

ИКАИТ В ЗОНЕ МЕТАНОВОЙ АНОМАЛИИ НА КОНТИНЕНТАЛЬНОМ СКЛОНЕ ЯПОНСКОГО МОРЯ

© 2020 Р.Б. Шакиров¹, А.В. Сорочинская¹, А.В. Яцук¹, К.И. Аксентов¹,
А.А. Карабцов², В.И. Вовна³, И.С. Осьмушко³, В.В. Короченцев³

¹Тихоокеанский океанологический институт имени В.И. Ильичева ДВО РАН,
Владивосток, Россия, 690041; e-mail: ren@poi.dvo.ru, sorochin2001@mail.ru

²Дальневосточный геологический институт ДВО РАН, Владивосток, Россия, 690022; e-mail: karabzov@fegi.ru

³Дальневосточный федеральный университет, Владивосток, Россия, 690922; e-mail: vovna.vi@dvfu.ru

Представлены результаты изучения аутигенных карбонатных конкреций, обнаруженных в донных отложениях на юго-западном континентальном склоне залива Петра Великого (Японское море). Конкреции зафиксированы в алевропелитовом осадке предположительно позднеплейстоцен-голоценового возраста с аномально высокими концентрациями метана (до 13% об.). Данные рентгеноструктурного анализа показали, что внутренняя часть карбонатных конкреций состоит из кальцита, а внешняя — из икаита. После пребывания икаита в течение суток при комнатной температуре он трансформировался в кальцит и ватерит. Изотопный состав углерода ($\delta^{13}\text{C}$) и кислорода ($\delta^{18}\text{O}$) образцов варьирует от -21.2‰ до -20.0‰ и от 1.3 до 1.49‰ VPDB соответственно. Такие значения $\delta^{13}\text{C}$ предполагают, что основным источником углерода при формировании икаита являлось органическое вещество. Аномальные концентрации метана в осадках могут свидетельствовать о наличии на изучаемой площади газогидратов, при разрушении которых возникают условия, благоприятные для формирования икаита. Исследуемая площадь может быть проявлением нового газогидратоносного района в Японском море. Зафиксированы три энергетических состояния атомов углерода, что является новым в исследовании аутигенной карбонатной минерализации.

Ключевые слова: залив Посьета, Японское море, икаит, глендонит, метан.

ВВЕДЕНИЕ

В период 21.09.2017 г. — 31.10.2017 г. в рамках программы фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2013–2020 гг. Тихоокеанским океанологическим институтом (ТОИ) ДВО РАН была выполнена комплексная геолого-геофизическая экспедиция на научно-исследовательском судне (НИС) «Академик Опарин» (Валитов и др., 2019). Основной целью экспедиции являлось проведение комплексных геолого-геофизических, газогеохимических и океанографических исследований на севере Японского моря и в сейсмоактивной зоне Татарского пролива. Одной из задач было детальное изучение газогеохимического режима на шельфе и континентальном склоне Приморья в районе залива Посьета, где по данным исследований 2011 г. были обнаружены аномальные поля метана и газовые факелы (Буров и др., 2018;

Обжиров, 2007, 2013). В результате экспедиционных работ на НИС «Академик Опарин» подтверждены аномально высокие концентрации метана в осадках, а также обнаружены конкреции икаита в зоне метановой аномалии. Аутигенные субаквальные карбонаты считаются одними из наиболее важных индикаторов проявления газовых потоков (активных и палеосипов) в океане. Биогеохимический процесс их образования поддерживает равновесие в углекислотной системе литосфера-океан-атмосфера и баланс углерода и кальция на планете (Леин, 2004; Николаева и др., 2007). Среди карбонатных образований давно известны устойчивые формы — глендониты (синонимы: гоннойши, «беломорские рогульки» и т.д.), образующие конкреции, корки, стяжения из кальцита, магниезиального кальцита, арагонита (Бродская, Рентгартен, 1975; Захарова, 1973; Каплан, 1979). Изучение условий образования глендонитов позволяет реконструировать

палеотемпературные режимы формирования вмещающих их осадков более древних эпох (Rogov et al., 2017).

Гораздо реже фиксируются в осадках конкреции икаита, который неустойчив в условиях атмосферного давления и плюсовых температур. Икаит, метастабильный гексагидрат карбоната кальция ($\text{CaCO}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$), впервые в природных условиях описан Паули (Pauly, 1963) у юго-западной окраины Гренландии в фьорде Икка, в честь которого он и получил свое название. Икаит остается стабильным при температуре ниже $+4^\circ\text{C}$, выше этой температуры он разлагается на кальцит и воду (Bischoff et al., 1993; Larsen, 1994). Это составляет определенную сложность сохранения его в условиях экспедиции для выполнения лабораторных анализов. Обнаруженные конкреции икаита хранят при отрицательной температуре. Также, по опыту авторов, икаит сохраняется до нескольких месяцев, если конкреции не извлекать из вмещающих осадков и хранить в холодильнике при $+2 - +4^\circ\text{C}$.

Икаит описан в морских отложениях пролива Брансфилд (Антарктида) (Suess et al., 1982). Известны находки икаита в Карском море (Гусев и др., 2001), в море Лаптевых (Крылов и др., 2015), в Охотском море (Greinert, Derkachev, 2004). В пределах российского сектора Японского моря о находках икаита ранее не было известно.

РАЙОН РАБОТ

Залив Посьета (рис. 1) находится в юго-западной части залива Петра Великого (Японское море) и ограничивается на северо-востоке полуостровом Гамова, на котором расположен одноименный мыс, на юго-западе — материковым склоном. На границе шельфовой зоны и континентального склона расположен Гамовский каньон, который представляет собой крупный желоб, пересекающий шельф и материковый склон северо-западной части Японского моря. Основное русло каньона врезано в шельф на глубину от 200 до 500–700 м и является ложбиной со склонами различной крутизны и постепенно увеличивающейся глубиной (Григорьева, Ивин, 2015).

Газогеохимический профиль в районе залива Посьета состоял из 5 станций в интервале глубин моря 100–1200 м и пересекал вкрест шельф и крутой континентальный склон (рис. 1). В последние годы интерес к изучению распределения метана и других газов в заливе Петра Великого возрос в связи с обнаружением полей с аномально высокими содержаниями углеводородных газов, углекислого газа, гелия, водорода на его шельфе. Структурно аномальные поля метана связаны, в основном, с разломами и особенно тяготеют к ослабленным зонам, которые формируются на

их пересечении. Фиксирующиеся в этом районе глубинные землетрясения поддерживают газопроницаемость разломных зон (Буров и др., 2018; Шакиров, 2018).

Преыдушими исследованиями были выявлены участки с аномально высокими концентрациями метана в придонном слое воды (до 3.6 нМ/л) и в поровой воде донных осадков на шельфе (Мишукова и др., 2009; Обжиров, 2007, 2013). Гидроакустическими и сейсмоакустическими методами зафиксировано большое количество «факелов» и других аномалии газовой природы в основном на шельфе до глубин 400 м, что свидетельствует о присутствии свободного метана в донных осадках (Буров и др. 2018; Карнаух и др. 2019). В районе Гамовского каньона были отмечены многочисленные признаки современной геологической активности: разломы и складки в молодых отложениях, оползни и скопления переотложенных осадочных масс на восточном склоне (Астахов и др. 2011). Исследования, проведенные в прибрежных гидрогеологических скважинах района залива Посьета, показали очень высокие концентрации метана в воде скважин (до 4–7 мл/л), и до 1000 нл/л концентрации тяжелых углеводородных газов (Обжиров, 2007; Шакиров, 2015).

Исследуемая акватория приурочена к площади сочленения глубинных разломов северо-западного (Западно-Приморский, Виноградовский) и северо-восточного (Уссурийский, Береговой и Прибрежный) простираения. В структурно-геологическом строении района участвуют сложно дислоцированные структуры, сложенные палеозойскими терригенными, вулканогенно-карбонатно-терригенными отложениями, магматическими образованиями складчатого фундамента и эффузивами, вулканитами и осадочными отложениями кайнозойского чехла (Государственная..., 2002; Объяснительная..., 2000). Район работ расположен в пределах прогнозной нефтегазоносной площади залива Петра Великого. Газоматеринскими источниками района исследований являются разновозрастные углисто-глинистые сланцы, углстые аргиллиты и алевролиты, пропластки и пласты торфов, лигнитов, бурых и переходных к каменным углей, а также предполагаемые газовые, конденсатно-газовые скопления и залежи пород фундамента и кайнозойского чехла (Геология..., 1969; Объяснительная..., 2000).

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Осадки отбирались ударной прямооточной трубкой (длина 420 см, внутренний диаметр 90 мм) с последующим литологическим описанием и изучением особенностей распределения концентраций углеводородных газов (УВГ).

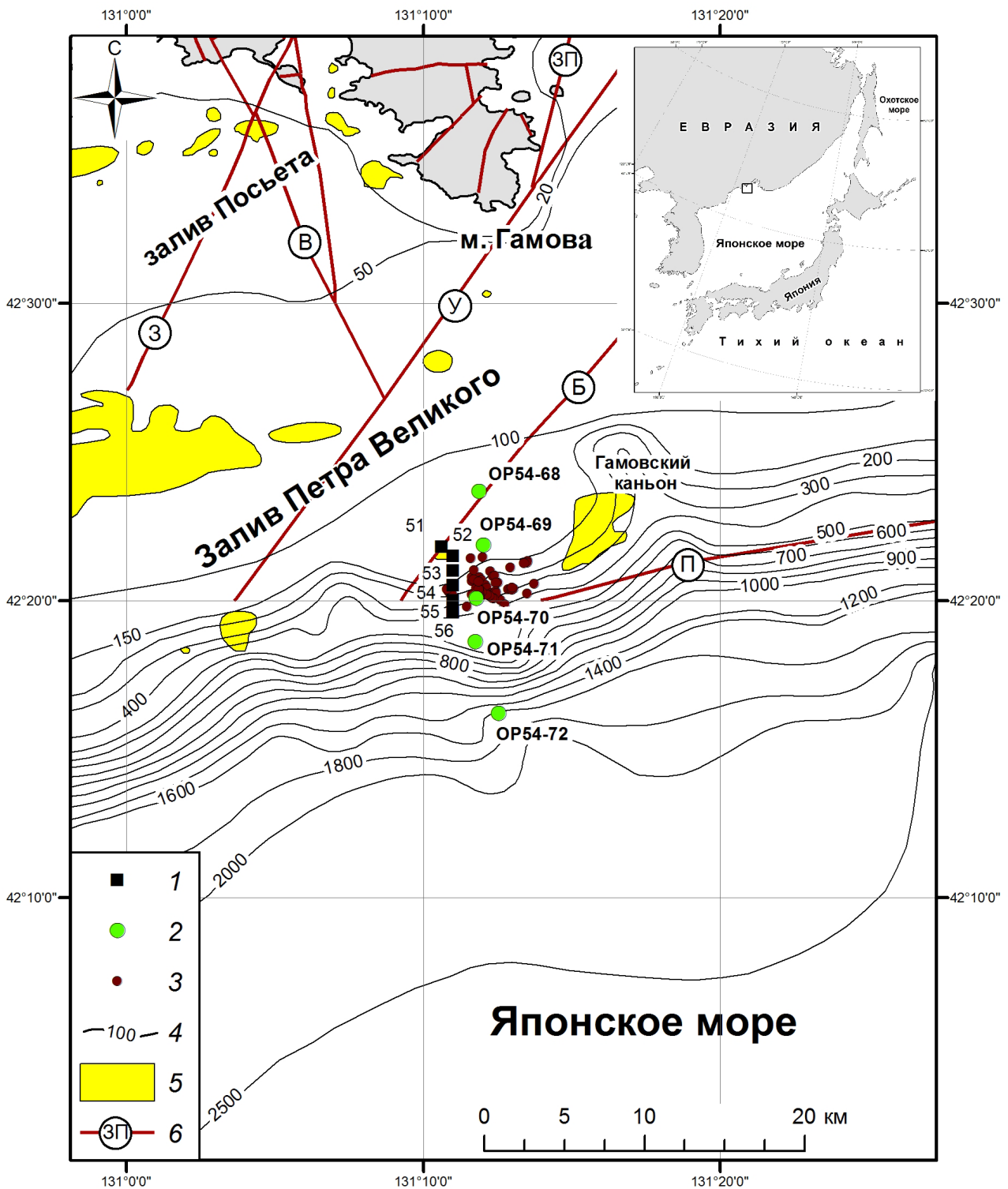


Рис. 1. Карта района работ и станций отбора проб донных отложений: 1 — станции отбора проб в 2011 г. (Бузов и др., 2018); 2 — станции отбора проб в 2017 г. (Валитов и др., 2019); 3 — гидроакустические аномалии (факелы); 4 — изобаты, м; 5 — акустические аномалии в осадочном чехле, связанные с наличием приповерхностных скоплений газа (Карнаух и др., 2019); 6 — разломы (названия разломов обозначены буквами в кружках): ЗП — Западно-Приморский; У — Уссурийский; Б — Береговой; П — Прибрежный; З — Зарубинский; В — Виноградовский (Государственная..., 2002).

Fig. 1. Map of working area and stations for sampling bottom sediments: 1 — sampling stations in 2011 (Burov et al., 2018); 2 — sampling stations in 2017 (Valitov et al., 2019); 3 — hydroacoustic anomalies (flares); 4 — isobaths, m; 5 — acoustic anomalies in the sedimentary covering related to near-surface gas accumulations (Karnaukh et al., 2019); 6 — faults (fault names are indicated by letters in circles): ЗП — West Primorsky; У — Ussuriysky; Б — Beregovoy; П — Pribrezhny; З — Zarubinsky; В — Vinogradovsky (State ..., 2002).

Концентрации метана и тяжелых углеводородных газов в осадках определялись методом равновесных концентраций («head space») на борту судна (Хакенберг, Шмидт, 1979) и методом термовакуумной дегазации (ТВД) в береговых условиях на газовом хроматографе «КРИСТАЛЛ-ЛЮКС-4000М» (Россия) с модулем ИПИД/2ДТП. Ошибка определения составляла не более 5%. Гранулометрический анализ вмещающих осадков выполнен на лазерном дифрактометре «Analyzette-22 NanoTec (Fritsch)» производства Германии. Предварительно пробы в естественном состоянии замораживались и потом подвергались лиофильной сушке. Полученная сухая рыхлая консистенция в дальнейшем гомогенизировалась. Время диспергации ультразвуком составляло 5 минут. Использовалась максимальная мощность насоса, чтобы избежать осаждения крупноразмерных частиц. Правильность результатов проверялась на эталонном образце F-500 0.3–300 мкм (Fritsch). Статистическая обработка проводилась с помощью программной надстройки Excel GRADISTATv8 (Blott, Pye, 2001), при этом использовалась международная шкала граничных фракции (Wentworth, 1922) и трехкомпонентная типизация (Shepard, 1954). В данной статье приводятся данные по основным фракциям: пелит — <4 мкм; алевроит — 4–63 мкм; песок — 62–2000 мкм. Также было принято смешанные осадки называть миктитами.

Карбонатные образования описаны в лаборатории микро- и наноисследований Дальневосточного геологического института (ДВГИ) ДВО РАН с использованием стереомикроскопов «Stemi-DV-4» и «Discovery V-12» с цифровой камерой, произведенных в Германии. Диагностика карбонатных минералов проводилась методом рентгеновской порошковой дифрактометрии на рентгеновском дифрактометре Rigaku MiniFlex II (Rigaku, Japan) с излучением Cu-K α в лаборатории рентгеновских методов ДВГИ ДВО РАН. Определение фаз осуществлялось с помощью программного обеспечения, которое поставлялось вместе с прибором (PDXL), и базы данных ICDD (International..., 2012) для расшифровки рентгенограмм. Съемка образца, извлеченного из морозильной камеры, осуществлялась в два этапа: через 2 часа и через сутки его нахождения при комнатной температуре. Съемка велась в режиме «continuous method» в диапазоне углов 2θ 3°–70°, скорость 1 град/мин. Коррекция пиков проводится ежеквартально с использованием кремния металлического.

Содержание органического углерода во вмещающих осадках определялось в ТОИ ДВО РАН методом сжигания на анализаторе фирмы «SHIMADZU» (Япония), аналитик Марьяш А.А.

Изотопный анализ кислорода и углерода карбонатов выполнен в аналитическом центре

ДВГИ ДВО РАН с использованием высоковакуумной системы для разложения карбонатов в 100% фосфорной кислоте в вакуумных условиях при температуре 95°C (Velivetskaya et al., 2009). Очистка выделенного CO₂ произведена методом криогенного разделения. Измерение изотопного состава выполнено на изотопном масс-спектрометре MAT 253 (Thermo Fisher Scientific, Германия). Измерения изотопного состава проведены относительно лабораторного стандарта, калиброванного по международным стандартам NBS-18, NBS-19 и IAEA-CO-8. Результаты измерений $\delta^{18}\text{O}$ и $\delta^{13}\text{C}$ выражены в промилле (‰) и даны в отношении к международным стандартам VSMOW и VPDB, соответственно. Международный стандарт VSMOW (Vienna Standart Mean Ocean Water) был создан на основе дистиллированной океанической воды, собранной из разных частей света, оригинальный стандарт VPDB (Vienna Pee Dee Belemnite) создан на основе морских окаменелостей мелового периода *Belemnitella americana* формации Pee Dee в Южной Каролине). Погрешность определения величин $\delta^{18}\text{O}$ и $\delta^{13}\text{C}$ (1σ) составляла $\leq 0.1\text{‰}$ для образцов.

Эксперимент методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) проводили на сверхвысоковакуумном фотоэлектронном спектрометре марки Omicron (Omicron Nanotechnology, Германия) с полусферическим анализатором (радиус кривизны 125 мм) и источником излучения с энергией 1253.6 эВ (линия MgK α). Образцы в виде крошки наносились на клейкую поверхность ровным слоем, достаточным для исключения сигналов подложки. Участки спектров характеристических линий атомов записывали при энергии пропускания анализатора 20 эВ. Аппаратная функция спектрометра в режиме записи линий характеристических уровней атомов, определенная по контуру линии *Ag3d5/2*, имела ширину на полувысоте 1.2 эВ. Обработку спектров проводили по стандартным процедурам с использованием программы CASA XPS (Casa XPS, 1999–2006). Калибровка шкалы энергии связи электронов выполнена по методике внутреннего стандарта, в качестве которого был выбрана линия C1s (285.0 эВ). Интерпретация фотоэлектронных спектров основывались на приемах, приведенных в монографии (Вовна, 2018). Анализ химических состояний проводился с привлечением сведений по большому количеству соединений из монографии (Нефедов, 1984).

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Три карбонатные конкреции обнаружены в керне станции OP54-71 на континентальном склоне Японского моря (глубина моря 380 м) в интервале 206–207 см ниже поверхности дна

в алевропелитовом осадке предположительно позднеплейстоцен – голоценового возраста. Конкреции находились в керне диаметром 90 мм отдельно друг от друга. Первая конкреция была зафиксирована на борту судна при описании керна на горизонте 206 см (рис. 2). Позднее, в стационарных лабораторных условиях в ТОИ были описаны еще две конкреции на горизонте 207 см. Конкреции плотные и сложены практически кристаллами карбоната, примеси терригенного материала незначительны.

Вмещающие осадки. Керн станции ОР54-71 имеет длину 238 см. Осадок в трубке достаточно плотный по всему разрезу, цвет меняется от зеленовато-серого в верхней части до темно-серого в нижней части. По всей длине керна отмечается ракушечный детрит, более насыщены ракушкой прослойки 88–106 см, 138–140 см, 148 см. Начиная с горизонта 100 см, ощущался запах сероводорода.

Результаты гранулометрического анализа показали, что донные отложения в значительной степени состоят из песчаной (до 75%) и алевритовой (от 15 до 67%) фракций. Содержание пелитовой фракции варьирует от 10 до 31%. Соответственно, преобладающими типами осадков являются алевритовый песок и миктит, при этом наблюдается увеличение доли грубозернистых фракций осадка к поверхности морского дна (рис. 3). По разрезу встречаются слои с мини-

мальным содержанием песка (106 см, 223 см). Сортировка осадков характеризуется от плохой до очень плохой. Асимметрия смещена в сторону песчаных фракций, кривая распределения стремится к нормальному с одной модой, редко двумя.

Содержание $C_{орг}$ в осадке варьирует от 0.53 до 1.91%. В интервале 0–1 см концентрация $C_{орг}$ 0.9%, затем содержание $C_{орг}$ уменьшается до минимального значения 0.53%, и с интервала 60 см до забоя керна отмечается достаточно равномерное повышение $C_{орг}$ до 1.91%. Средняя величина $C_{орг}$ для интервала 0–55 см — 0.65%, для интервала 60–233 см — 1.45%.

Концентрация метана в осадках на станции ОР54-71, измеренная методом «headspace», изменяется от 0.96 мкл/дм³ на горизонте 0–10 см до 9864.2 мкл/дм³ на горизонте 200 см и достигает максимума на горизонте 230 см — 35802.5 мкл/дм³ (рис. 4). Метод ТВД дает содержания метана в осадке до 13% об. Концентрации метана такого порядка характерны для гидратоносных осадков Охотского и Японского морей (Шакиров, Обжиров, 2009).

Карбонатные конкреции. Конкреция I, найденная в интервале 206 см имеет овальную форму и размер 28×18×16 мм. Строение конкреции радиально-лучистое, в центре — отверстие круглой формы. От отверстия идут трещинки, которые



Рис. 2. Центральная часть глендонит-икаитовой конкреции I в осадке непосредственно после поднятия керна в судовую лабораторию. Фото Р.Б. Шакирова.

Fig. 2. The central part of glendonite-ikaite concretion I in the sediment immediately after the core was brought aboard to the ship's laboratory. Photo by R.B. Shakirov

разбивают конкрецию на сектора. Центральная часть конкреции сложена молочно-белыми и бежево-коричневыми агрегатами мелких кристаллов карбоната (до 5 мм). Рентгеноструктурный анализ определяет их как кальцит. Конкреции II и III, найденные на горизонте 207 см, имеют почти идеальную шарообразную форму. Размеры конкреций — 15×16×15 мм и 22×22×20 мм, соответственно. Внутренние части конкреций также сложены молочно-белыми и бежево-коричневыми агрегатами мелких кристаллов карбоната. С внешней стороны конкреций на молочно-белые и бежево-коричневые кри-

сталлики нарастает полупрозрачный карбонат медово-желтого цвета (рис. 5, 6), который образует более крупные бипирамидальные формы с выступающими гранями (2–3 мм).

Рентгенограммы медово-желтого карбоната представлены на рис. 7. В образце, находившемся при комнатной температуре около двух часов, были определены икаит, ватерит (гексагональная форма CaCO₃) и кальцит. В том же образце,

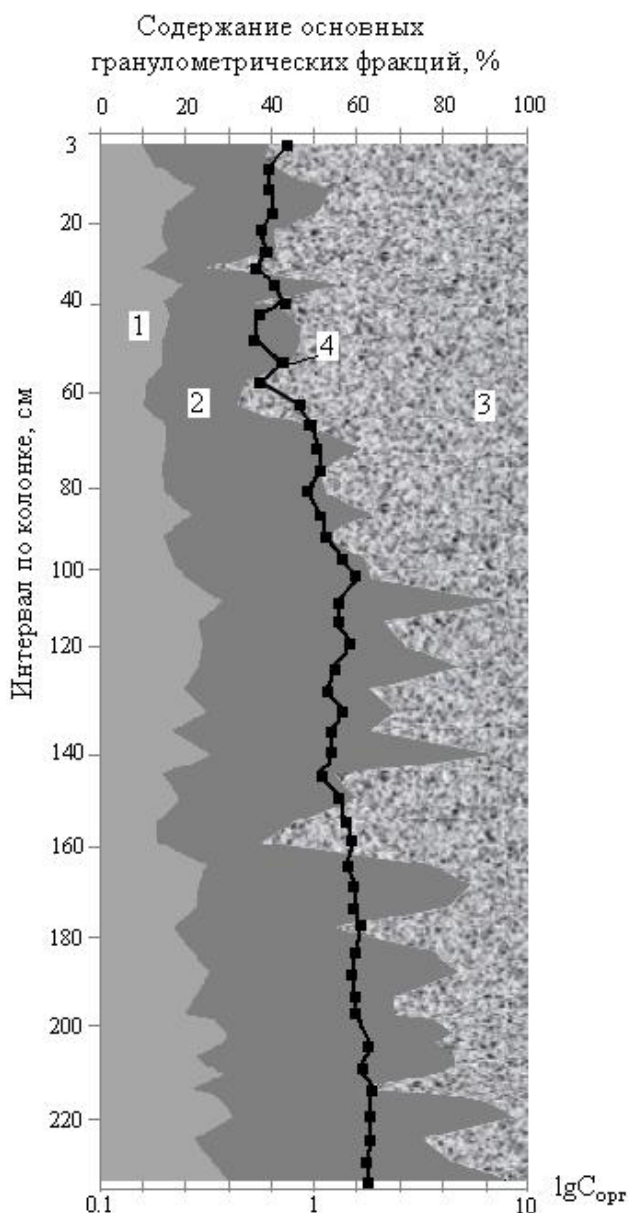


Рис. 3. Схема гранулометрического состава осадков и распределение $C_{орг}$: 1 — пелит; 2 — алеврит; 3 — псаммит; 4 — $C_{орг}$ (логарифмическая шкала).

Fig. 3. Diagram of grain size composition of sediments and distribution of TOC: 1 — pelite; 2 — aleurite; 3 — psammite; 4 — TOC (logarithmic scale).

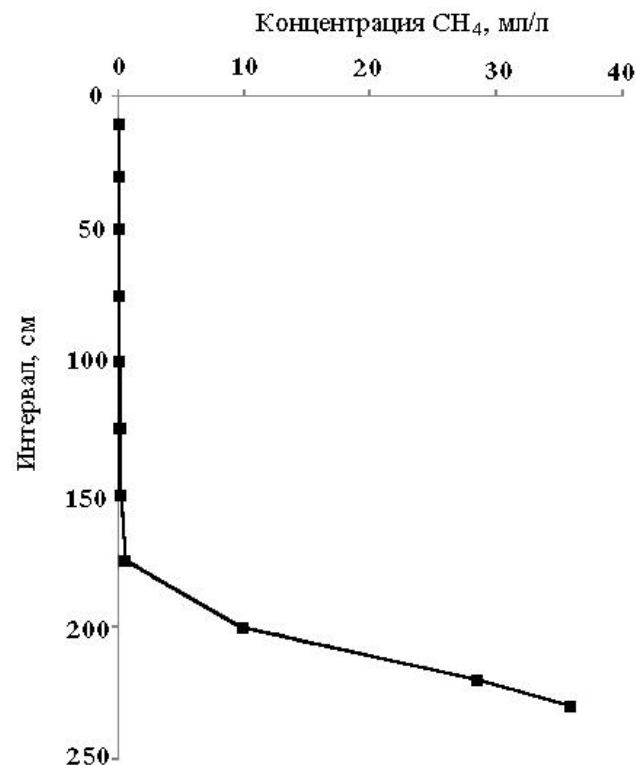


Рис. 4. Распределение CH_4 (мл/л) в осадках трубки OP54-71.

Fig. 4. Distribution of CH_4 (mL/L) in core OP54-71.

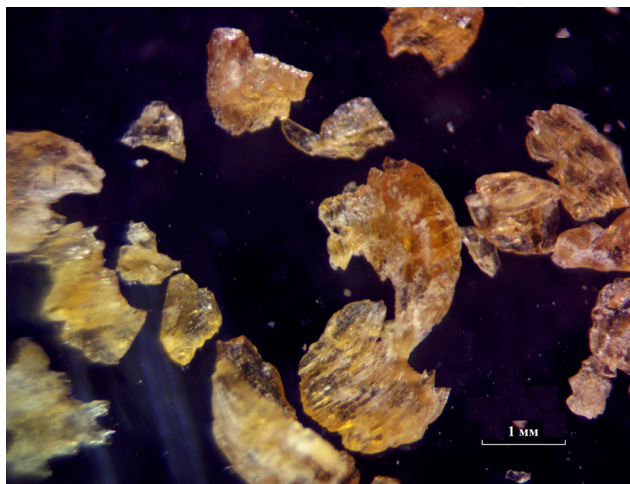


Рис. 5. Конкреция 1, стереомикроскоп «Stemi-DV4».

Fig. 5. Nodule I, stereomicroscope «Stemi-DV4».

который отсняли через сутки его нахождения при комнатной температуре, установлены только кальцит и ватерит, икаитовые рефлексы отсутствуют. Светло-бежевые кристаллы, в основной массе хорошо сформированные, по данным рентгеноструктурного анализа представлены кальцитом с примесью низкомагнезиального кальцита.

Масс-спектрометрические исследования. Измерения значений $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ были сделаны в препаратах бежево-коричневых кристаллов кальцита, отобранных из конкреции I (образцы OP54-71, K-1 и OP54-71, K-1A), и из конкреции II (OP54-71, K-2), которые хранилась в холодильнике при температуре +2 – +4°C. Разброс значения незначительный, данные приведены в таблице.



Изотопный состав углерода и кислорода карбонатов (‰ VPDB)

Carbon and oxygen isotopic composition of carbonates (‰ VPDB)

Образец	Измеренные значения в карбонатах	
	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{18}\text{O}$
OP54-71, K-1	-20.3	1.3
OP54-71, K-1A	-20.0	1.3
OP54-71, K-2	-21.2	1.49

Рис. 6. Зерна медово-желтого икаита под бинокляром.
Fig. 6. Honey-yellow ikaite grains under a binocular.

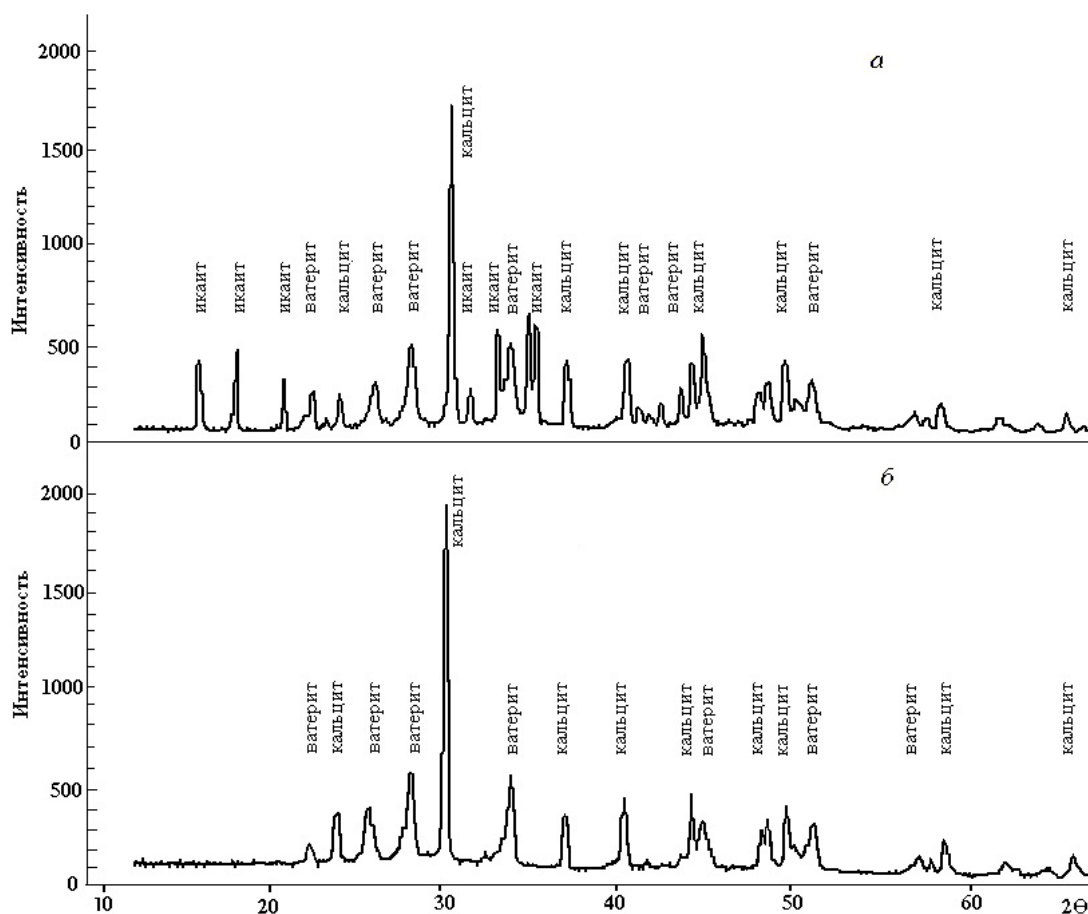


Рис. 7. Рентгенограммы кристаллов икаита: *a* — перед съемкой образец находился при комнатной температуре в течение 2-х часов; *б* — съемка того же образца через 24 часа.

Fig. 7. X-ray patterns of ikaite crystals: *a* — the sample after two hours at room temperature; *b* — the same sample in 24 hours.

Результаты РФЭС с высокой надежностью показали наличие кальция (по линии $\text{Ca}2p_{3/2}$). При этом можно говорить о наличии двух состояний атомов углерода в кальците (рис. 8): $\text{C}1s$ с энергией около 289 эВ (компонента 3) и $\text{C}1s$ с энергией 286.5 эВ (компонента 2). Вторая компонента свидетельствует о наличии связанных атомов углерода с небольшим положительным эффективным зарядом, что соответствует невысокой степени окисления кислородом. Линия $\text{C}1s$ с энергией 285.0 эВ (наиболее интенсивная компонента 1) соответствует примесным углеводородным соединениям или наличию органических остатков в образце. В образце выявлено присутствие окисленных состояний атомов алюминия и кремния. На это указывают положения пиков $\text{Al}2p$ (75.0 эВ) и $\text{Si}2p$ (103.0 эВ). Широкая полоса кислорода $\text{O}1s$ (532.0 эВ) при анализе раскладывается на две компоненты, соответствующие кислороду как окислителю этих двух элементов. При этом возможно состояние кислорода в H_2O , что указывает на наличие остатков икаита в образце (образец хранился при $t = -27^\circ\text{C}$). Также, при низкой общей концентрации атомов железа, натрия и хлора надежно установлены их примеси в образце. Во включениях бежево-коричневого цвета присутствуют атомы железа, которые находятся в различных степенях окисления кислородом (рис. 8).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Изученный район характерен наличием аутигенных полиминеральных карбонатных конкреций в донных отложениях с аномально высокими содержаниями метана. Концентра-

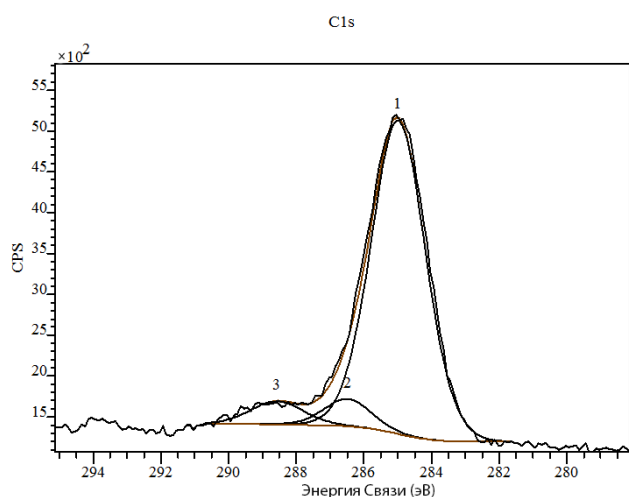


Рис. 8. Линия углерода фотоэлектронного спектра с разложением по компонентам состояний; 1, 2 и 3 — различные энергетические состояния.

Fig. 8. The carbon line of the photoelectronic spectrum with decomposition into state components; 1, 2 and 3 — various energy states.

ции метана на станции OP54-71 сопоставимы с концентрациями, зафиксированными в гидратоносных осадках Охотского моря ссылки. Так на горизонте 230 см (рис. 9) содержания метана в свободной фазе достигали 3.5%, (Шакиров, Обжиров, 2009). Измеренная температура в нижней части керна после подъема на палубу составляла $+1.8^\circ\text{C}$. При таких низких температурах и достаточном количестве газа можно говорить о благоприятных условиях наличия в осадках газогидратов (Bohrmann, Torres, 2006).

Проанализированный изотопный состав $\delta^{13}\text{C}$ в метане (-79.5%) достаточно легкий, но по результатам ТВД в составе сорбированного газа присутствует этан до 0.0012%, пропан до 0.00014% и группа бутанов (i-бутан до 0.000008%; n-бутан до 0.00002%), т.е. газ имеет смешанный генезис (термогенный и бактериальный), с преобладанием доли бактериального метана в верхней части осадочных отложений. В осадках, отобранных ниже по склону (глубина 1300 м, станция OP54-72), также выявлены аномальные концентрации метана и присутствие углеводородных газов $\text{C}_2\text{-C}_4$.

По литературным данным, образование аутигенных субаквальных карбонатов происходит при повышении карбонатной щелочности в поровых водах, что может быть результатом деструкции органического вещества либо/и за счет анаэробного окисления метана или генерации последнего (Крылов и др. 2008; 2015; Леин, 2004; Леин, Иванов, 2009; Larsen, 1994).

Характер деструкции органического вещества в осадке зависит от внешних условий. В самом верхнем слое осадка, где есть кислород, идет аэробное окисление органического

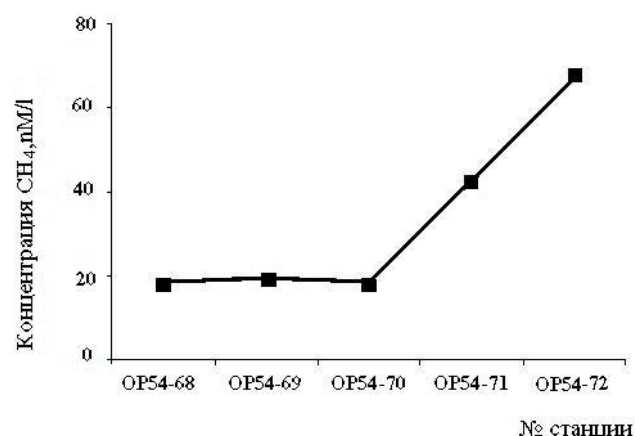


Рис. 9. Распределение концентраций метана в поверхностном слое осадков по профилю (нМ/л) на станциях OP54-68 — OP54-72 (залив Посьета, Японское море).

Fig. 9. Distribution of CH_4 concentrations in the surface sediments by profile (nM/l) at OP54-68 to OP54-72 stations (the Possjet Bay, the Sea of Japan).

вещества, в результате чего образуется большое количество углекислоты. В более глубоких горизонтах, где уже нет кислорода, окисление органического вещества происходит в результате сульфатредукции. Ниже зоны сульфатредукции начинается метаногенное разложение органического вещества с концентрированием большого количества CH_4 и CO_2 (Тищенко и др., 2001).

Икаиты образуются в донных отложениях с аномально высокой концентрацией метана при низких температурах ($<4^\circ\text{C}$) и при наличии химических ингибиторов (высокие концентрации фосфатов), которые задерживают рост других карбонатных фаз (кальцита, арагонита, Mg -кальцита) (Кравчишина и др., 2017; Bischoff et al., 1993; Buchardt et al., 2001).

Икаиты и карбонатные псевдоморфозы по икаиту, формирующиеся при участии производных метана в древних и современных холодных сипах, характеризуются легким изотопным составом карбонатного углерода, от -25 до -60% PDB (Леин, Иванов, 2009). Изотопный состав углерода органического вещества варьирует между -20 и -30% (Галимов, 1999). Величины $\delta^{13}\text{C}$, измеренные в отобранных нами кристаллах кальцита, (-21.2 – -20.0%) свидетельствуют, что в их формировании участвовал, в основном, углерод органического вещества (Галимов, 1999; Greinert, Derkachev, 2004, Stein, Smith, 1985).

Рассматривая полученные и литературные данные (Greinert, Derkachev, 2004; Stein, Smith, 1985), можно предположить, что кристаллы кальцита, для которых были измерены значения изотопа углерода — это псевдоморфозы по икаиту, образовавшемуся ранее и затем трансформировавшемуся в кальцит. Температуры образования кристаллов кальцита из конкреций I и II были рассчитаны по уравнению:

$$t^\circ\text{C} = 15.7 - 4.36(\delta_{\text{calcite}} - \delta_{\text{water}}) + 0.12(\delta_{\text{calcite}} - \delta_{\text{water}})^2$$

(DeLurio, Frakes, 1999)

Используя значение $\delta^{18}\text{O}$ для современной донной воды как -0.5% SMOW (Greinert, Derkachev, 2004), получили диапазон температур от $+7.5$ до $+8.24^\circ\text{C}$.

Пульсирующий характер эманацій метана в изучаемом районе подтверждается гидроакустическими исследованиями (Буров и др., 2018), а их возможной причиной могут быть флуктуации сейсмической активности.

Возникающая при разложении газогидратов адвекция метана сопровождается эффектом поглощения тепла, а резко увеличивающийся поток метана вызывает интенсивное разложение органического вещества в осадке. Это приводит к увеличению содержания ортофосфата и гидрокарбоната в поровой воде, и таким образом, в осадках, богатых органическим веществом, создаются условия для формирования икаита.

Образование других карбонатных фаз ингибируется высокой концентрацией фосфата.

Далее поток метана сокращается, снижается интенсивность разложения органического вещества с уменьшением концентрации PO_4^{-3} , HCO_3^- в поровых водах, икаит трансформируется в кальцит.

Процесс, очевидно, циклический. Накапливающиеся газы в осадке при низкой температуре формируются в газогидраты, адвекция метана при их разрушении вновь вызывает интенсивную деструкцию органического вещества и механизм запускается вновь. Таким образом, икаит может образовываться при разрушении газогидратов, а формирование кальцита происходит в период образования газогидратов.

Полученные первые данные о химическом строении углерода и других минералообразующих элементов аутигенных карбонатов методом фотоэлектронной спектроскопии указывают, что метод является эффективным для выявления неизвестных электронно-генетических особенностей строения молекул углерода при минералообразовании. На примере исследованного образца выявлено три энергетических состояния, которых может быть и больше. Полученные сведения указывают, по нашему мнению, на необходимость продолжения экспериментальных исследований в области аутигенной минерализации и в целом минеральных ресурсов для углубления понимания природы минералообразования.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Аутигенные конкреции икаита, впервые обнаруженные на континентальном склоне Японского моря (залив Посьета), были изучены с использованием рентгеноструктурного и изотопного анализов. При нахождении икаита в условиях повышенной (комнатной) температуры происходит его трансформация в кальцит и ватерит.

Результаты изотопного анализа углерода икаита ($\delta^{13}\text{C}$ -21.2 – -20.0%) позволяют предполагать, что основная масса углерода, участвующего в его формировании, поступала из органического вещества.

Аномальные концентрации метана в осадках и благоприятные термобарические условия могут свидетельствовать о наличии на исследуемой площади газогидратов ($\text{CH}_4 \times 6\text{H}_2\text{O}$). Данные изотопного и компонентного состава углеводородных газов говорят о смешанном генезисе (термогенный и бактериальный) с преобладанием доли бактериального метана в верхней части осадочных отложений.

Присутствие кальцитовой и икаитовой фаз в конкрециях позволяет говорить о пульсирующем

характере поступления метана: при адвекции метана образуется икаит, при затухании этого процесса формируются кальцит и другие карбонаты.

Данные, полученные в результате исследований в районе залива Посьета (высокие концентрации метана, обнаруженные в осадках конкреции икаита), свидетельствуют о высоком газоносном потенциале акватории. Для изучения масштабов обнаруженного явления необходимы дополнительные исследования.

Авторы благодарят за помощь в проведении анализов сотрудников ДВГИ ДВО РАН: руководителя лаборатории стабильных изотопов Т.А. Веливецкую, руководителя лаборатории микро- и наноисследований В.В. Иванова, Л.Ф. Симаненко.

Исследование выполнено в рамках ФНИ № 0271-2019-0006 «Газогеохимические поля морей Востока Азии, геодинамические процессы и потоки природных газов, влияющие на формирование геологических структур с залежами углеводородов и аутигенной минерализации в донных осадках» и ФНИ FWMM-2019-0006 «Исследование состояния и изменений природной среды на основе комплексного анализа и моделирования гидрометеорологических, биогеохимических, геологических процессов и ресурсов Дальнего Востока». Работа выполнена при частичной поддержке грантов РФФИ 18-05-00153 и 18-35-00047 мол_а. Анализ и интерпретация гранулометрического состава выполнены по гранту РНФ № 18-77-100177.

Список литературы [References]

- Астахов А.С., Аксентов К.И., Белоус О.В. и др.* Геологические и геоэкологические исследования в Японском море в рейсе НИС «Профессор Гагаринский» (октябрь-ноябрь 2009 г) // Тихоокеанская геология. 2011. Т. 30. № 1. С. 119–124 [Astakhov A.S., Aksentov K.I., Belous O.V. et al. Geological and geoeological research in the Sea of Japan in Cruise 45 of the R/V «Professor Gagarinskiy» (October–November 2009) // Tikhookeanskaya geologiya. 2011. V. 30. № 1. P. 119–124 (in Russian)].
- Бродская Н.Г., Рентгартен Н.В.* Органогенная природа диагенетических образований типа «геннойши» // Проблемы литологии и геохимии осадочных пород и руд. Москва: Наука. 1975. С. 312–322 [Brodskaia N.G., Rengarten N.V. Organogennaya priroda diageneticheskikh obrazovaniy tipa «gennoyshi» // Problemy litologii i geokhimmii osadochnykh porod i rud. Moskva: Nauka. 1975. P. 312–322 (in Russian)].
- Буров Б.А., Обжиров А.И., Гресов А.И. и др.* К вопросу о формировании аномалий концентрации метана и электрического поля в юго-западной части залива Петра Великого (Японское море) // Геология и геофизика. 2018. Т. 59. № 9. С. 1469–1480. <https://doi.org/10.15372/GiG20180911> [Burov B.A., Obzhirov A.I., Gresov A.I. et al. Formation of methane concentration and electromagnetic-fields anomalies in southwestern Peter the Great Gulf (Sea of Japan) // Russian Geology and Geophysics. 2018. V. 59. Iss. 9. P. 1182–1191. <https://doi.org/10.1016/j.rgg.2018.08.011>].
- Валитов М.Г., Шакиров Р.Б., Яцук А.В. и др.* Комплексная геолого-геофизическая экспедиция на научно-исследовательском судне «Академик Опарин» в Татарском проливе Японского моря (рейс № 54, 2017 г) // Океанология. 2019. Т. 59. № 2. С. 311–314. <https://doi.org/10.31857/S0030-1574592311-314> [Valitov M.G., Shakirov R.B., Yatsuk A.V. et al. Integrated Geological and Geophysical Expedition aboard the R/V Akademik Oparin to the Tatar Strait, Sea of Japan (Cruise 54, 2017) // Oceanology. 2019. V. 59. № 2. P. 283–286. <https://doi.org/10.1134/S0001437019020188>].
- Вовна В.И.* Электронная структура химических соединений: в 5 томах. Т. 1. Простые молекулы / Владивосток: Изд-во Дальневосточного федерального университета. 2018. 360 с. [Vovna V.I. Electronic structure of chemical compounds: in 5 volumes. V. 1. Simple molecules. Vladivostok: Publishing House of the Far Eastern Federal University. 2018. 360 p. (in Russian)].
- Галимов Э.М.* Природа глобальных вариаций изотопного состава углерода в биосфере // Геохимия. 1999. № 8. С. 787–803 [Galimov E.M. The nature of global variations in the carbon isotope composition in the biosphere // Geochemistry. 1999. № 8. P. 787–803 (in Russian)].
- Геология СССР. Т. XXXII. М. Недра. 1969. 696 с. [Geology of the USSR. V. XXXII. M. Nedra. 1969. 696 p. (in Russian)].
- Государственная геологическая карта Российской Федерации масштаба 1: 200 000. Издание второе. Ханкайская серия. Лист 3. Тектоническая схема. Лист К-52-ХII (Владивосток), К-52-ХVIII (Зарубино). МПР РФ Приморская поисково-съёмочная экспедиция. 2002 [State geological map of the Russian Federation on a scale of 1: 200 000. Second edition. Khankai series. Sheet 3. Tectonic scheme. Sheet K-52-XII (Vladivostok), K-52-XVIII (Zarubino). Ministry of Natural Resources of the Russian Federation Seaside search and survey expedition. 2002 (in Russian)].
- Григорьева Н.И., Ивин В.В.* Подводные исследования Большого Гамовского каньона (район залива Петра Великого, Японское море) // Тихоокеанская геология. 2015. Т. 34. №1. С. 103–108 [Grigorieva N.I., Ivin V.V. Underseas exploration of the Bol'shoi Gamov Canyon (the area of Peter the Great Bay, the Sea of Japan) // Russian Journal of Pacific Geology. 2015. V. 34. № 1. P. 103–108 (in Russian)].
- Гусев Е.А., Матюшев А.П., Рудой А.С. и др.* Четвертичные отложения центральной части Карского моря. В кн. Опыт системных океанологических исследований в Арктике / Ред. А.П. Лисицын. Москва: Научный мир, 2001. С. 553–558 [Gusev Ye.A., Matyushev A.P., Rudoy A.S. et al. Chetvertichnyye otlozheniya tsentral'noy chasti Karskogo morya. Opyt sistemnykh okeanologicheskikh issledovaniy v Arktike / Red. A.P. Lisitsyn. Moskva: Nauchnyy mir. 2001. P. 553–558 (in Russian)].
- Захарова М.А.* Литология палеогеновых отложений Сахалина и условия их образования. Новоси-

- бирск: Наука. 1973. 108 с. [Zakharova M.A. Litologiya paleogenovykh otlozheniy Sakhalina i usloviya ikh obrazovaniya. Novosibirsk: Nauka. 1973. 108 p. (in Russian)].
- 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. [Kaplan M.Ye. Kal'tsitovyye psevdomorfozy (psevdozeymosent, yarovit, tinolit, glendonit, belomorskiye rogul'ki) v osadochnykh porodakh. Proiskhozhdeniye psevdomorfoz // Lithology and Mineral Resources. 1979. № 5. P. 125–141 (in Russian)].
- Карнаух В.Н., Суховеев Е.Н., Матюхов В.П. и др. Характер распределения приповерхностных скоплений газа в осадках юго-западной части залива Петра Великого (Японское море) // Вестник ДВО РАН. 2019. № 2. С. 25–34. <https://doi.org/10.25808/08697698.2019.204.2.003> [Karnaukh V.N., Sukhoveyev Ye.N., Matyukhov V.P. et al. Distribution of shallow gas accumulations in the sediments of the south-western part of the Peter the Great (Japan sea) // Vestnik DVO RAN. 2019. № 2. P. 25–34 (in Russian)].
- Кравчишина М.Д., Леин А.Ю., Саввичев А.С. и др. // Аутигенный Mg-кальцит на метановом полигоне в море Лаптевых. Океанология. 2017. Т. 57. № 1. С. 194–213. <https://doi.org/10.7868/S0030157417010063> [Kravchishina M.D., Lein A.Y., Savvichev A.S. et al. Authigenic Mg-calcite at a cold methane seep site in the Laptev Sea // Oceanology. 2017. V. 57. № 1. P. 174–191. <https://doi.org/10.1134/S0001437017010064>].
- Крылов А.А., Логвина Е.А., Матвеева Т.В. и др. Икаит (CaCO₃×6H₂O) в донных отложениях моря Лаптевых и роль анаэробного окисления в процессе его формирования // Записки Российского минералогического общества. 2015. № 4. С. 62–75 [Krylov A.A., Logvina Ye.A., Matveyeva T.V. et al. Ikaite (CaCO₃×6H₂O) in bottom sediments of the Laptev sea and the role of anaerobic methane oxidation in this mineral process // Zapiski Rossiyskogo mineralogicheskogo obshchestva. 2015. №4. P. 62–75 (in Russian)].
- Крылов А.А., Хлыстов О.М., Земская Т.И. и др. Формирование аутигенных карбонатов в грязевых вулканах озера Байкал // Геохимия. 2008. № 10. С. 1051–1062 [Krylov A.A., Khlystov O.M., Zemskaya T.I. et al. Formation of authigenic carbonates in mud volcanoes of Lake Baikal // Geochemistry International. 2008. V. 46. № 10. P. 985–995 (in Russian)].
- Леин А.Ю. Аутигенное карбонатообразование в океане // Литология и полезные ископаемые. 2004. № 1. С. 3–35 [Lein A.Yu. Authigenic carbonate formation in the ocean // Lithology and Mineral Resources. 2004. № 1. P. 3–35 (in Russian)].
- Леин А.Ю., Иванов М.В. Биогеохимический цикл метана в океане. Москва: Наука. 2009. 576 с. [Lein A.Yu., Ivanov M.V. Biogeochemical cycle of methane in the ocean. Moscow: Nauka. 2009. 576 p. (in Russian)].
- Мишукова Г.И., Мишуков В.Ф., Обжиров А.И. Особенности проявления метана в природных водах на территории Приморского края России // Вестник ДВО РАН. 2009. № 6. С. 43–49 [Mishukova G.I., Mishukov V.F., Obzhirov A.I. Features of methane inputs from natural waters at the territory of Primorsky Krai, Russian // Vestnik DVO RAN. 2009. № 6. P. 43–49 (in Russian)].
- Нефедов В.И. Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений / Москва: Химия, 1984. 256 с. [Nefedov V.I. X-ray spectroscopy of chemical compounds / Moscow: Chemistry, 1984. 256 p. (in Russian)]
- Николаева Н.А., Деркачев А.Н., Обжиров А.И., Сорочинская А.В. Минералого-геохимические признаки формирования и деградации газовых гидратов в приповерхностных горизонтах осадков северо-восточного склона о. Сахалин // Геология морей и океанов, материалы XVII Международной научной конференции. 2007. GEOS. Т.1. С. 119–121 [Nikolaeva N.A., Derkachev, A.N., Obzhirov A.I., Sorochinskaya A.V. Mineralogical and geochemical signs of the formation and degradation of gas hydrates in the near surface sediment horizons of the northeastern slope of Sakhalin island // Geology of the seas and oceans, materials of the XVII International Scientific Conference. 2007. GEOS. VI. P. 119–121 (in Russia)].
- Обжиров А.И. Газогеохимические исследования в заливе Петра Великого и прибрежных территориях. Дальневосточные моря России. Геологические и геофизические исследования. Кн. 3 / Под ред. В.А. Акуличева. Москва: Наука, 2007. С. 131–136 [Obzhirov A.I. Gas geochemical studies in Peter the Great Bay and coastal territories. Far Eastern Seas of Russia. Geological and geophysical research / Ed. V.A. Akulichyev. Moscow: Nauka, 2007. V. 3. P. 131–136 (in Russian)].
- Обжиров А.И. Основные результаты комплексных исследований в международной научной экспедиции в Охотском и Японском морях, август 2012 // Тихоокеанская геология. 2013. Т. 32. № 6. С. 112 [Obzhirov A.I. The main results of comprehensive research in an international scientific expedition in the Sea of Okhotsk and the Sea of Japan, August 2012 // Russian Journal of Pacific Geology. 2013. V. 32. № 6. P. 112 (in Russian)].
- Объяснительная записка к Государственной геологической карте РФ масштаба 1: 200 000. Издание второе. Лист К-52-XVIII (Зарубино) / Ред. Цесарский Н.К. ППСЭ МПР РФ. М. 2000. 207 с. [Explanatory note to the State Geological Map of the Russian Federation on a scale of 1: 200000. Second edition. Sheet K-52-XVIII (Zarubino) / Ed. Caesarsky. N.K. PPSEMPRRF. M. 2000. 207 p. (in Russian)].
- Тищенко П.Я., Свининников А.И., Павлова Г.Ю. и др. Образование доломита в Японском море // Тихоокеанская геология. 2001. Т. 20. № 5. С. 84–92 [Tischenko P.Ya., Svininnikov A.I., Pavlova G.Yu. et al. The formation of dolomite in the Sea of Japan // Russian Journal of Pacific Geology. 2001. V. 20. № 5. P. 84–92 (in Russian)].
- Хахенберг Х., Шмидт А. Газохроматографический анализ равновесной паровой фазы. Москва: Мир, 1979. 160 с. [Khakhenberg H., Shmidt A. Gazokhromatograficheskiy analiz ravnovesnoy parovoy fazy. Moskva: Mir, 1979. 160 p. (in Russian)].
- Шакиров Р.Б. Газогеохимические поля окраинных морей Восточной Азии. Москва. GEOS. 2018. 340 с. [Shakirov R.B. Gas-geochemical fields of the

- marginal seas of East Asia. Moscow. GEOS. 2018. 340 p. (in Russian)].
- Шакиров Р.Б.* Газогеохимические поля Охотоморского и Япономорского регионов // Подводные исследования и робототехника. Владивосток: Дальнаука. 2015. № 4. С. 53–64 [*Shakirov R.B.* Gas-geochemical fields of the Okhotsk and Yaponomorsky regions // Underwater research and robotics. Vladivostok: Dal'nauka. 2015. № 4. P. 53–64 (in Russian)].
- Шакиров Р.Б., Обжиров А.И.* Морфотектонический контроль потоков метана в Охотском море // Подводные исследования и робототехника. Владивосток: Дальнаука. 2009. № 1 (7). С. 31–39 [*Shakirov R.B., Obzhirov A.I.* Morphotectonic control of methane flows in the Sea of Okhotsk // Underwater research and robotics. Vladivostok: Dal'nauka. 2009. № 1 (7). P. 31–39 (in Russian)].
- CasaXPS Version 2.3.12 – Casa Software Ltd. 1999–2006.
- Bischoff J.L., Fitzpatrick J.A., Rosenbauer R.J.* The solubility and stabilization of ikaite ($\text{CaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) from 0° to 25°C: Environmental and paleoclimatic implications for thynolite tufa // *The Journal of Geology*. 1993. V. 101. P. 21–33. <https://doi.org/10.1086/648194>.
- Blott S.J., Pye K.* Gradistat: A grain size distribution and statistics package for the analysis of unconsolidated sediments // *Earth Surf. Process. Landforms*. 2001. V. 26. № 11. P. 1237–1248. <https://doi.org/10.1002/esp.261>
- Bohrmann G., Torres M.E.* Gas hydrates in marine sediments // *Marine geochemistry* / Eds. H.D. Schulz, M. Zabel. Springer. 2006. P. 481–512. https://doi.org/10.1007/978-94-007-6644-0_168-2/.
- Buchardt B., Israelson C., Seaman P., Stockmann G.* Ikaite tufa in Ikka Fjord, southwest Greenland: Their formation by mixing of seawater and alkaline spring water // *Journal of Sedimentary Research*. 2001. V. 71. P. 176–189. <http://dx.doi.org/10.1306/042800710176>.
- De Lurio J.L., Frakes L.A.* Glendonites as a paleo-environmental tool: Implications for early Cretaceous high latitude climates in Australia // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1999. V. 63. № 7/8. P. 1039–1048. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(99\)00019-8](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(99)00019-8).
- 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. [https://doi.org/10.1016/S0025-3227\(03\)00354-2](https://doi.org/10.1016/S0025-3227(03)00354-2).
- International Centre for Diffraction Data (ICDD). 2012. <https://www.icdd.com/translations/russian/>.
- Larsen D.* Origin and paleoenvironmental significance of calcite pseudomorphs after ikaite in the Oligocene Creed Formation, Colorado // *Journal of Sedimentary Research*. 1994. V. 64. P. 593–603.
- Pauly H.* «Ikaite», a new mineral from Greenland // *Arctic*. 1963. V. 16. P. 263–264. <https://doi.org/10.14430/arctic3545>.
- Rogov M.A., Ershova V.B., Shchepetova E.V. et al.* Earliest Cretaceous (late Berriasian) glendonites from Northeast Siberia revise the timing of initiation of transient Early Cretaceous cooling in the high latitudes // *Cretaceous Research*. 2017. V. 71. P. 102–112. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cretres.2016.11.011>.
- Shepard F.P.* Nomenclature based on sand-silt-clay ratios // *Journal of Sedimentary Petrology*. 1954. V. 24. P. 151–158.
- Stein C.L., Smith A.J.* Authigenic carbonate nodules in the Nankai Trough, site 583 // *Initial Reports of the DSDP*. Washington. 1985. V. 87. P. 659–668. <https://doi.org/10.2973/dsdp.proc.87.115.1986>.
- 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. P. 1128–1131. <https://doi.org/10.1126/science.216.4550.1128>.
- Velivetskaya T.A., Ignatiev A.V., Gorbarenko S.A.* Carbon and oxygen isotope microanalysis of carbonate // *Rapid communications in mass spectrometry*. 2009. V. 23. P. 2391–2397. <https://doi.org/10.1002/rcm.3989>.
- Wentworth C.K.* A Scale of Grade and Class Terms for Clastic Sediments // *Journal of Geology*. 1922. V. 30. № 5. P. 377–392.

**IIKAITK IN THK MATHAN ANOMALY ZONK ON THK CONTINENTAL SLOPK
OF THK SEA OF JAPAN**

**R.B. Shakirov¹, A.V. Sorochinskaja¹, A.V. Yatsuk¹, K.I. Aksentov¹, A.A. Karabzov²,
V.I. Vovna³, I.S. Osmushko³, V.V. Korochentsev³**

¹*V.I. Il'ichev Pacific Oceanological Institute Far Eastern Branch, Russian Academy of Sciences, Vladivostok, Russia, 690041*

²*Far Eastern Geological Institute Far Eastern Branch, Russian Academy of Sciences, Vladivostok, Russia, 690022*

³*Far Eastern Federal University, Vladivostok, Russia, 690922*

The results of a study of authigenic carbonate nodules found in bottom sediments on the south-western continental slope of Peter the Great Bay, Sea of Japan, are presented. The concretions were recorded in the aleuropelitic sediments, presumably of late Pleistocene-Holocene age, with abnormally high methane concentrations (up to 13% vol.). X-ray diffraction analysis showed that the inner part of the carbonate nodules consists of calcite, and the outer part consists of ikaite. After a day's stay at room temperature, ikaite was transformed into calcite and vaterite. The isotopic composition of carbon ($\delta^{13}\text{C}$) and oxygen ($\delta^{18}\text{O}$) of the samples varies from -21.2 ‰ to -20.0 ‰ and from 1.3 to 1.49 ‰ VPDB, respectively. Such $\delta^{13}\text{C}$ values suggest that organic matter was the main source of carbon during formation of ikaite. Anomalous concentrations of methane in the sediments may indicate the presence of gas hydrates on the studied area, the destruction of which leads to conditions favorable for the formation of ikaite. The study area may be a manifestation of a new gas hydrate-bearing region in the Sea of Japan. Three energy states of carbon atoms were recorded, which is new in the study of authigenic carbonate mineralization.

Keywords: the Possjet Bay, Sea of Japan, ikaite, glendonite, methane.

Поступила в редакцию 28.10.2019 г.