И. Русанов (ИНМИ РАН).

Определение гидрохимических показателей (щелочности, pH, O_2 , Si, PO_4^{3-}) в воде выполняли в соответствии с руководящими документами по химическому анализу [14].

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Водная толща полигона “Сипы” (табл. 1) отличалась от водной толщи района фоновых станций (5223 и 5224) по температуре, солености, величине общей щелочности, по концентрации метана и по изотопному составу $C_{\text{орг}}$ во взвеси [15]. Изотопный состав углерода бикарбонат-иона (HCO_3^-)

Таблица 1. Характеристика водной толщи и взвеси на метановом полигоне "Сипы" и на "фоновых" станциях, сентябрь 2015 г.

Станция Глубина, м	Горизонт, м	Орудие отбора	T, °C	S, епс	O ₂ , мл/л	pH	Alk, мг экв/л	PO ₄ ³⁻ , µM	Si, µM	CH ₄ , мкл/л	δ ¹³ C-HCO ₃ ⁻ , ‰	Взвесь, мг/л	C _{орг} , % взвеси	δ ¹³ C-C _{орг} , ‰	
Полигон "Сипы" 71	0.01	ТН	-	-	6.08	7.79	2.421	0.48	8.38	-	-	20.56	2.0	-	
	0.1		-	-	6.14	7.83	2.456	0.42	7.47	-	-	-	-	-	
	0.2		-1.28	34.18	6.21	7.79	2.492	0.45	7.42	32.20	-	7.70	2.8	-36.6	
	-70	Бг	-1.29	34.18	6.10	7.88	2.324	0.54	7.98	7.17	2.02	0.67	2.6	-34.9	
	-60		-1.26	34.18	6.22	7.90	2.324	0.51	7.32	11.14	2.89	-	-	-35.9	
	-55		-1.28	34.00	6.23	7.94	2.317	0.67	7.02	11.64	0.56	0.48	4.2	-34.8	
	-45		-1.56	33.90	6.38	7.93	2.317	0.63	7.82	33.71	-	-	-	-32.6	
	-26		-1.18	33.43	7.27	7.99	2.310	0.57	4.97	2.98	-	-	-	-32.8	
	-12		2.68	29.02	-	-	-	-	-	-	-	-	0.15	25.3	-
	-8		2.88	27.88	-	7.99	2.118	0.26	7.17	1.64	-	-	0.21	19.0	-32.1
	-2		2.99	27.42	-	-	-	-	1.23	-	-	-	-	-	
	-1		2.97	27.38	-	-	-	-	-	-	1.97	0.19	12.1	-31.9	
ст. 5224 60	0.02	ТН	-	-	5.89	7.72	2.385	0.51	7.42	-	-	-	-	-	
	0.1		-	-	5.1	7.72	2.385	0.49	7.27	-	-	-	-	-	
	0.2		-	-	5.9	7.72	2.456	0.48	7.12	-	-	41.15	0.8	-27.7	
	0.4		-1.51	34.00	6.12	7.7	2.421	0.42	6.92	0.70	-	-	-	-	
	-56	Бг	-1.51	34.01	6.63	7.84	2.317	0.46	7.02	0.63	-	1.33	2.3	-29.2	
	-35		-1.65	33.92	6.41	7.84	2.317	0.40	6.87	-	-	0.26	10.6	-	
	-2		3.56	22.57	7.68	7.94	1.876	0.09	16.55	0.94	-	0.34	9.6	-28.3	
	-0		3.57	22.02	7.43	7.89	1.834	0.10	18.16	-	-	0.60	-	-	
	0.02	ТН	-	-	7.2	7.74	2.421	0.51	7.77	-	-	-	-	-	-
	0.1		-	-	5.84	7.73	2.385	0.49	7.57	-	-	-	-	-	-
0.2		-	-	4.46	7.71	2.385	0.51	7.47	-	-	-	-	-	-	
0.4		-1.73	33.85	5.73	7.71	2.421	0.45	7.42	0.47	-	22.97	4.2	-28.8		
ст. 5223 55	-53	Бг	-1.73	33.85	6.99	7.79	2.317	0.45	7.42	0.40	3.52	1.7	1.2	-30.9	
	-22		-1.28	33.28	8.01	7.91	2.281	0.23	2.11	-	-	0.20	-	-	
	-0.5		3.68	20.61	7.44	7.85	1.720	0.12	22.82	0.18	-2.62	0.28	18.0	-29.0	

Примечание. Данные по pH, щелочности, концентрации O₂, фосфатов и кремния даны по [14].

из водной толщи полигона “Сипы” (ст. 5231) изменялся от 0.6 до 2.9‰, что характерно для HCO_3^- морской воды, и мало отличался от фоновых значений (табл. 1, рис. 3а).

Концентрация взвеси на полигоне варьировала от 0.2 мг/л вблизи поверхности до 0.7 мг/л у дна. Значения $\delta^{13}\text{C}-\text{C}_{\text{орг}}$ взвеси фоновых станций с глубинами 56–57 м, ближайших к полигону “Сипы”, изменяются от –25.5 до –32.8‰ (табл. 1). Столь легкий изотопный состав $\text{C}_{\text{орг}}$ взвеси в поверхностном и придонном слоях водной толщи обусловлен участием изотопно-легкого ОВ речного генезиса. Еще более легкий изотопный состав $\text{C}_{\text{орг}}$ взвеси (–31.9...–35.9‰) обнаружен в водной толще полигона “Сипы” (рис. 3б). По-видимому, это явление обусловлено содержанием микробных метаболитов метанооксиляющих бактерий в составе взвеси (табл. 1).

Вмещающие осадки. В море Лаптевых многочисленные коркообразные и веткообразные карбонатные стяжения были встречены в осадках шельфа на полигоне “Сипы” (глубина 71 м) и подняты трубой большого диаметра (ТБД-1, керн 0–49 см; ТБД-2, керн 0–25 см) и трубками Неймисте (ТН) (рис. 4). Вмещающие осадки представлены восстановленным ($E_h \sim -100...-120$ мВ) обычно мелкоалевритовым очень темным серым и черным вязким илом (реже крупным алевритом) с неясно выраженной полосчатой текстурой, с сильным запахом сероводорода и аномально высокой концентрацией метана. Их возраст оценивается голоценом. Влажность осадка варьировала от 58% у поверхности до 32% у подошвы кернов, длина которых не превышала 49 см. Отдельные керны, отобранные с помощью ТН, имели на поверхности осадка тонкий окисленный слой мощностью до 1–2 см.

Пробы, отобранные с помощью Бк, вскрыли толщу осадков, пронизанную многочисленными трубками погонофор, которые далее по тексту мы будем обозначать как “поле погонофор”.

При многократном опробовании не удалось вскрыть толщу осадков глубже 49 см (ТБД-1), очевидно, из-за их высокой плотности. Более глубокому проникновению ТБД могли препятствовать карбонатные стяжения, образующие в осадке прослой, и, вероятно, подстилающая толща реликтовых многолетнемерзлых пород [12].

В химическом составе осадков полигона “Сипы”, вмещающих карбонатные образования (ст. 5231), так же как и в фоновых осадках преобладали SiO_2 (58–66% сухого веса), Al_2O_3 (14–16%) и Fe (3.5–4.6%) (табл. 2).

Содержание CaO (1.27–4.6%) и связанных с карбонатным материалом Sr, Ba, Zr, Cr и S, было заметно выше во вмещающих илах, чем в фоновых осадках (табл. 2).

Повышенное содержание Fe и S во вмещающих осадках объясняется присутствием производных сероводорода (гидротроилита, пирита и др.). Преобладающими минералами в осадках полигона “Сипы” являлись кварц и полевые шпаты, что не отличает их от фоновых проб.

Содержание $\text{C}_{\text{орг}}$ во вмещающих осадках варьировало от 0.38 до 0.5% в слое от 5–10 до 24–25 см (табл. 3), и только в наилке (горизонт 0.0–0.5 см) достигало 1.9%.

Концентрация РОУ в осадках, ближайших к полю “Сипы” (ст. 5224), достигала 149 мг/л (горизонт 2–7 см), что в два-три раза превышает концентрацию РОУ в фоновых осадках, удаленных от полигона (табл. 4).

Концентрация метана в осадках полигона “Сипы” изменяется от 200–300 мкл/л в верхнем 10-сантиметровом слое до 10462 мкл/л на горизонте 44 см (ТБД-2) (табл. 5). Максимальная концентрация CH_4 (12064 мкл/л) обнаружена на “поле погонофор” – в пробе, отобранной всасывающим или самодельным устройством, типа медицинской груши. Это на 5–6 порядков величин выше, чем концентрация метана в поверхностных горизонтах фоновых шельфовых станций.

Все полученные нами данные: присутствие свободного сероводорода (>0.04 мг/л) и метана в высоких концентрациях, а также повышенные концентрации РОУ, $\text{C}_{\text{орг}}$, Fe и S в современных осадках – свидетельствуют о восстановительных процессах в осадках, вмещающих карбонатные новообразования. Это подтверждается результатами экспериментов с радиоизотопным определением скорости анаэробных процессов с участием микроорганизмов (табл. 5).

Изотопный состав $\text{C}_{\text{орг}}$ и $\text{C}_{\text{карб}}$, так называемых, фоновых осадков (станции кросс-шельфового разреза) свидетельствует об участии терригенного ОВ и речного карбоната, соответственно, в составе седиментационно-диагенетического рассеянного карбоната на ст. 5225 – наиболее удаленной от дельты р. Лены (табл. 3).

Карбонатные стяжения. Количество карбонатных образований различных размеров (до ~5 см) и разной морфологии в слое 17–27 см керна ТБД-1 достигало 50–60% и заметно убывало к горизонту 27–30 см (рис. 5). Еще большее количество (до 89%) карбонатных образований обнаружено в керне ТБД-2 на горизонте 8–10 см в мелкоалевритовом черном иле. В нижележащем горизонте 10–23 см карбонатные образования приурочены к верхнему мелкоалевритовому слою осадка и к подошве слоя, состоящего из крупного алеврита.

В трубках Неймисте (ТН-1 и ТН-3) карбонатные образования размером до 0.5 см встречены у подошвы слоя 0.5–13 см сильно биотурбированного черного мелкоалевритового ила полужидкой

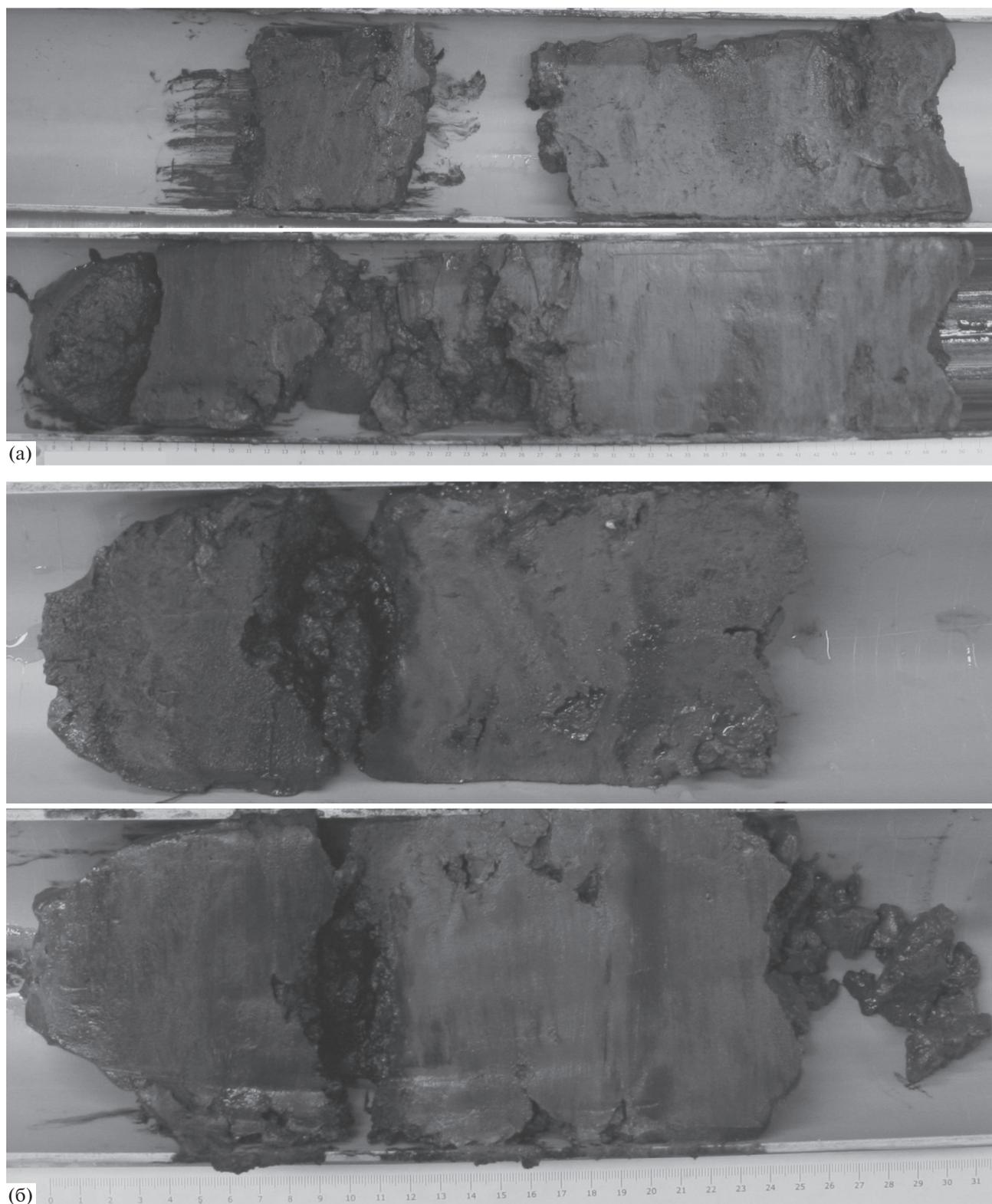


Рис. 4. Фото кернов донных осадков естественной влажности с прослоями карбонатных стяжений, отобранных с помощью ТБД на метановом полигоне “Сипы”: (а) – ТБД-1, 0–49 см; (б) – ТБД-2, 0–23 см. Фото А.И. Мамочкиной.

Таблица 2. Химический состав карбонатных стяжений и вмещающих осадков на метановом полигоне “Сипы”, %

№	Орудие отбора	Горизонт, см	п.п.п %	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe	MnO	K ₂ O	CaO	MgO	Na ₂ O	P ₂ O ₅	Sr	Ba	Zr	Cr	S
Карбонатные стяжения																		
1	ТН-2	5-10	23.62	33.80	6.55	0.38	1.92	0.13	1.53	26.15	2.81	1.47	0.17	0.229	0.035	0.012	0.007	0.357
2	ТБД-2	8-11	27.58	26.51	5.01	0.36	1.61	0.31	1.22	31.50	2.80	1.38	0.34	0.187	0.028	0.014	0.006	0.271
3	ТБД-2	11-12	28.55	25.65	5.07	0.31	1.61	0.28	1.15	31.66	2.93	1.33	0.31	0.186	0.031	0.014	0.006	0.186
4	ТБД-2	12-13	27.99	27.02	5.07	0.30	1.52	0.26	1.19	30.87	2.73	1.58	0.30	0.185	0.034	0.014	0.007	0.254
Вмещающий осадок																		
1	ТН-1	1-3	7.07	59.69	15.59	0.66	4.66	0.03	2.77	1.27	2.11	3.42	0.16	0.022	0.052	0.020	0.006	0.682
2	ТН-1	3-15	7.7	58.25	14.32	0.60	4.10	0.06	2.75	4.69	2.12	3.1	0.17	0.035	0.054	0.024	0.005	0.462
3	ТН-2	8-15	4.66	65.67	13.98	0.59	3.47	0.07	2.82	1.63	1.68	3.0	0.12	0.029	0.065	0.028	0.004	0.931
4	ТБД-1	10-15	5.87	61.76	14.49	0.62	3.65	0.04	2.8	3.68	2.0	3.14	0.17	0.034	0.062	0.024	0.011	0.291
5	ТБД-1	36-44	6.7	60.91	13.84	0.64	3.59	0.06	2.68	4.5	2.0	3.02	0.19	0.036	0.058	0.036	0.007	0.392
6	ТБД-1	41-49	4.02	66.23	13.73	0.70	3.61	0.05	2.78	1.92	1.72	3.12	0.14	0.031	0.068	0.053	0.006	0.520
7	ТБД-2	4-9	4.87	63.56	14.33	0.65	3.69	0.07	2.83	2.95	1.85	3.15	0.13	0.032	0.060	0.034	0.004	0.441
8	ТБД-2	16-28	4.41	65.74	13.11	0.67	3.26	0.06	2.77	3.36	1.64	2.92	0.13	0.035	0.060	0.049	0.005	0.612

и мягкой консистенции, уплотняющегося с глубиной.

Итак, карбонатные образования встречены во всей вскрытой пачке современных отложений полигона “Сипы”: с горизонта 5–10 см (ТН-2) и до слоя 27–30 см (ТБД-1) (табл. 3). Цвет этих образований – черный до отмывки из-за налипшего черного вмещающего ила (отмывали с помощью дистиллированной воды, доведенной до рН нативной среды). Морфология карбонатных образований отличается разнообразием (рис. 5). Это, в основном, хрупкие, реже плотные, плоские корки или гантелеобразные и веткообразные с множеством полых канальцев малого диаметра (~1 мм), иногда с крупными кавернами и каналами больших (~1–3 мм) диаметров. Размер карбонатных образований колеблется от 1 до 5 см. По морфологии и размерам они имеют некоторое сходство с карбонатными образованиями Карского моря с глубины 55 м (ст. 5032, рис. 1а) [9].

Микротекстура карбонатных образований – четко выраженная биотурбированная, реже зональная, проявляющаяся вокруг и вдоль ходов илоедов. Внутри ходов наблюдаются скопления терригенных обломков различных минералов, сцементированных пелитоморфным глинисто-карбонатным материалом. На внешних участках ходов червей отлагается Mg-кальцит с глинистыми минералами и небольшим количеством обломочных зерен. Многочисленные поры новообразований, как правило, полые или реже заполненные более поздней структурной разновидностью Mg-кальцита, а в слое 5–10 см – сжатыми кристаллами Mg-кальцита, а также арагонита.

Во внутреннем строении карбонатных образований, как следует из описания шлифов, принимают участие обломочные зерна размерами от 0.01 до 0.10 мм, разного состава и степени окатанности (от угловатых до полуокатанных), сцементированные карбонатным и карбонатно-глинистым, реже глинисто-карбонатным материалом (рис. 6). Идентифицировано несколько разновидностей цемента, среди которых преобладающим является крустификационный карбонатный (цементирующий обломочные минералы), а также порово-базальный карбонатно-глинистый и пелитоморфный глинисто-карбонатный (установленный в порах стяжений).

В составе терригенных обломков, заключенных в цементе, присутствуют кварц, плагиоклазы, калиевые полевые шпаты, амфиболы и др. В количестве <1% определены актинолит, пироксен, эпидот, циркон, мусковит, биотит, гранат, сфен, рудные минералы. Глинистые минералы в цементе представлены, главным образом, иллитом, в меньшем количестве – каолинитом, хлоритом и смектитом (табл. 6).

В составе цемента всех карбонатных образований определен Mg-кальцит и только в образцах из интервалов 5–10 см (ТН-2) и 6–7 см (ТБ-2), т.е. самых молодых, присутствует арагонит (рис. 7).

Изучение микростроения стяжений и спектральный анализ аутигенных карбонатных минералов позволили выделить следующие основные группы (рис. 7):

1) Изоморфная модификация карбоната кальция (CaCO₃) с постоянным присутствием Mg (~2%). Это структурная разновидность Mg-кальцита (в среднем ~30 мкм) цементирует обломоч-

Таблица 3. Содержание и изотопный состав $C_{\text{орг}}$ и $C_{\text{карб}}$ в карбонатных стяжениях и вмещающих их осадках на метановом полигоне “Сипы”, а также в донных осадках фоновых станций (н.о. – нет определений)

Станции Глубина, м	Горизонт, см	Орудие отбора	$C_{\text{карб}}$	$C_{\text{орг}}$	$\delta^{13}\text{C}-C_{\text{карб}}$	$\delta^{13}\text{C}-C_{\text{орг}}$	Карбонатные минералы
			%		‰		
Карбонатные стяжения							
Полигон	5–10	ТН-2	6.74	0.499	–29.14	–71.13	Mg-кальцит, арагонит
71	6–7	ТБД-2	3.45	0.24	–23.83	–44.47	Mg-кальцит
	8–11	ТБД-2	7.65	0.55	–27.36	–88.47	Mg-кальцит
	11–12	ТБД-2	8.08	0.475	–27.51	–63.82	Mg-кальцит
	12–13	ТБД-2	8.31	0.472	–26.66	–67.90	Mg-кальцит
	24–25	ТБД-1	5.00	0.76	–27.16	–83.95	Mg-кальцит
Вмещающие осадки							
Полигон	0–0.5	ТН-1	0.19	1.89	сл	–28.48	Карбонатов нет
71	1–3	ТН-1	0.17	1.06	–2.78	–31.31	Карбонатов нет
	3–15	ТН-1	0.67	1.12	–13.42	–29.50	Карбонатов нет
	8–15	ТН-2	0.32	0.46	–12.09	–32.88	Карбонатов нет
	10–15	ТБД-1	0.99	0.53	–14.44	–30.80	Карбонатов нет
	20–21	ТБД-1	1.10	0.73	–	–	Карбонатов нет
	36–41	ТБД-1	1.20	0.52	–12.04	–32.15	Карбонатов нет
	41–49	ТБД-1	0.42	0.41	–6.83	–27.66	Карбонатов нет
	4–9	ТБД-2	0.57	0.47	–12.14	–35.70	Карбонатов нет
	16–23	ТБД-2	0.71	0.38	–13.39	–36.08	Карбонатов нет
“Фоновые” осадки							
ст. 5223	0–2	ТН	0.27	1.15	н.о.	–27.47	Карбонатов нет
56	2–12	ТН	0.23	0.88	н.о.	–27.03	Карбонатов нет
	12–19	ТН	0.22	0.69	н.о.	–25.98	Карбонатов нет
ст. 5224	0–2	ТН	0.21	0.52	н.о.	–25.47	Карбонатов нет
57	2–7	ТН	0.18	0.71	н.о.	–25.96	Карбонатов нет
	7–18	ТН	0.14	0.43	н.о.	–28.63	Карбонатов нет
ст. 5228	0–2	ТН	0.12	0.42	н.о.	–27.55	Карбонатов нет
87.2	2–8	ТН	0.11	0.58	н.о.	–	Карбонатов нет
	8–13	ТН	0.14	0.81	н.о.	–	Карбонатов нет
ст. 5229	10–20	ТБД	0.27	0.90	н.о.	–	Карбонатов нет
87	50–60	ТБД	0.29	0.98	н.о.	–	Карбонатов нет
	100–110	ТБД	0.22	0.99	н.о.	–26.41	Карбонатов нет
ст. 5227	0–2	Дч	н.о.	н.о.	–18.20	–26.70	Карбонатов нет
1979							
ст. 5225	0–2	Дч	н.о.	н.о.	–14.90	–27.70	Карбонатов нет
2385	9–11	Дч	н.о.	н.о.	–16.30	–27.80	Карбонатов нет
	11–17	Дч	н.о.	н.о.	–22.80	–27.60	Карбонатов нет

ные и глинистые минералы, образуя, как правило, крустификационный цемент, реже пелитоморфный, например, в порах стяжений. Его скаленоздрические кристаллы часто образуют шестоватые сростки и двойники прорастания на контакте с минеральными зёрнами. Раскристаллизация Mg-кальцита нарастает в направлении от подошвы вскрытой пачки к верхним слоям.

2) Явнокристаллическая модификация Mg-кальцита (с содержанием Mg ~3%) со скаленоздрическими кристаллами (в среднем ~30 мкм). Друзы этих кристаллов заполняли поры и пустоты стяжений. В стяжениях у подошвы вскрытой толщи

Таблица 4. Концентрация РОУ в иловой воде “фоновых” станций

Станции Глубина, м	Горизонт, см	РОУ, мг/л	Примечание
ст. 5225 2385	2–9	19.99	Удаленная от полигона
	9–11	15.75	
ст. 5224 57	0–2	15.17	Ближайшая к полигону
	2–7	149.16	
	7–18	57.12	
ст. 5215/2 26	0–2	39.85	Вблизи дельты р. Лены
	3–10	48.66	
	10–22	46.65	

Примечание. Данные предоставлены Н.В. Лобусом, ИО РАН.

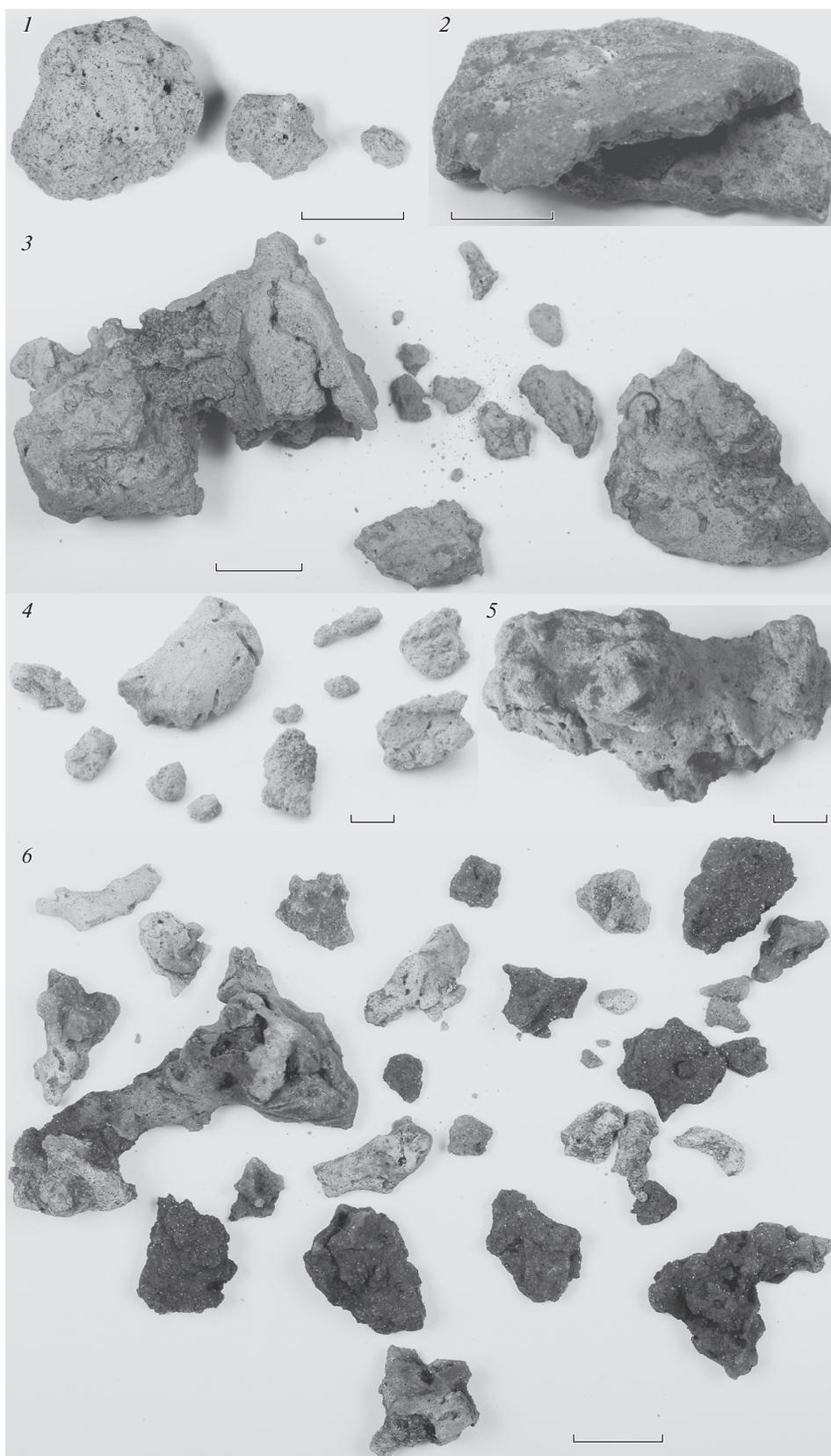


Рис. 5. Фото карбонатных стяжений, отобранных из разных горизонтов донных осадков полигона “Сипы”, море Лаптевых: 1 – ТБД-1, горизонт 24–25 см; 2 – ТБД-2, 6–7 см; 3 – ТБД-2, 8–11 см; 4 – ТБД-2, 11–12 см; 5 – ТБД-2, 12–13 см; 6 – ТН-2, 5–10 см; 7 – поры и каверны на поверхности стяжений и на внутренней (распиленной) части стяжения. Масштаб на рисунке соответствует 1 см. Фото киностудии ИО РАН.

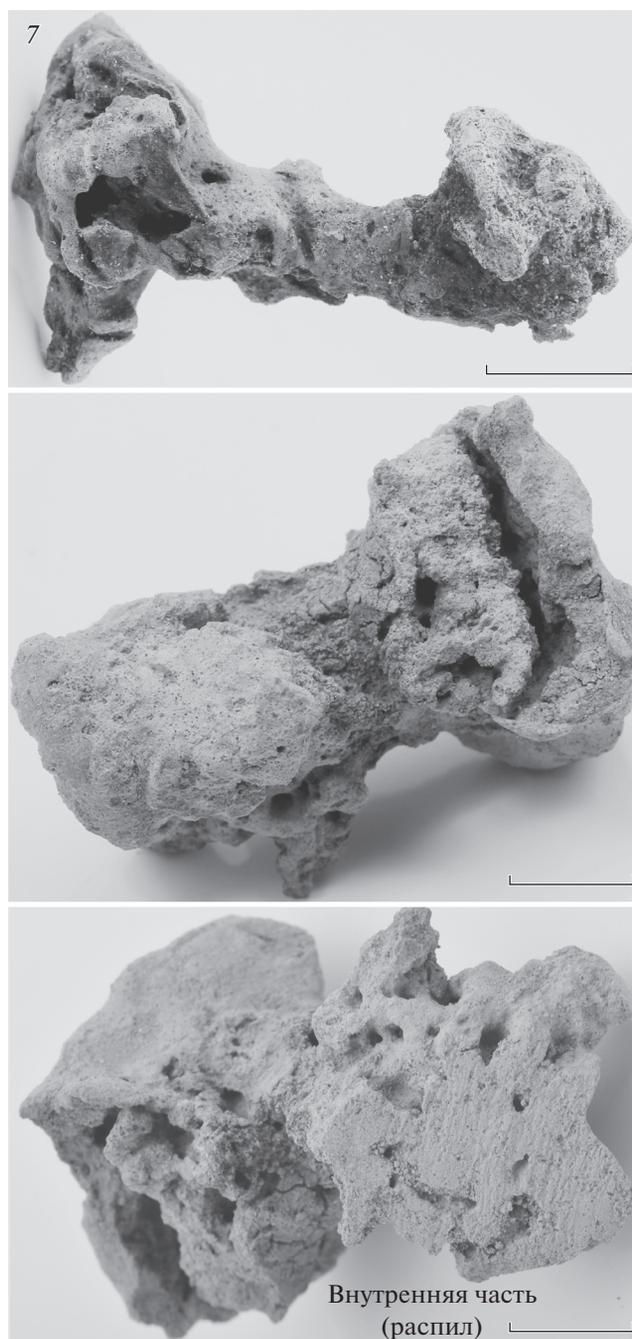


Рис. 5. (Окончание.)

осадка эта модификация Mg-кальцита не обнаружена.

3) Явнокристаллическая модификация Mg-кальцита (с содержанием Mg ~3%) с ромбоэдрическими кристаллами (в среднем до 20 мкм). Эти кристаллы часто образуют агрегаты и развиваются по скаленоэдрическим кристаллам Mg-кальцита в порах стяжений. Вероятно, это наиболее поздняя генерация Mg-кальцита. У подошвы вскрытой толщи осадка она не обнаружена.

4) Крупные (до ~170 мкм) призматические кристаллы арагонита (полиморфная модификация кальцита), которые часто формировали двойники и тройники прорастания, а также агрегаты, представленные радиально-лучистыми и параллельно-шестоватыми срастаниями индивидов. Арагонит содержит примесь Sg до ~1%. В отличие от Mg-кальцита цемента и вторичного явнокристаллического Mg-кальцита, он образовывал длиннопризматические кристаллы в порах це-

Таблица 5. Концентрация CH_4 и интенсивность микробных процессов в донных осадках полигона “Сипы” и “фоновых” станций. Обозначения: МО – скорость метаноокисления, ТАУ – темновая ассимиляция углекислоты

Станция Глубина, м	Орудие отбора	Горизонт, см	CH_4 , мкл л ⁻¹	МО, нМ CH_4 дм ⁻³ сут ⁻¹	ТАУ		
					мкгС дм ⁻³ сут ⁻¹	μМС дм ⁻³ сут ⁻¹	
Полигон 71	ТН-1	0–1	430	104	87	7.25	
		2–4	732	966	34	2.83	
		8–10	н.о.	431	31	2.58	
		14–16	н.о.	394	25	2.08	
	ТН-2	8–12	1151	495	н.о.	н.о.	
	ТН-3	5–11	н.о.	647	41	3.42	
	ТН-4	6–12	н.о.	275	н.о.	н.о.	
	ТБД-1	4–5	283	163	31	2.58	
		10–11	223	538	25	2.08	
		37–38	8622	315	11	0.92	
		44–45	10462	432	22	1.83	
		“Поле погонофор”					
	Бк	0–4	12064	3040	485	40.42	
	Бактериальные маты						
“Клизма”	0–1	5178	515	137	11.42		
ст. 5225 2385	Дч	0–2	0.43	н.о.	–	–	
		9–11	0.51	н.о.	–	–	
		11–17	0.56	н.о.	–	–	
ст. 5228 87.2	ТН	0–2	1.04	н.о.	–	–	
		14–16	0.74	н.о.	–	–	
ст. 5229 87	ТБД	10–11	0.53	н.о.	–	–	
		72–73	0.85	н.о.	–	–	
		122–123	0.64	н.о.	–	–	
		222–223	1.07	н.о.	–	–	
ст. 5224 57	ТН	0–2	0.75	н.о.	–	–	
		15–17	0.92	н.о.	–	–	
ст. 5223 56	ТН	0–2	0.85	н.о.	–	–	
		16–18	0.95	н.о.	–	–	
ст. 5215-2 26	ТН	0–2	1.19	н.о.	–	–	
		15–17	0.95	н.о.	–	–	
ст. 5218 18	ТН	0–3	1.87	н.о.	–	–	
		5–8	1.51	н.о.	–	–	
		22–25	1.69	н.о.	–	–	
Шельф Карского моря по [13]							
ст. 4960 120	ТН	0–1	0.67	1.0	22.8	1.9	
		1–7	1.59	200	86.2	7.2	
ст. 4990 114	ТБД	0–1	1.04	181	98.2	8.2	
		1–7	1.53	234	113	9.4	
		7–15	1.33	190	118	9.8	
		90–100	2.82	167	134	11.2	

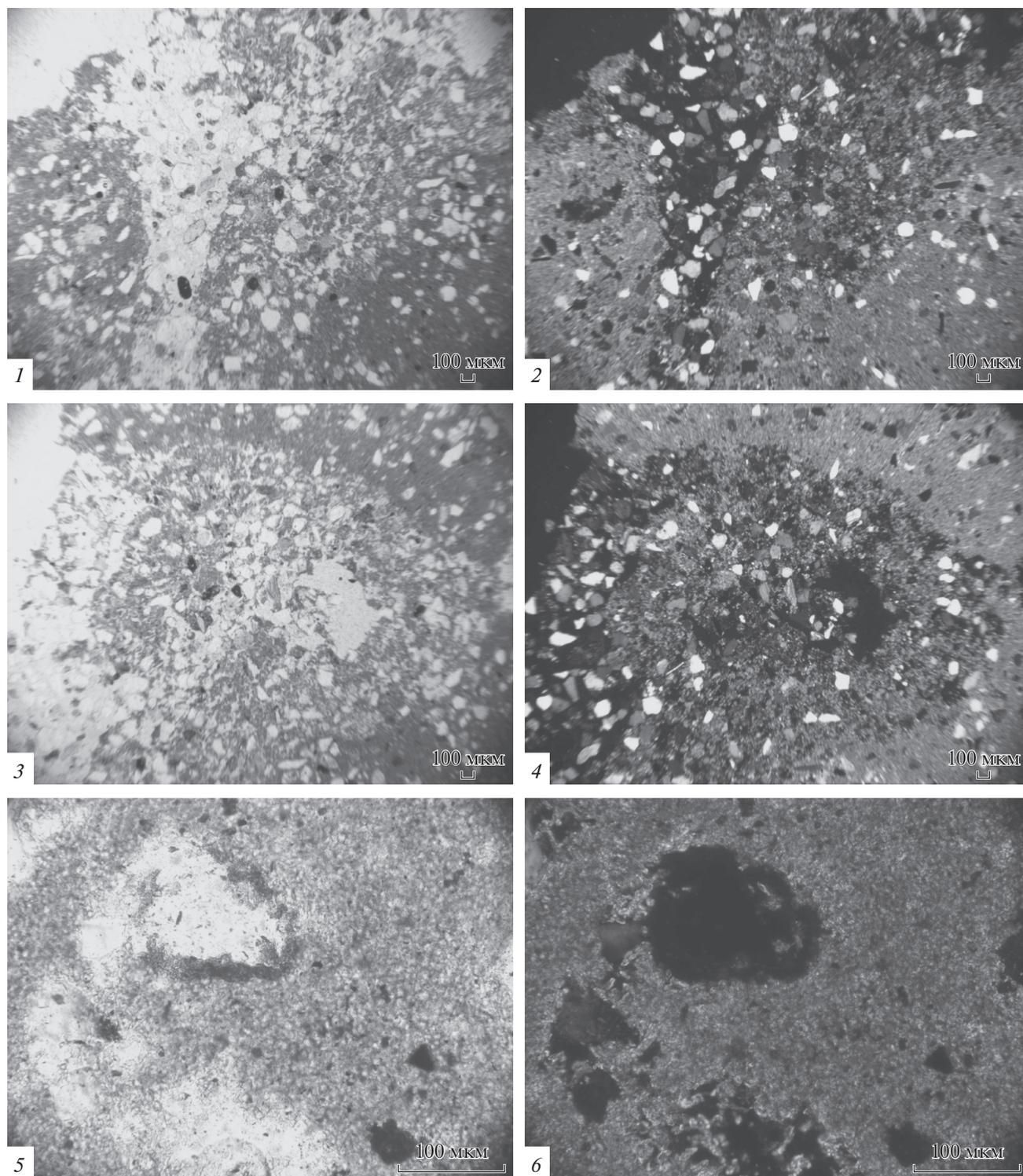


Рис. 6. Микрофотографии шлифов карбонатных стяжений, полигон “Сипы”: 1, 2 – биотурбитовая микротекстура, продольный срез хода илоеда (1 – в параллельных николях, 2 – в скрещенных николях); 3, 4 – биотурбитовая микротекстура, поперечный срез хода илоеда (3 – в параллельных николях, 4 – в скрещенных николях); 5, 6 – заполнение поры органическим веществом (5 – в параллельных николях, 6 – в скрещенных николях). Масштаб в нижнем правом углу кадра – 100 мкм.

Таблица 6. Минеральный состав карбонатных стяжений и вмещающих осадков полигона "Сипы" и "Фоновой" ст. 5223, %

Орудие отбора Горизонт, см	ТБД-1		ТБД-2		ТН-2		ТН-1		ТН-2		ТБД-1	ТБД-2	ТН-5223									
	24-25	6-7	8-11	11-12	12-13	5-10	0-0.5	1-3	3-15a	3-156	8-15a	8-156	4-9	16-23	0-2	2-12	12-19					
минерал	вн.з.		вн.з.		вн.з.		вн.з.		вн.з.		вн.з.		вн.з.		вн.з.		вн.з.					
	карбонатные стяжения										вмещающие осадки										фоновые осадки	
Кварц	30	27	33	15	10	18	12	16	17	16	16	16	19	25	11	19	18	24	17	30		
Альбит	22	30	22	18	20	20	23	21	24	30	33	35	35	11	32	38	32	29	32	28		
Микроклин	11	14	2	12	12	11	16	11	14	12	13	15	15	15	17	15	15	10	12	10		
Амфибол	3	3	3	3	3	4	4	3	5	4	4	5	4	3	4	4	4	4	4	3		
Mg-кальцит-1	14	8	9	14	16	12	8	15	1	-	1	1	1	1	1	1	-	-	-	-		
Mg-кальцит-2	5	7	8	18	24	19	23	20	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1	1		
Арагонит	-	-	2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
Смектит	3	-	-	4	-	-	сл	3	14	15	11	13	11	10	11	10	11	6	6	6		
Иллит	7	7	7	8	9	7	8	7	5	4	3	4	3	3	3	2	3	11	13	11		
Каолинит	2	2	2	3	3	3	2	2	5	6	6	-	4	4	5	4	4	4	4	3		
Хлорит	3	2	2	3	3	3	3	2	6	6	5	5	1	1	-	1	2	5	6	4		
Гипс	-	-	-	2	-	3	-	-	2	-	-	-	-	-	-	1	2	-	-	-		
Пироксен	-	-	-	-	-	-	-	-	5	4	4	-	-	-	4	-	4	4	4	3		
Доломит	-	-	-	-	-	-	-	-	6	9	5	5	1	1	6	5	5	3	1	1		

Примечание. Вн. з. – внутренняя зона, вш. з. – внешняя зона, сл – следы.

мента, участвовал вместе со скаленоэдрическими кристаллами Mg-кальцита в образовании инкрустаций на стенках пор в пелитоморфном глинисто-карбонатном цементе (рис. 7).

В парагенезе с Mg-кальцитом образовывался пирит, кристаллизация которого протекала с участием микроорганизмов (рис. 7). Пирит является основной формой дисульфида железа в составе карбонатных стяжений и существует в виде отдельных индивидов сферической морфологии (~1 мкм) и их агрегатов — фрамбоидов (до 6.4 мкм).

Стяжения нередко имели включения детрита (обрывки тканей флоры и фауны). По детриту развивались гидроокислы железа, которые образовывали “маты” и “цепочки” (ТБД-2. 8–11 см). На отдельных участках стяжений отмечалась органо-минеральная пленка.

В шлифах наблюдались скопления тонкодисперсных включений ОВ и углефицированного атрита (рис. 6). Содержание $C_{орг}$ в карбонатных образованиях не достигало 1% (табл. 3).

Величина $\delta^{13}C-C_{карб}$ аутигенного Mg-кальцита из карбонатных стяжений варьировала в разных горизонтах от –24 до –23‰ (табл. 3, рис. 3в). Подобный изотопный состав свидетельствует о диагенетическом образовании Mg-кальцита при микробной деструкции изотопно-легкого ОВ вмещающих осадков, с участием углекислоты, образованной при окислении метана. Последнее утверждение поддерживается значениями $\delta^{13}C-C_{орг}$ карбонатных стяжений с аномально-легким изотопным составом (–44.5...–88.5‰) (табл. 3, рис. 3г).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В шельфовых арктических морях условия для осаждения и образования карбонатов не благоприятны. Современные осадки моря Лаптевых не являются исключением из этого правила. Тем не менее, в них, так же, как в Белом, Карском и других арктических морях присутствуют твердые диагенетические карбонатные образования, состоящие из терригенного обломочного материала, сцементированного Mg-кальцитом (до 40%) и глинистыми минералами [2, 3, 10].

Морские осадки полигона “Сипы”, вмещающие подобные диагенетические новообразования, отлагались на шельфе, поверхность дна которого изрезана палеодолинами [25]. Это затопленный ныне рельеф субаэрального происхождения.

В палеодолинах в результате быстрого подъема уровня моря в период голоценовых трансгрессий, сопровождавшихся отступлением береговой линии, происходило лавинное осаждение речной взвеси “в условиях высоких градиентов солёности” [20].

В палеодолинах отлагались плохо сортированные по размеру, преимущественно алевроитовые терригенные осадки, для которых характерна сильно биотурбированная микротекстура.

Размеры, состав и характер окатанности терригенных обломков свидетельствуют о неоднократном переносе обломочного материала на длинные расстояния от места залегания исходных континентальных пород и морских осадков.

Карбонатные стяжения на метановом поле “Сипы” образовались в процессе раннего диагенеза терригенно-глинистых морских осадков, характерных для шельфовых арктических морей, переживших в голоцене несколько сменяющих друг друга трансгрессий и регрессий [4]. Морские осадки подстилаются мощной толщей реликтовых пластично-мерзлых пород. В работе Романовского и Хуббертена [12] сообщается, что на арктическом шельфе Восточной Сибири периоды регрессий, по-видимому, являлись временем накопления газов ниже толщи многолетнемерзлых пород, а периоды трансгрессий — временем возможной эмиссии газов на внешнем шельфе через образующиеся сквозные талики и “разрывы” в зонах стабильности гидратов газов.

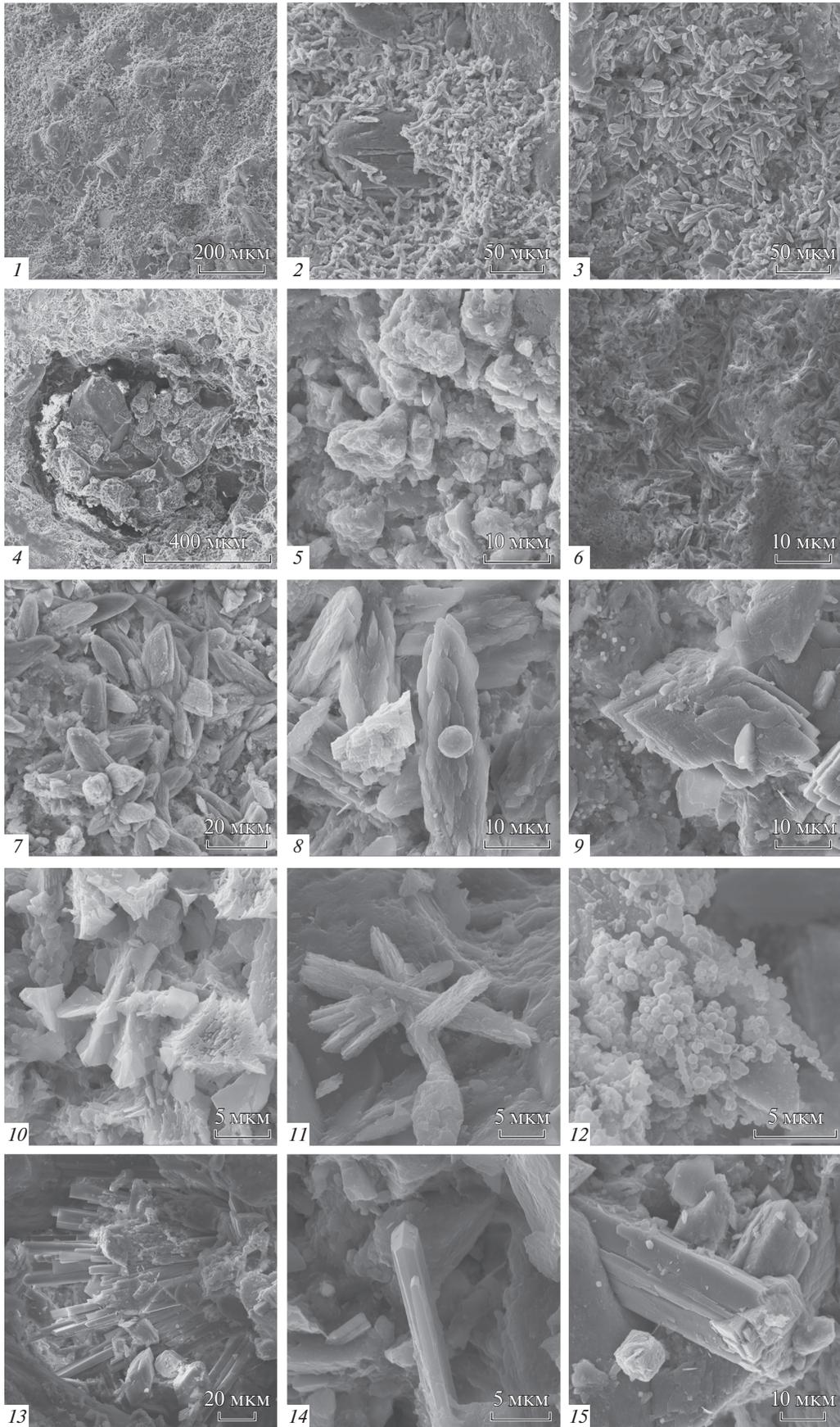
Карбонатные стяжения расположены на напластовании осадков и приурочены, как правило, к границам раздела осадков различного вещественного состава, то есть к путям возможной дегазации.

На метановом полигоне “Сипы” в придонной водной толще и в осадках присутствуют сероводород и метан. Значения Eh (–100... –120 мВ) характеризуют восстановительную обстановку, а рН (>7.5) — щелочную, что необходимо для осаждения карбонатов из первоначального коллоидного вещества, из которого формируется разнокристаллический карбонатный цемент стяжений.

Во вскрытой толще осадков однотипные карбонатные стяжения встречены не в одном, а в нескольких горизонтах. Для них характерно наличие четко выделяющихся ходов илоедов, определяющих биотурбированную микротекстуру и неравномерно зернистую структуру. Эта структура образована скоплением терригенных обломочных зерен внутри ходов илоедов и пелитоморфным глинисто-карбонатным цементом, обрамляющим эти ходы.

Карбонатные стяжения и вмещающие их осадки близки по составу обломочных и глинистых минералов. Очень пестрый минеральный состав обусловлен особенностями поставки вещества в арктических шельфовых морях, где, наряду с речным и ледовым переносом активно действуют экзарационные процессы.

Карбонатные минералы в составе стяжений представлены, по крайней мере, тремя генерациями (структурными разновидностями) Mg-каль-



← **Рис. 7.** Микрофотографии свежих сколов карбонатных стяжений, полигон “Сипы”: 1, 2 – Mg-кальцитовый цемент, обломочные минералы кварц-полевошпатового состава (ТБД-2, 6–7 см); 3 – Mg-кальцитовый цемент в поре стяжения, хорошо раскристаллизованные зерна Mg-кальцита (ТБД-2, 8–11 см); 4 – пора, заполненная обломочными зернами кварца и глинистым веществом; 5 – глинисто-карбонатное вещество в поре (ТН-2, 5–10 см); 6 – карбонатно-глинистое вещество в поре (ТБД-2, 11–12); 7 – скаленоэдрические кристаллы Mg-кальцита (ТБД-2, 8–11 см); 8 – две генерации зерен Mg-кальцита и пирит в виде агрегата – фрамбоида (ТБД-2, 12–13 см); 9 – ромбоэдрические кристаллы Mg-кальцита, кристаллиты пирита – отдельные индивиды сферической морфологии (ТН-2, 5–10 см); 10 – срастание кристаллов Mg-кальцита, две модификации Mg-кальцита (ТБД-2, 6–7 см); 11 – срастание плохо раскристаллизованных кристаллов кальцита (ТБД-1, 24–25 см); 12 – гидроокислы железа по кристаллам Mg-кальцита (ТБД-2, 8–11 см); 13 – радиально-лучистый агрегат Sr-арагонита, ромбоэдрические кристаллы Mg-кальцита в поре; 14 – призматический кристалл Sr-арагонита; 15 – прорастание кристаллов Sr-арагонита и Mg-кальцита (ТН-2, 5–10 см).

цита. В самом верхнем горизонте (5–10 см) в составе карбонатов помимо Mg-кальцита, в стяжениях установлены хорошо выраженные призматические кристаллы арагонита и его агрегаты. Этот минерал образуется, вероятно, за счет растворения и переотложения раковинного детрита. Присутствие арагонита привело к увеличению содержания Sr (0.23%) и уменьшению содержания MnO (0.13%) в стяжениях слоя 5–10 см по сравнению с более карбонатизированными стяжениями из нижних горизонтов вскрытой толщи (табл. 2).

Источником карбонатного углерода стяжений служит углерод ОБ вмещающих осадков, участвующий в процессе сульфатредукции. Углерод углекислоты, образующийся в результате процесса сульфатредукции, наследует изотопный состав $C_{орг}$ осадков ($\delta^{13}C-C_{орг} = -27\text{‰}$), характерный для аллохтонного ОБ района работ (табл. 3).

Процессы раннего диагенеза на полигоне “Сипы” осложнились за счет высачивания изотопно-легкого метана ($\delta^{13}C-CH_4 \sim 70\text{‰}$) через осадки, вмещающие карбонатные стяжения. Анаэробное окисление метана со скоростью $104\text{--}515 \text{ нМ дм}^{-3} \text{ сут}^{-1}$ (на “поле погонофор” до $3040 \text{ нМ дм}^{-3} \text{ сут}^{-1}$) приводило к образованию дополнительных порций углекислоты, которая участвовала в растворении и перекристаллизации первичного изначально коллоидного, а позднее Mg-кальцита цемента (табл. 5). В результате, очевидно, образовывалась вторая и третья структурные разновидности Mg-кальцита – хорошо выраженные скаленоэдрические и ромбоэдрические кристаллы.

Подводя итог, следует еще раз подчеркнуть, что наличие трех генераций Mg-кальцита (арагонита) может объясняться наложением процессов карбонатообразования за счет окисления метана на сформированные ранее аутигенные карбонаты в местах повышенного содержания $C_{орг}$ в осадках, то есть на участках массового развития бентосных беспозвоночных. Эти организмы способствуют перемещению наиболее лабильных форм ОБ, а также минерального вещества с уровня границы вода–дно вглубь осадка (до ~40 см). Дегградация этого ОБ с образованием CO_2 приводит к осажде-

нию карбонатных минералов, приуроченных к ходам илоедов, в частности, погонофор. В дальнейшем приток метаносодержащих растворов в осадок и анаэробное окисление метана являются дополнительным источником для перекристаллизации и осаждения явнокристаллических разновидностей Mg-кальцита и крупнокристаллического арагонита в порах глинисто-карбонатного пелитоморфного цемента.

Участие процессов анаэробного окисления метана в образовании карбонатных стяжений подтверждается изотопно-легким составом $C_{орг}$, колеблющемся в пределах от -44.5 до -88.5‰ (табл. 3). Аномально-низкие значения $\delta^{13}C-C_{орг}$ карбонатных стяжений подтверждают очень медленный процесс микробного анаэробного метаноокисления.

Расчет по уравнению материально-изотопного баланса показал, что в стяжениях содержится от 65 до 83% седиментационно-диагенетического пелитоморфного Mg-кальцита. Соответственно, на долю “methane-derived” Mg-кальцита приходится от 17 до 35%.

Следует отметить, что в современных отложениях метанового полигона не был обнаружен икаит, несмотря на, казалось бы, соблюдение главных необходимых условий для его осаждения: отрицательных температур на дне и подтока метана.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые описаны крупные, твердые карбонатные стяжения в современных шельфовых осадках моря Лаптевых, образованные из углекислоты, являющейся продуктом деструкции ОБ осадков, при участии бактериальной сульфатредукции и процесса анаэробного окисления метана с участием метаноокисляющих микроорганизмов. Показано, что эти стяжения по морфологии, текстурно-структурным характеристикам и составу сильно отличны от других карбонатных новообразований донных осадков арктических морей (рис. 1, 5), описанных ранее в литературе [2–5, 7, 9, 17–19, 21–24].

Изотопный состав карбонатного и органического углерода аутигенных карбонатных стяже-

ний несет информацию о генезисе углекислоты, участвующей в их образовании и о происхождении C_{org} исходного седиментационного и заключенного в стяжениях.

Аутигенное карбонатообразование в шельфовых арктических морях служит биогеохимическим фильтром, уменьшающим поток метана из донных отложений в водную толщу и в атмосферу.

Авторы благодарят академика А.П. Лисицына и академика М.В. Иванова за поддержку работы, А.Ю. Мирошникову за помощь в подготовке шлифов и при отборе материала, А.Н. Новигатского, А.И. Мамочкину, В.В. Маркелова, Г.В. Малафеева, А.А. Удалова, В.Ю. Русакова, З.Ю. Реджепову за помощь в сборе проб, С.А. Шуку за предоставленные гидрофизические данные, А.Г. Боева, Т.С. Прусакову, И.И. Русанова, Н.В. Лобуса, А.А. Полухина за помощь при анализе проб.

Экспедиционные исследования выполнены при поддержке РФФИ (проект № 14-05-05003Кар_а). Лабораторные исследования поддержаны программой Президиума РАН I.32П. Изучение изотопного состава углерода метана, органического вещества и карбонатов проводилось за счет средств РФФИ (грант № 14-04-00682). Интерпретация данных выполнена в рамках Государственного задания ИО РАН на 2015–2017 гг. по теме № 0149–2014–0026 и проекта РНФ № 14-17-00681.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Безруков П.Л., Лисицын А.П. Классификация осадков современных морских водоемов // Геологические исследования в Дальневосточных морях. Тр. ИО АН СССР. Т. XXXII. М.: АН СССР, 1960. С. 3–14.
2. Галимов Э.М., Кодина Л.А., Степанец О.В., Коробейник Г.С. Биогеохимия Российской Арктики. Карское море. Результаты исследований по проекту SIRRO 1995–2003 годы // Геохимия. 2006. № 11. С. 1139–1191.
3. Гептнер А.Р., Ветошкина О.С., Петрова В.В. Новые данные о составе стабильных изотопов глендонитов Белого моря и их генезис // Литология и полезные ископаемые. 2014. № 6. С. 506–524.
4. Гусев Е.А., Матюшев А.П., Рудой А.С., Усов А.Н. Четвертичные отложения центральной части Карского моря // Опыт системных океанологических исследований в Арктике / Под ред. Лисицына А.П. и др. М.: Научный мир, 2001. С. 553–558.
5. Каплан М.Е. Кальцитовые псевдоморфозы (псевдогеймосент, яровит, тинолит, глендонит, беломорские рогульки) в осадочных породах. Происхождение псевдоморфоз // Литология и полезные ископаемые. 1979. № 5. С. 125–141.
6. Крылов А.А., Логвина Е.А., Матвеева Т.В. и др. Икаит ($CaCO_3 \cdot 6H_2O$) в донных отложениях моря Лаптевых и роль анаэробного окисления метана в процессе его образования // Записки Российского минералогического общества. 2015. Т. 144. № 4. С. 61–75.
7. Леин А.Ю. Аутигенное карбонатообразование в океане // Литология и полезные ископаемые. 2004. № 1. С. 3–35.
8. Леин А.Ю., Иванов М.В. Биогеохимический цикл метана в океане. М.: Наука, 2009. 576 с.
9. Леин А.Ю., Маккавеев П.Н., Саввичев А.С. и др. Процессы трансформации взвеси в осадок в Карском море // Океанология. 2013. Т. 53. № 5. С. 643–679.
10. Леин А.Ю., Русанов И.И., Пименов Н.В. и др. Биогеохимические процессы циклов серы и углерода в Карском море // Геохимия. 1996. № 11. С. 1027–1044.
11. Лисицын А.П., Петелин В.П. К методике предварительной обработки проб морских осадков в судовых условиях // Тр. Института океанологии. 1956. Т. XIX. С. 240–251.
12. Романовский Н.Н., Хуббертен Х.-В. Криолитозона и зона стабильности гидратов газов на шельфе моря Лаптевых (основные результаты десяти лет российско-германских исследований) // Криосфера Земли. 2006. Т. X. № 3. С. 61–68.
13. Саввичев А.С., Захарова Е.Е., Веслополова Е.Ф. и др. Микробные процессы циклов углерода и серы в Карском море // Океанология. 2011. Т. 50. № 6. С. 942–957.
14. Степанова С.В., Полухин А.А., Костылева А.В. Гидрохимическая структура вод в восточной части моря Лаптевых осенью 2015 г. // Океанология. 2017. Т. 57. № 1. С.
15. Суханова И.Н., Флинт М.В., Георгиева Е.Ю. и др. Структура сообществ фитопланктона в восточной части моря Лаптевых // Океанология. 2017. Т. 57. № 1. С.
16. Шишкина О.В. Геохимия морских и океанических иловых вод. М.: Наука, 1972. 228 с.
17. 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. P. 129–144.
18. Kodina L.A., Tokarev V.G., Vlasova L.N., Korobeinic G.S. Contribution of biogenic methane to ikaite formation in the Kara Sea: evidence from the stall carbon isotope geochemistry // Proc. Marine Science. V. 6. Amsterdam: Elsevier. 2003. P. 349–374.
19. Kodina L.A., Tokarev V.G., Vlasova L.N., Pribylova T.N. Carbonate minerals ikaite and glendonite and carbonate nodules in Holocene Kara Sea sediments: geological and isotopic evidence // Rep. Pol. Mar. Res. 2001. V. 393. P. 189–196.
20. Kuptsov V.M., Lisitzin A.P. Radiocarbon of Quaternary along shore and bottom deposits of the Lena and the Laptev Sea sediments // Marine Chemistry. 1996. V. 53. P. 301–311.
21. Pauly H. "Ikaite", a new mineral from Greenland Arctic // Arctic. 1963. V. 16. № 4. P. 263–264. <http://dx.doi.org/doi.10.14430/arctic3545>.

22. *Schubert C.J., Nürnberg D., Scheele N. et al.* ^{13}C isotope depletion in ikaite crystals: evidence for methane release from the Siberian shelves? // *Geo-Marine Letters*. 1997. V. 17. P. 169–174.
23. *Shearman D.J., McGugan A., Stein C., Smith A.J.* “Ikaite”, $\text{CaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, precursor of the thinolites in the Quaternary tufas and tufa mounds of the Lahontak and Mono Lake basins, western United States // *GSA Bulletin*. 1989. V. 101. P. 913–917.
24. *Suess E., Balzer W., Hesse K.-F. et al.* Calcium carbonate hexahydrate from organic-rich sediments of the Antarctic shelf: precursors of glendonites // *Science*. 1982. V. 216. Issue 4550. P. 1128–1131.
25. *Taldenkova E., Bauch H.A., Stepanova A. et al.* Postglacial to Holocene history of the Laptev Sea shelf as reflected in molluscan, ostracodal, and foraminiferal faunas // *Global and Planetary Change*. 2005. № 4. P. 223–251.
26. *Welhan J.A., Lupton Y.E.* Light hydrocarbon gasses in Guaymas Basin hydrothermal fluids: thermogenic versus abiogenic origin // *American Assoc. Petrol. Geol. Bull.* 1987. V. 71. P. 215–223.

Authigenic Mg-Calcite on Methane Cold Vent Area in the Laptev Sea

M. D. Kravchishina, A. Yu. Lein, A. S. Savichev, L. E. Reykhard, O. M. Dara, M. V. Flint

Authigenic minerals were studied in the Holocene shelf sediments of the Laptev Sea (methane cold vent area “Seepage”, depth 71 m). The large solid carbonate concretions with Mg-calcite cement were found in recent sediments of the Arctic shelf seas for the first time. These concretions differ from than the previously known glendonites and concretions in the bottom sediments of the White, Kara, Okhotsk, and others seas. Morphology, microstructure, and composition of the new growth were studied. Stadial formation of carbonates was revealed the (structural varieties of Mg-calcite, aragonite). The leading role of organic matter in the authigenic carbonate formation was revealed i.e. the formation of sedimentation and diagenetic Mg-calcite. The implication of methane as the carbon source for authigenic carbonate formation was estimated. It was found that the share of methane-derived carbon was 17–35% in Mg-calcite of concretions. Mg-calcite of concretions has $\delta^{13}\text{C}-\text{C}_{\text{carb}}$ values between -24 and -23‰ PeeDee Belemnite (PDB) and $\delta^{13}\text{C}-\text{C}_{\text{org}}$ values between -44.5 and -88.5‰ PDB.