ЛИТОЛОГИЯ И ПОЛЕЗНЫЕ ИСКОПАЕМЫЕ, 2023, № 3, с. 230–248

УДК 552.54

Памяти А.Р. Гептнера посвящается

СОСТАВ И ГЕНЕЗИС КАРБОНАТНЫХ СТЯЖЕНИЙ РАЙОНА ПАРАМУШИРСКИХ ГИДРОАКУСТИЧЕСКИХ АНОМАЛИЙ (ОХОТСКОЕ МОРЕ)

© 2023 г. В. В. Петрова[a], *, В. А. Рашидов[b], **, Н. В. Горькова[a], ***

[a] *Геологический институт РАН, Пыжевский пер., 7, стр. 1, Москва, 119017 Россия*

[b] *Институт вулканологии и сейсмологии ДВО РАН, бульвар Пийпа, 9, Петропавловск-Камчатский, 683006 Россия*

**e-mail: v.petrova.v@gmail.com*

***e-mail: rashidva@kscnet.ru*

****e-mail: ninagorkova@bk.ru*

Поступила в редакцию 11.11.2022 г.
После доработки 20.12.2022 г.
Принята к публикации 09.01.2023 г.

Карбонатные стяжения из района Парамуширских гидроакустических аномалий территориально приурочены к зонам выходов метановых сипов, контролируемых, в свою очередь, глубинными тектонически ослабленными участками дна. По структуре, химическому и минеральному составу стяжения можно классифицировать, как вулканогенно-осадочную породу, состоящую из витро-, лито-, кристаллокластов и захороненной микрофауны, сцементированных карбонатным (арагонитовым) цементом. Рассматриваются детали и последовательность минералообразования карбонатных стяжений.

Ключевые слова: карбонатные стяжения, арагонит, метан, углекислый газ.

DOI: 10.31857/S0024497X23700106, **EDN:** BXIEJT

В период с 1982 по 1991 гг. в северо-западной части Охотоморского склона о. Парамушир (рис. 1) в тыловой части Курильской островной дуги были выполнены многочисленные исследования отечественных и зарубежных ученых по изучению гидроакустических аномалий (рис. 2), зафиксированных в водной толще в точке с координатами 50°30.8′ с.ш. и 155°18.45′ в.д. [Авдейко и др., 1984, 1986; Авдейко, Краснов, 1985; Черткова, Гусева, 1986; Бондаренко, Надежный, 1987; Зоненшайн, 1987; Зоненшайн и др., 1987; Демина и др., 1989; Леин и др., 1989; Надежный, Бондаренко, 1989; Обжиров и др., 1989, 1999, 2007; Черткова, Стунжас, 1990; Обжиров, 1993; Гинзбург, Соловьев, 1994; Соловьев и др., 1994; Soloviev, Ginsburg, 1994, 1997; Баранов и др., 1996; Basov et al., 1996; Гавриленко, 1997; Gaedicke et al., 1997; Веселов и др., 2000, 2006; Матвеева, Соловьев, 2003; Соловьев, 2003; Тектоника ..., 2004; Глумов и др., 2005; Бондаренко, Рашидов, 2006, 2021а; Леин, Иванов, 2009; Шакиров, 2018; Шакиров и др., 2019 и др.].

По своей форме выявленные гидроакустические аномалии напоминали факелы, которые фиксировались от дна моря на глубине около 700 м до глубин 400–200 м и получили в дальнейшем название “Парамуширские гидроакустические аномалии”.

Первоначально было высказано предположение о газогидротермальной природе выявленных гидроакустических аномалий [Авдейко и др., 1984, 1986; Авдейко, Краснов, 1985; Черткова, Гусева, 1986], а позднее – об их газовой природе и развитии в данном районе процессов гидратообразования в верхней части осадочного разреза [Бондаренко, Надежный, 1987].

В 1986 г. в рейсе 11[a] научно-исследовательского судна (НИС) “Академик Мстислав Келдыш” с целью изучения предполагаемых гидротермальных выходов дно в районе гидроакустических аномалий было обследовано с помощью подводного обитаемого аппарата (ПОА) “Пайсис” [Зоненшайн, 1987; Зоненшайн и др., 1987; Леин и др., 1989; Черткова, Стунжас, 1990; Баранов и

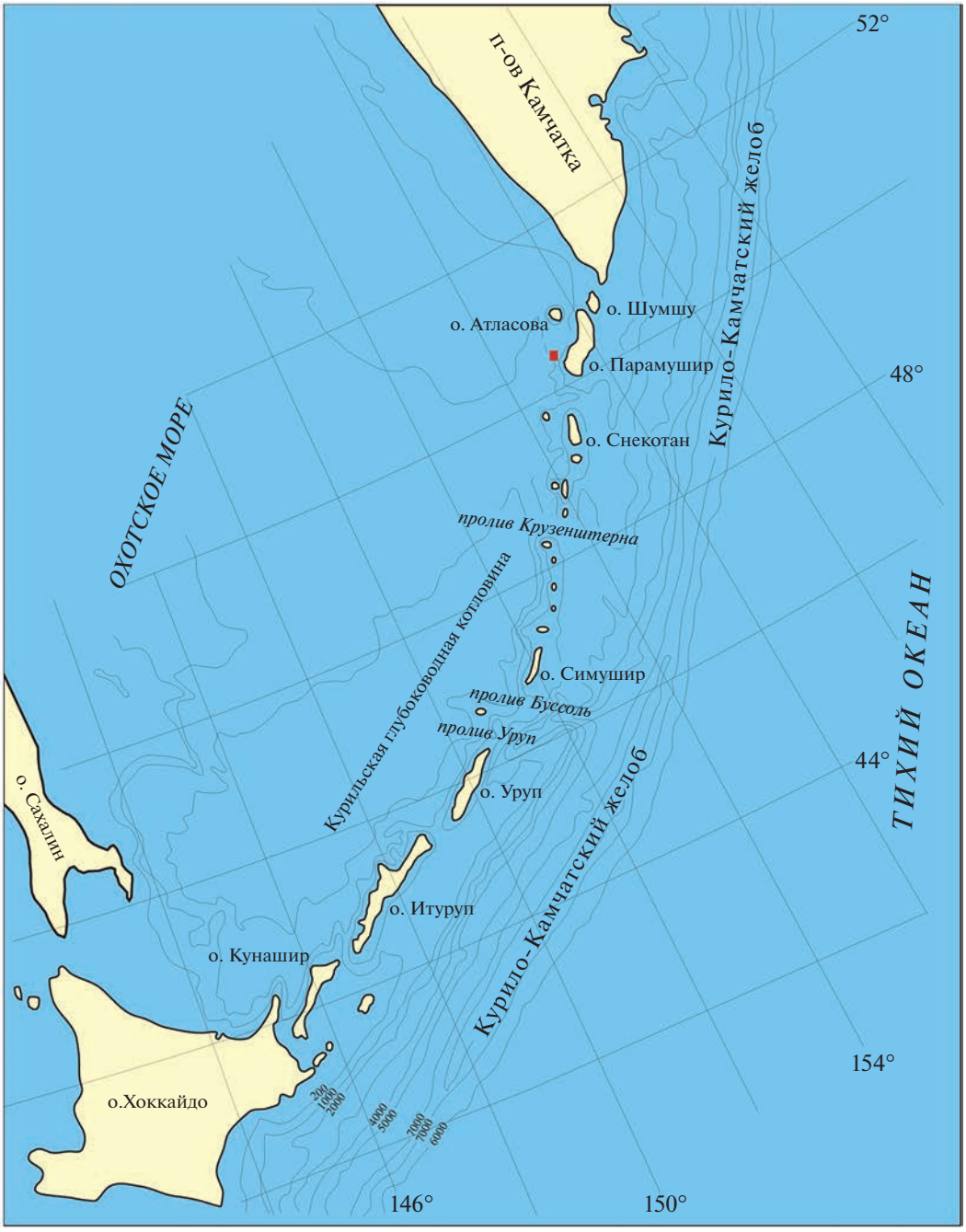


Рис. 1. Местоположение Парамуширских гидроакустических аномалий.

др., 1996]. Выполнено по разным источникам – 10 [Черткова, Стунжас, 1990], 11 [Зоненшайн, 1987; Зоненшайн и др., 1987] или 13 погружений ПОА [Баранов и др., 1996]. По этим данным, характерными формами микрорельефа в районе акустической аномалии являются хаотично расположенные холмы, провальные воронки и ямы. На дне были обнаружены крупные колонии полихет, бактериальные маты, скопления раковин моллюсков, крупные глыбы карбонатных пород. Здесь же были встречены карбонатные корки, цементирующие грунт [Зоненшайн, 1987; Зоненшайн и др., 1987].

Во время этих исследований никаких гидротермальных источников выявлено не было. В месте проявления гидроакустических аномалий были отмечены рассеянные выделения пузырьков газа в водную толщу, в основном метана. При литологических исследованиях грунтовой трубкой с глубины 3 м ниже дна были подняты газовые гид-

раты [Зоненшайн, 1987; Зоненшайн и др., 1987]. Позднее в этом месте газовые гидраты были подняты в рейсе НИС “Геолог Петр Андропов” [Гинзбург, Соловьев, 1994].

Л.П. Зоненшайн с соавторами связывали образование газового источника (и, соответственно, образование газогидратов) с внедрением вулканических куполов в осадочную толщу и воздействием тепла, вызванного этим явлением [Зоненшайн, 1987; Зоненшайн и др., 1987].

В работе [Богданова и др., 1987] написано, что “... карбонатные стяжения, состоящие из тонкокристаллического арагонита, в некоторых колонках, отобранных в рейсе 11[а] НИС “Академик Мстислав Келдыш”, составляют до половины массы осадка, а содержание $CaCO_3$ изменяется в диапазоне от 45 до 70%”.

Также в 1986 г. сахалинскими учеными в рейсе 31 НИС “Пегас” районе Парамуширских гидроакустических аномалий в трех драгах были подняты алевролитовые желваки причудливой формы с карбонатным цементом и тонкими карбонатными прожилками, и сделан вывод о том, что эти образования, возможно, связаны с гидротермами [Каталог ..., 1992]. Из работ [Астахова, Горбаренко, 1987, 1988; Астахова, Сорочинская, 1989; Астахова, 2007] следует, что одна изученная конкреция сцементирована арагонитом, в образцах присутствует значительное количество органических останков, а также приведены химические составы трех образцов и изотопные составы кислорода и углерода шести образцов.

В 61 рейсе НИС “Академик М.А. Лаврентьев” в 2013 г. в районе Парамуширских гидроакустических аномалий сотрудниками Института биологии моря ДВО РАН были выполнены глубоководные исследования с помощью погружаемого телеуправляемого подводного аппарата “Comanche” и сделаны интересные находки глубоководных брюхоногих моллюсков-букцинид, а также отмечена аномально высокая концентрация растворенного метана [Гульбин, Ивин, 2015].

В работе [Бондаренко, Рашидов, 2006], основываясь на результатах исследований, выполненных в трех рейсах НИС “Вулканолог” на участке размером 38 × 22 км, был сделан вывод о том, что Парамуширские гидроакустические аномалии приурочены к долгоживущей, активной, по крайней мере с неогена, зоне глубинных разломов. Активность в пределах выделенной зоны проявилась в значительных вертикальных и, возможно, горизонтальных движениях по разломам, вулканизме и гидротермальной деятельности. Причиной гидротермальной активности явилось формирование, совпадающей с зоной глубинных разломов, зоны грязевого вулканизма и выходов свободных газов в водную толщу. Большая мощность осадочного чехла и высокий тепловой поток способствовали генерации значительных объемов газа, который мигрируя и связываясь в кристаллогидраты, формирует газонепроницае-

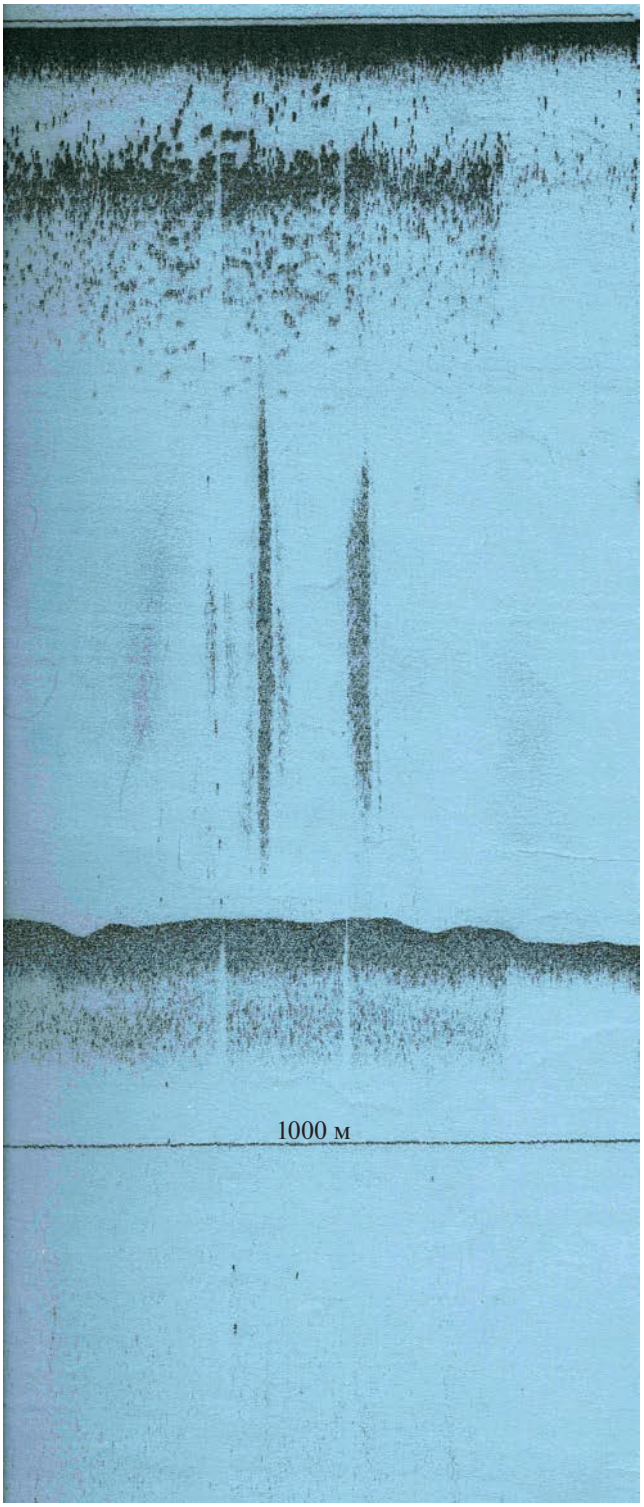


Рис. 2. Акустические помехи в водной тоще, зафиксированные на самописце эхолота WD-110M (центральная частота 12.5 кГц) 21.07.1989 г. на ходу НИС “Вулканолог”.



Рис. 3. Морфология карбонатных стяжений, отобранных в районе Парамуширских гидроакустических аномалий в рейсе 11[а] НИС “Академик Мстислав Келдыш”.

мый газогидратный экран. Следует отметить, что проявления подводного грязевого вулканизма выявлены и в других районах Курильской островной дуги [Бондаренко, Рашидов, 2011, 2021б].

Информацию о проведении геолого-геофизических работ в районе Парамуширских гидроакустических аномалий в период с 1991 по 2021 гг. авторы настоящей работы не смогли найти ни в опубликованных литературных источниках, ни в сети Интернет. И только 18 августа 2021 г. сотрудники Тихоокеанского океанологического института ДВО РАН во время рейса НИС “Академик М.А. Лаврентьев” на записях эхолотного промера вновь зафиксировали акустические помехи в водной толще, которые отмечались с глубин от 800 м до глубин 600 м [Валитов и др., 2022; http://xn–80aphn.xn–p1ai/news/2021-06-15/geologo-geofizicheskaya-ekspeditciya-toi-dvo-ranv-vostochnoy-ch]. Таким образом, в настоящее время можно уверенно говорить о том, что акустические помехи в водной толще отчетливо фиксируются в этом районе в течение 39 лет.

Отобранные в рейсе 11[а] НИС “Академик Мстислав Келдыш” в районе Парамуширских гидроакустических аномалий карбонатные стяжения, несмотря на длительную историю исследования донных отложений этого района и имеющиеся публикации [Астахова, Горбаренко, 1987, 1988; Богданова и др., 1987; Астахова и др., 1993; Астахова, Сорочинская, 1999; Астахова, 2007], до сих пор не были детально изучены. Авторы настоящей работы попытались заполнить существующий пробел.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

В рамках интеграционных исследований были изучены карбонатные стяжения из коллекции Института вулканологии и сейсмологии ДВО РАН, отобранные в рейсе 11[а] НИС “Академик Мстислав Келдыш” и представляющие собой уплощенные лепешковидные образования, кораллоподобные веточки, неправильные прямоугольники и квадраты (рис. 3).

Цвет стяжений – белый с оттенками зеленого и серого. Порода средне-, местами плотно сцементирована, хорошо видно ее ажурное строение (рис. 4). В поровых пространствах обычно заключены минеральные и биогенные компоненты вмещающего осадка. При надавливании порода

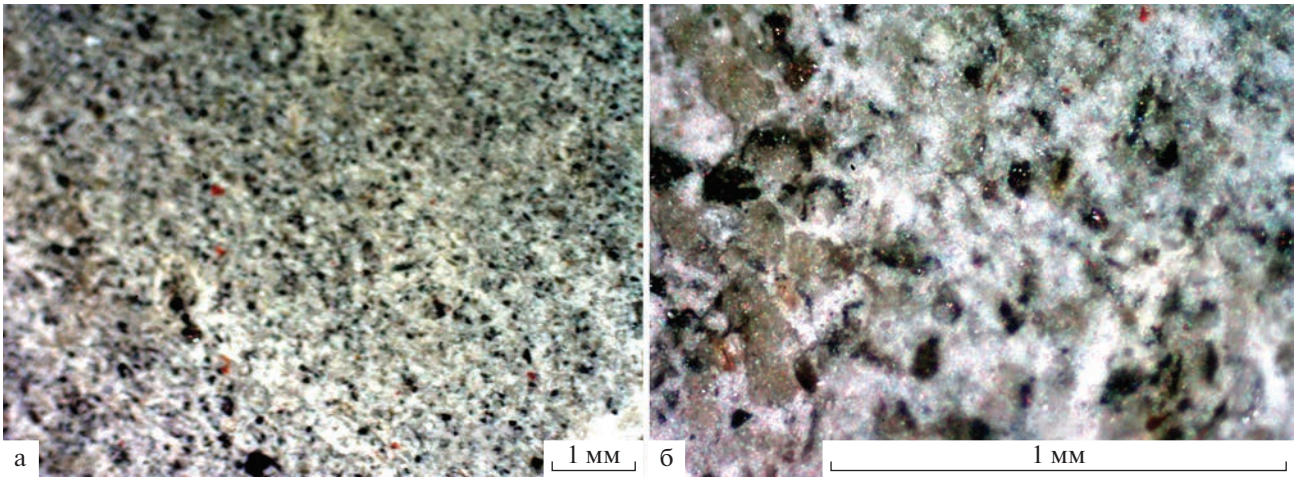


Рис. 4. Структура поверхности карбонатных стяжений.
Съемка в отраженном свете при увеличениях оптического микроскопа: а – 9.6×, б – 32×.

распадается на составляющие песчаной размерности. Стяжения очень слабо реагируют с соляной кислотой.

Исследования проводились с помощью оптического микроскопа фирмы Carl Zeiss Jena и сканирующего электронного микроскопа VEGA3 TESCAN с приставкой для энергетического дисперсионного рентгеновского микроанализа. Для изучения минерального состава использовался рентгеновский аппарат Дрон D-8 advans фирмы Брюкер с Cu-анодом.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Минеральный состав и строение изученных образований хорошо иллюстрирует рис. 5. Видно (см. рис. 5а), что они состоят из разрозненных и неравномерно распределенных свежих минералов (плагиоклаз, пироксен, магнетит и др.) и обломков вулканитов (стекло, эффузивы) размером от сотых до десятых долей мм, сцементированных слабо и/или хорошо раскристаллизованным арагонитом. Особенностью состава породы [Бондаренко и др., 2022] является нахождение в ней значительного количества органических остатков: известковых скелетов фораминифер, кремневых панцирей диатомей и некоторых других организмов (рис. 6).

Валовый состав карбонатных стяжений подтвержден химическими анализами (табл. 1). Среди породообразующих элементов преобладают высокие содержания CaO и CO_2, а количественное распределение остальных оксидов чрезвычайно неравномерно от образца к образцу. Среди малых элементов обращает на себя внимание повышенное количество Sr, S и частично Ba и V.

Рентгеноструктурный анализ порошка породы (см. рис. 5б), показал, что она состоит из арагонита, кварца, плагиоклаза и небольшого количества смектита. Основной фазой является арагонит, наиболее интенсивные пики которого (d_α/n = = 3.40, 3.28, 2.70) четко проявлены на рентгенограмме. Меньшая интенсивность отмечена для пиков плагиоклаза, смектита, кварца и для гало вулканического стекла. Рефлексы кальцита на рентгенограммах отсутствуют.

Арагонит присутствует в виде сплошных комковатых масс или тонких кристаллов и удлиненных игл (отношение ширина/длина = 1/(10–15)). Размер игольчатых кристаллов арагонита в длину 0.01–0.1, а в ширину 0.001–0.03 мм. В трещинных и свободных пространствах наблюдаются скопления подобных веерообразных кристаллов, растущих внутрь пустот (см. рис. 6, 7). Среди обломочной части хорошо видны органические остатки и заключенные в пустотах внутри их скелетов новообразованные “шарики” пирита (см. рис. 7).

Арагонит. Этот минерал замечателен тем, что, имея одинаковый химический состав с кальцитом ($CaCO_3$), является ромбической полиморфной модификацией последнего. Химический состав Припарамуширского арагонита представлен в табл. 2, пересчет анализов на минералогические формулы дан в Приложении к табл. 2. Колебания в содержании CaO (мас. %) в обр. 1413 от 48 до более 53, в обр. 1419 от 53–54.5. Во всех случаях по сравнению с теоретическим составом арагонита ($CaCO_3$) наблюдается очень небольшое превышение в количестве углерода и недостаток Ca. Стронций, который часто считают для арагонита обязательной примесью, или отсутствует, или присутствует в количестве 1–1.5 мас. %, что в пересчете на формулу минерала составляет не более 0.01 формульных единиц (ф.е.). Как примеси присутствуют Mg, Na, их количество не больше 0.01–0.02 ф.е. Реже отмечаются Fe, Sc, Mo, но их

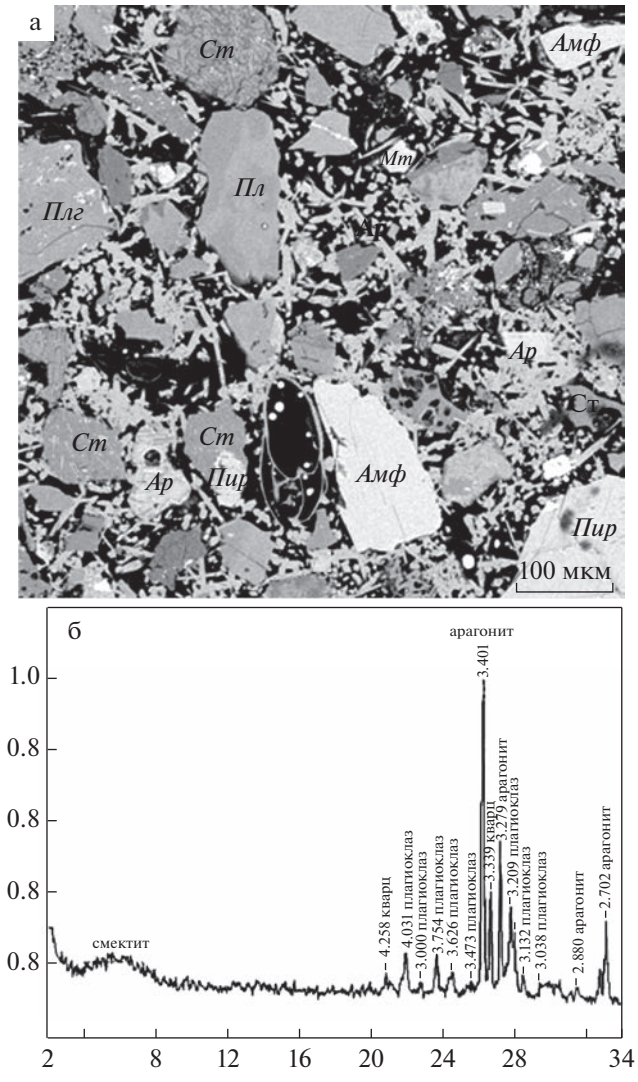


Рис. 5. Структурные особенности и минеральный состав типичного участка драгированной породы.
а – фото участка породы (сканирующий электронный микроскоп VEGA3 TESCANc приставкой для энергетического дисперсионного рентгеновского микроанализа); б – рентгенограмма порошка драгированной породы (рентгеновский аппарат Дрон D-8 advans фирма Брюкер, Cu-анод, число интервалов 1, режим пошаговый. Аналитик Е.В. Покровская, Геологический институт РАН).
Буквенные обозначения (здесь и на последующих рисунках): *См* – смектит, *Кв* – кварц, *Пл* – плагиоклаз, *Пир* – пироксен, *Ар* – арагонит, *Ст* – вулканическое стекло, *Эф* – эффузивная порода.

так мало, что можно не учитывать при пересчете на формульный состав.

Плагиоклаз. Это второй минерал по степени распространения в карбонатных стяжениях представлен кристаллами и их обломками. Химический состав плагиоклаза приведен в табл. 3 и в Приложении к ней. Наблюдается широкий разброс в содержании основных минералообразующих элементов, что отражает колебания состава отдельных зерен плагиоклаза от олигоклаза до битовнита. При этом основные плагиоклазы встречаются чаще. В составе плагиоклазов почти нет элементов-примесей. Единственное исключение составляет калий, но и его количество составляет десятые доли процента, повышаясь только в одном случае – в редко встречаемом олигоклазе до 2.4 мас. %.

Пироксен. Химический состав минерала приведен в табл. 4 и в Приложении к ней. Среди проанализированных зерен можно выделить четыре разновидности. К первой группе относится состав с примерно равным содержанием кальция и магния и с низком железом (5 анализов). Среднее содержание формульных единиц (%): Ca = 42, Mg = 43, Fe = 15. Во второй группе соотношения компонентов примерно такие же, но количество кальция и магния ниже, а железа выше (%): Ca = 35, Mg = 37, Fe = 28 ф.е. (2 анализа). Третья группа характеризуется примерно равным относительно низким количеством кальция и железа и повышенным магния (%): Ca = 27, Mg = 47, Fe = 28 ф.е. (3 анализа). Четвертая группа, самая малочисленная (один анализ), в которой близкие количества железа и кальция и низкий магний (%): Ca = 43, Mg = 18, Fe = 39 ф.е. На диаграмме составов пироксена (рис. 8) видно, что все зерна характеризуют авгит.

В карбонатных стяжениях арагонит, плагиоклаз и пироксен являются основными породообразующими минералами, однако помимо них присутствуют зерна других минералов, среди которых в первую очередь нужно отметить *амфибол.* Он встречается в виде редких пластинчатых обломков коричневого цвета с сильным плеохроизмом и хорошо выраженной спайностью. Химический состав минерала приведен в табл. 5. Пересчет состава приводит к следующей минералогической формуле:

$$(K_{0.19}Fe^{2+}_{0.71}Mg_{0.60}Ca_{0.21}Na_{0.06})_{1.77} \cdot$$
$$\cdot (Ti_{0.05}Al^{VI}_{4.94}Mg_{0.01})_{5.0}Si_{8.08}O_{22}(OH)_{2.0}$$

при теоретическом составе моноклинной роговой обманки:

$$(Ca, Na, K)_{2-3}(Mg, Fe, Mn, Al)_5 \cdot$$
$$\cdot (Si, Al)_8O_{22}(O, OH, F, Cl)_2.$$

В составе описываемого минерала наблюдается небольшой недостаток суммы катионов (6.8 против теоретического 7–8). Предположительно минерал можно определить, как низкокальциевую роговую обманку группы куммингтонита.

Обломки *кварца* присутствуют в очень небольшом количестве. По химизму это практически чистый SiO_2 с мизерной примесью алюминия и кальция (см. табл. 5). Другим представителем

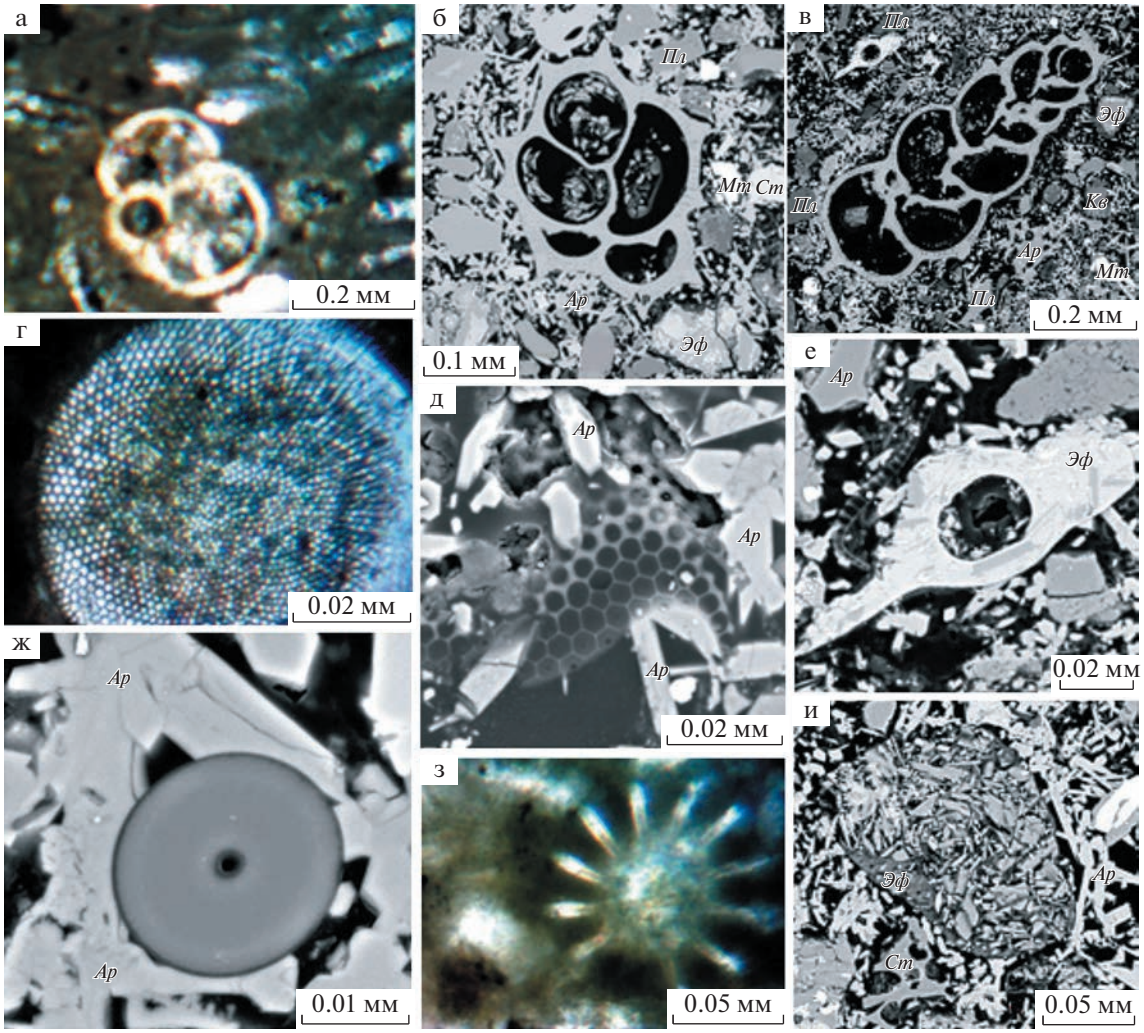


Рис. 6. Разновидности ископаемых организмов и обломков вулканитов, встреченных в отобранных образцах пород. Сканирующий электронный микроскоп, на фото на переднем плане: а, б, в – известковые скелеты фораминифер; г, д – кремневые панцири диатомей; е – обломок слабо раскристаллизованного стекла (фрагмент фото“в”); ж, з – остатки ископаемых микроорганизмов, не определенные авторами; и – обломок плагиоклазовой эффузивной породы. На всех фото в цементирующей массе хорошо видны игольчатые и пластинчатые кристаллы арагонита.

кремнезема являются обломки *вулканического стекла*. Встречаются его плотные, тонкоигольчатые, шестоватые и пузырчатые разновидности. Все они имеют кислый состав (SiO_2 – 73–75, Al_2O_3 – 12–14 мас. %). Характерной особенностью стекла является его калиевая специфика (содержание K_2O от 1.5 до 6 мас. %) (см. табл. 5). Также можно отметить единичные находки таких алюмосиликатов как *цеолит* (*натролит?*) и *смектит*. Но эти минералы тесно ассоциируют с обломками вулканитов и, по-видимому, также, как и последние, привнесены в осадок извне.

Среди рудных минералов встречены обломочный *магнетит* и новообразованный *пирит* (см. рис. 7). Выделения магнетита трещиноваты, разрушены. Пирит встречается редко и четко приурочен к остаткам микроорганизмов или к краевым зонам кристаллокластов магнетита. Положение минерала в породе и форма его выделений не вызывают сомнения о главенствующей роли в его образовании сульфатредуцирующих бактерий. Химический состав минералов приведен в табл. 6. Если в анализе магнетита две трети количества суммарного железа пересчитать на трехвалентную форму, то суммарное количество анализа будет 98.62 мас. %, т.е. наблюдается некоторая степень преобразования минерала, что подтверждается недостатком катионов в пересчитанной формуле: $[Mn_{0.01}Mg_{0.05}Fe^{+2}_{0.47})_{0.53}(V_{0.02}Ti_{0.07}Al_{0.12}Fe^{+3}_{2.07})_{2.28}]_{2.81}O_4$. Не исключено, что некоторая часть магнетита замещена гидроксидом железа. Как видно магнетит содержит небольшое количество примесных Al, Ti, V, Mn, Mg. В отличие от магнетита в пирите наблюдается небольшой избыток в анионной ча-

Таблица 1. Химический состав карбонатных стяжений

Обр. №	1413а	1413б	1413в	1419/1	1419/1	1394/1
			мас. %			
SiO_2	38.03	15.42	21.41	21.25	31.04	21.01
TiO_2	0.45	0.19	0.27	0.31	0.38	0.29
Al_2O_3	8.95	3.19	4.16	5.01	6.20	3.90
Fe_2O_3	1.76	0.53	0.95	1.10	1.77	1.14
FeO	1.56	0.74	0.86	0.94	0.87	0.74
MnO	0.07	0.03	0.04	0.04	0.06	0.04
MgO	3.10	1.37	1.51	1.39	1.70	1.31
CaO	24.14	43.13	39.88	39.73	33.19	40.18
Na_2O	2.22	0.90	1.12	1.20	1.62	1.19
K_2O	0.98	0.48	0.61	0.66	0.96	0.63
P_2O_5	0.09	0.03	0.04	0.05	0.07	0.04
ппп, %	18.49	33.92	29.06	28.21	22.03	29.45
Сумма	99.84	99.93	99.91	99.89	99.87	99.92
CO_2	15.93	31.68	27.34	27.12	20.03	26.96
H_2O	1.17	0.73	0.92	0.71	0.99	1.01
			ppm			
As	<5.0	6.6	<5.0	<5.0	5.3	<5.0
Ba	238	168	193	178	268	152
Co	6.6	<5.0	<5.0	<5.0	<5.0	<5.0
Cr	34	41	33	33	32	33
Cu	37	30	40	28	64	40
Ga	10	<5.0	<5.0	7.2	9.6	5.6
Mo	<2.0	<2.0	<2.0	3.2	8.6	<2.0
Nb	<2.0	<2.0	<2.0	<2.0	<2.0	<2.0
Ni	16	14	9.4	13	13	13
Pb	8.6	<5.0	6.9	<5.0	6.6	7.1
Rb	17	<5.0	5.1	5.4	19	9.3
S	4980	5636	5257	5352	5251	4784
Sc	17	8.4	6.9	9.00	14	5.3
Sr	4385	9233	7830	8028	5981	8102
Th	3.9	7.9	6.7	7.0	5.3	7.0
U	8.4	16	14	14	11	14
V	159	92	134	143	145	127
Y	13	4.1	6.4	6.8	10	6.3
Zn	36	4.2	9.1	9.9	30	10
Zr	47	7.1	8.4	13	30	8.2

Примечание. Данные рентгенофазового анализа, аналитик Б.В. Ермолаев (Геологический институт РАН).

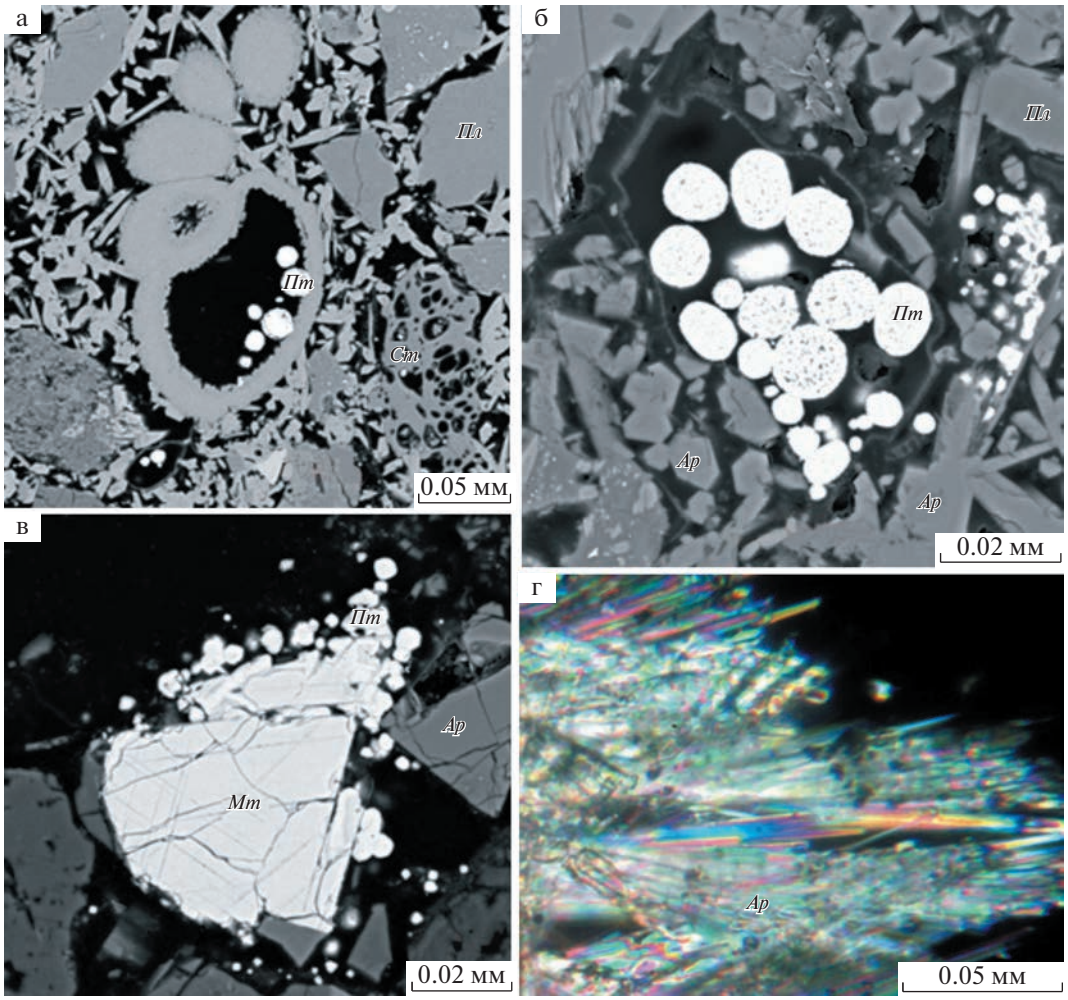


Рис. 7. Морфология магнетита, пирита и арагонита.
Локализация шаровидных друз, состоящих из мельчайших кристаллов аутигенного пирита: а – внутри свободного пространства в скелете фораминиферы; б – в поровом пространстве цементирующей массы породы в ассоциации с новообразованным арагонитом; в – вокруг обломка первичного магнетита; г – заполнение трещинного пространства веерообразным скоплением игольчатых кристаллов арагонита. а–в – сканирующий электронный микроскоп; г – оптический микроскоп.

сти – количество серы несколько выше теоретического (см. табл. 6).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Согласно приведенному материалу, можно констатировать, что карбонатные стяжения по составу и структуре представляют собой туфогенно-осадочную породу, содержащую в разных соотношениях *привнесенные* кристалло-, лито-, витрокласты, а также кремневые и карбонатные микрофаунистические остатки, сцементированные *аутигенным* арагонитом.

Псевдогалечная форма стяжений, наличие косой слоистости, неравномерное распределение минеральных составляющих в породе указывают на осадконакопление в условиях подвижной водной среды. Привнос кластической составляющей породы, судя по неоднородному минеральному составу (плагиоклазы от начальных номеров альбита до конечных битовнита, одновременное присутствие высококальциевого пироксена, низкокальциевого амфибола, кварца, кислого вулканического стекла), осуществлялся из разных источников в условиях нестабильной гидродинамики вод. Не исключен эоловый привнос пепла. Все перечисленные минеральные составляющие породы, в том числе реакционноспособное вулканическое стекло, не несут признаков вторичного изменения и, соответственно, не могут быть источником кальция для формирования арагонита.

В отношении биогенной составляющей породы можно отметить повышенное количество и разнообразие органических остатков (панцири

Таблица 2. Химический состав арагонита (мас. %)

Альбом	22.03.22												24.03.22				
Обр. №	1413												1419				
Зерно №	2			4		5				13			1		11		
Анализ №	1	2	4	19	21	27	33	37	38	50	51	52	1	12	16	19	20
CaO	53.66	53.65	50.21	52.69	52.64	49.09	51.31	50.46	49.21	50.98	51.25	48.76	54.39	53.38	54.00	54.15	54.53
CO_2	46.29	50.05	53.34	48.15	50.07	44.24	43.61	44.35	44.85	42.95	45.17	45.17	56.90	46.71	53.30	60.18	54.25
SiO_2			3.4					0.87	3.12		0.91	2.39					
Al_2O_3		0.17	0.58		0.27		0.12	0.25	1.27			0.31				0.14	
∑FeO + + Fe_2O_3			0.26					0.18	0.14	0.15	0.21	0.41			0.19		0.18
MgO	0.22	0.20	0.19			2.1		0.13		0.25		0.22	0.95	0.35	0.76		0.63
Na_2O			0.32	0.31	0.40	0.52	0.29	0.38	0.7	0.24	0.26	0.24	0.14			0.44	
SrO			1.2	1.14	1.25	0.98	1.17	1.14			1.2	1.12		1.29		1.46	
Sc_2O_3									0.35			0.36		0.42			
MoO		0.51									0.57						0.43
Сумма	100.18	104.58	109.50	102.28	104.62	96.94	96.5	97.75	99.64	94.57	99.57	98.98	112.38	102.15	108.25	116.37	110.02

Приложение к таблице 2. Пересчет приведенных анализов на минералогические формулы арагонита

Образец №	Анализ №	Формула (теоретически $CaCO_3$) *)	Положение минерала в породе
1413	1	$Ca_{0.93}C_{1.03}O_3$	Стенка скелета фораминиферы
	2	$Ca_{0.89}C_{1.05}O_3$	
	4	$Na_{0.01}Sr_{0.01}Ca_{0.80}C_{1.09}O_3$	Мелкокристаллический цемент породы
	19	$Na_{0.01}Sr_{0.01}Ca_{0.89}C_{1.04}O_3$	
	20	$Na_{0.01}Sr_{0.01}Ca_{0.87}C_{1.05}O_3$	
	27	$Na_{0.02}Sr_{0.01}Ca_{0.90}C_{1.03}O_3$	Стенка панциря диатомеи
	33	$Sr_{0.01}Ca_{0.94}C_{1.02}O_3$	
	37	$Sr_{0.01}Ca_{0.99}C_{1.03}O_3$	Мелкокристаллический цемент породы
	38	$Ca_{0.90}C_{1.04}O_3$	
	50	$Ca_{0.95}C_{1.02}O_3$	
	52	$Sr_{0.01}Ca_{0.92}C_{1.03}O_3$	
	53	$Sr_{0.01}Ca_{0.89}C_{1.06}O_3$	
1419	1	$Mg_{0.02}Ca_{0.81}C_{1.08}O_3$	Стенка скелета фораминиферы
	12	$Na_{0.01}Sr_{0.01}Ca_{0.92}C_{1.03}O_3$	Мелкокристаллический цемент породы
	16	$Mg_{0.01}Ca_{0.85}C_{1.07}O_3$	Стенка скелета фораминиферы
	19	$Na_{0.01}Sr_{0.01}Mg_{0.01}Ca_{0.77}C_{1.10}O_3$	Мелкокристаллический цемент породы
	20	$Mg_{0.02}Ca_{0.84}C_{1.07}O_3$	Стенка скелета фораминиферы

Примечание. *) – присутствие Al и Si рассматриваются как примесь. не входящая в состав минерала.

Таблица 3. Химический состав плагиоклаза (мас. %)

Обр. №	1413							1419
Зерно №	4			5		6		1
Анализ №	16	22	25	29	34	43	4	9
SiO_2	44.59	52.72	47.88	50.28	56.47	46.76	55.44	46.59
Al_2O_3	34.07	29.12	32.57	29.86	20.99	31.03	25.8	36.91
$\sum FeO + Fe_2O_3$	0.79	0.4	0.83	0.36	1.17	1.2	0.27	0.57
MnO	1.5							
CaO	17.3	11.09	15.09	12.3	4.41	15.16	8.24	18.45
Na_2O	1.5	5.05	2.86	4.08	6.92	2.63	6.45	1.32
K_2O				0.19	2.37	0.14	0.37	
Sc_2O_3	0.18							
Сумма	98.43	98.39	99.22	97.08	92.33	96.91	96.56	103.84
Положение в породе	Вкрапленники					Микролиты		Вкрапленник

Приложение к таблице 3. Пересчет приведенных анализов на минералогические формулы плагиоклаза

Образец №	Анализ №	Минералогическая формула	Плагиоклаз №
1413	16	$[Na_{0.13}Ca_{0.86}Mn_{0.06}]_{1.05}(Al_{1.86}Fe^{3+}_{0.03}Si_{2.06})_{3.95}O_8$	Битовнит 85
	22	$[Na_{0.45}Ca_{0.55}]_{1.00}\ (Al_{1.57}Fe^{3+}_{0.01}Si_{2.42})_{4.00}O_8$	Лабрадор 54
	25	$[Na_{0.25}Ca_{0.75}]_{1.00}\ (Al_{1.77}Fe^{3+}_{0.03}Si_{2.20})_{4.00}O_8$	Битовнит 74
	29	$[Na_{0.37}K_{0.01}Ca_{0.62}]_{1.0}(Al_{1.64}Fe^{3+}_{0.01}Si_{2.35})_{4.0}O_8$	Лабрадор 61
	34	$[Na_{0.65}K_{0.15}Ca_{0.23}]_{1.03}(Al_{1.20}\ Fe^{3+}_{0.05}Si_{2.75})_{4.0}O_8$	Олигоклаз 22
	43	$[Na_{0.24}K_{0.01}Ca_{0.76}]_{1.01}(Al_{1.73}Fe^{3+}_{0.05}Si_{2.21})_{3.97}O_8$	Битовнит 77
	46	$[Na_{0.58}K_{0.02}Ca_{0.40}]_{1.0}(Al_{1.42}Fe^{3+}_{0.01}Si_{2.57})_{4.0}O_8$	Андезин 41
1419	9	$[Na_{0.12}Ca_{0.88}]_{1.0}(Al_{1.92}Fe^{3+}_{0.02}Si_{2.063})_{4.0}O_8$	Битовнит 88

Примечание. Теоретический состав плагиоклаза $[Na.Ca](Al.Si)_{4.0}O_8$.

диатомей, скелеты фораминифер, следы бактериальных матов и др.). Карбонатные стяжения на всю глубину пронизаны микропорами, которые могут быть свидетельством жизнедеятельности бактерий, а также путями миграции газов.

Цементирующий породу арагонит распределен достаточно равномерно. Его кристаллографически хорошо оформленные кристаллы расположены в межзерновых пространствах и не приурочены к каким-либо минеральным или фаунистическим компонентам породы. Важно отметить, что веерообразные друзы удлиненных кристаллов заполняют трещинные пространства. Такое местоположение и форма минерала обычны при его образовании в результате синтеза и свободного роста из раствора. Зональных или концентрически зональных структур арагонита, характерных для его биогенного происхождения, не встречено.

Таблица 4. Химический состав пироксенов (мас. %)

Обр. №	1413								1419		
Фото	4а			5а	6а			13а	1а		
Анализ №	9	12	14	31	41	42	47	54	5	7	10
SiO_2	51.09	50.86	50.71	43.19	50.48	47.34	46.00	42.34	48.11	46.4	52.28
TiO_2	0.36	0.49	0.25	1.82	0.29	0.85	1.38	1.76	1.49	1.53	0.98
Al_2O_3	1.93	1.64	2.07	8.58	1.58	6.56	8.53	8.57	8.95	8.81	2.35
$\sum FeO + Fe_2O_3$	8.14	10.36	7.90	13.40	11.87	8.44	15.50	12.26	14.11	13.74	16.10
MnO	0.65	0.42	0.42	0.49	0.64	0.19	0.4	0.51	0.75	0.56	0.73
MgO	15.01	15.03	16.21	13.50	14.11	13.97	9.51	14.01	15.25	14.78	14.52
CaO	21.04	19.8	20.07	11.06	18.95	21.32	14.17	10.89	11.54	11.69	16.55
Na_2O				1.5			0.91	1.61	1.69	1.71	
K_2O				0.65			0.63	0.52	0.59	0.56	
Sc_2O_3		0.17									
Сумма	98.22	98.76	97.63	94.20	97.93	98.66	97.03	92.46	102.48	99.79	103.50
Положение в породе	Вкрапленники						Микролит	Вкрапленник	Микролит	Вкрапленники	

Приложение к таблице 4. Пересчет приведенных анализов на минералогические формулы пироксена

Образец №	Анализ №	Минералогическая формула	Доля элемента, %		
			Ca	Mg	Fe
1413	9	$\{Ca_{0.851}Mn_{0.021}Fe^{2+}_{0.128}\}_{1.0}[Fe^{2+}_{0.094}Mg_{0.845}Ti_{0.010}Fe^{3+}_{0.035}Al^{VI}_{0.017}]_{1.0}(Al^{IV}_{0.072}Si_{1.928})_{2.0}O_6$	43	45	14
	12	$\{Ca_{0.802}Mn_{0.013}Fe^{2+}_{0.184}\}_{1.0}[Fe^{2+}_{0.090}Mg_{0.847}Ti_{0.014}Fe^{3+}_{0.049}]_{1.0}(Fe^{3+}_{0.004}Al^{IV}_{0.073}Si_{1.923})_{2.0}O_6$	41	43	16
	14	$\{Ca_{0.812}Mn_{0.013}Fe^{2+}_{0.175}\}_{1.0}[Mn_{0.000}Fe^{2+}_{0.009}Mg_{0.912}Ti_{0.007}Fe^{3+}_{0.065}Al^{VI}_{0.006}]_{1.0}(Al^{IV}_{0.086}Si_{1.914})_{2.0}O_6$	42	46	12
	31	$\{Na_{0.114}Ca_{0.465}Mn_{0.016}Fe^{2+}_{0.184}Mg_{0.188}\}_{1.0}[Mg_{0.601}Ti_{0.054}Fe^{3+}_{0.255}Al^{VI}_{0.090}]_{1.0}(Al^{IV}_{0.306}Si_{1.694})_{2.0}O_6$	27	47	26
	41	$\{Ca_{0.778}Mn_{0.021}Fe^{2+}_{0.201}\}_{1.0}[Fe^{2+}_{0.137}Mg_{0.806}Ti_{0.008}Fe^{3+}_{0.043}Al^{VI}_{0.006}]_{1.0}(Al^{IV}_{0.065}Si_{1.935})_{2.0}O_6$	40	41	19
	42	$\{Ca_{0.857}Mn_{0.006}Fe^{2+}_{0.137}\}_{1.0}[Fe^{2+}_{0.019}Mg_{0.781}Ti_{0.024}Fe^{3+}_{0.109}Al^{VI}_{0.066}]_{1.0}(Al^{IV}_{0.224}Si_{1.776})_{2.0}O_6$	45	41	14
	47	$\{Ca_{0.609}Mn_{0.014}Fe^{2+}_{0.378}\}_{1.0}[Fe^{2+}_{0.142}Mg_{0.568}Ti_{0.042}Al^{VI}_{0.248}]_{1.0}(Al^{IV}_{0.155}Si_{1.845})_{2.0}O_6$	36	33	31
	54	$\{Ca_{0.481}Mn_{0.018}Fe^{2+}_{0.423}Mg_{0.078}\}_{1.0}[Fe^{2+}_{0.000}Mg_{0.783}Ti_{0.055}Al^{VI}_{0.162}]_{1.0}(Al^{IV}_{0.254}Si_{1.746})_{2.0}O_6$	27	49	24
1419	5	$\{Na_{0.118}Ca_{0.444}Mn_{0.023}Fe^{2+}_{0.195}Mg_{0.193}\}_{1.0}[Fe^{2+}_{0.000}Mg_{0.624}Ti_{0.040}Fe^{3+}_{0.229}Al^{VI}_{0.107}]_{1.0}(Al^{IV}_{0.272}Si_{1.728})_{2.0}O_6$	26	43	25
	7	$\{Na_{0.122}Ca_{0.462}Mn_{0.017}Fe^{2+}_{0.164}Mg_{0.208}\}_{1.0}[Mg_{0.605}Ti_{0.042}Fe^{3+}_{0.259}Al^{VI}_{0.094}]_{1.0}(Al^{IV}_{0.289}Si_{1.711})_{2.0}O_6$	43	18	39
	10	$\{Ca_{0.649}Mn_{0.024}Fe^{2+}_{0.327}\}_{1.0}[Fe^{2+}_{0.148}Mg_{0.792}Ti_{0.027}Fe^{3+}_{0.118}Al^{VI}_{0.015}]_{1.0}(Al^{IV}_{0.087}Si_{1.913})_{2.0}O_6$	34	41	25

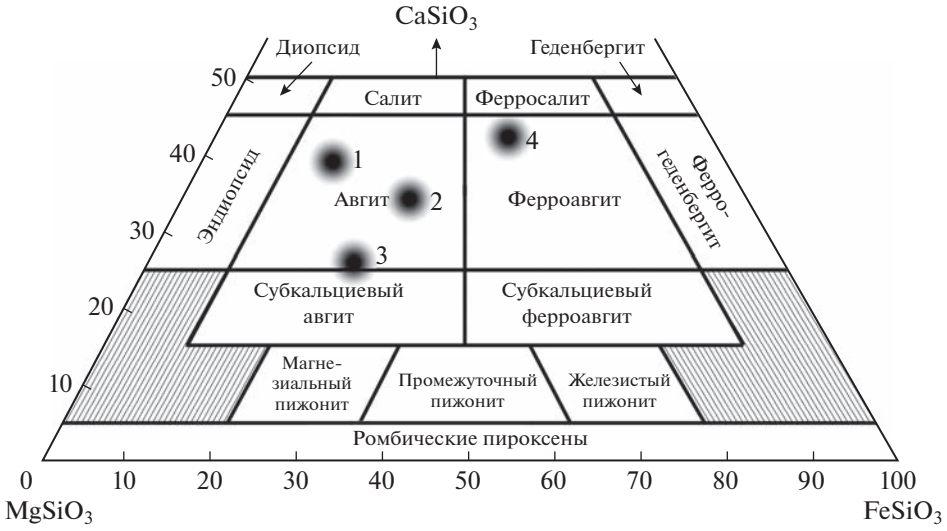


Рис. 8. Диаграмма состава пироксена, заключенного в карбонатных стяжениях.
1–4 – разновидности составов авгита (см. табл. 4).

Судя по примерно одинаковому количеству и отсутствию агрессивных отношений между привнесенными извне и кристаллизующимися на месте компонентами, их консолидация и превращение в осадочную породу были одновременными. В связи с этим наиболее информативные данные об условиях формирования породы можно получить, анализируя параметры становления цементирующего породу аутигенного минерала – арагонита.

В литературе проблеме генезиса сходных карбонатных стяжений в донных осадках морей уделяется значительное внимание [Астахова, Горбаренко, 1988; Леин и др., 1989; Черткова, Стунжас, 1990; Shoji et al., 2005; Леин, Иванов, 2009; Гептнер, 2010; Обжиров и др., 2012; Лысенко, Шик,

Таблица 5. Химический состав силикатов и алюмосиликатов, встреченных в осадках впадины

Альбом	24.03.22	22.03.22			24.03.22				
Обр. №	1419	1413			1419				
Фото	3б	4а			11а		1а		
Анализ №	3	15	17	23	17	18	4	6	3
Минерал	Амфибол	Стекло					Кварц		Опал биогенный
SiO_2	50.65	73.4	72.93	74.76	77.4	76.34	99.37	99.04	69.78
TiO_2	0.40	0.54	0.51	0.35	0.39	0.47			
Al_2O_3	26.27	12.29	13.47	12.09	12.39	14.7	0.31	0.61	
$\sum FeO + Fe_2O_3$	5.32	0.78	2.08	1.16	1.32	2.59	0.23		
MgO	2.59								
CaO	1.23	0.52	2.23	0.48	0.76	2.13	0.09	0.19	0.27
Na_2O	0.21	2.34	3.68	1.92	2.52	3.36			0.7
K_2O	0.93	5.98	2.94	4.48	5.43	1.38		0.16	
Сумма	87.61	95.86	98.20	95.25	100.21	101.39	100.00	100.00	90.20
Положение в породе	Обломок	Обломки							Край водоросли
		Плотные		Пористые	Плотные	Пористые	Плотные		

Таблица 6. Химический состав гидроксида и сульфидов железа (мас. %)

Обр. №	1419			
Зерно	7			11
Анализ №	13	14	15	21
O	22.78			
S		54.58	56.74	51.61
Si				0.41
Ti	2.87			
Al	1.38			
$\sum Fe^{+2} + Fe^{+3}$	65.16	42.84	42.47	43.85
Mn	0.62	0.32	0.39	
Mg	0.99			
Ca	0.08	0.20	0.26	0.51
K		0.18	0.13	
V	0.41			
Сумма	94.28	98.11	99.99	96.38
Формула минерала	$Fe_{2.81}O_4$	$Fe_{1.00}S_{2.22}$	$Fe_{1.00}S_{2.32}$	$Fe_{1.00}S_{2.05}$

2013; Намсараев и др., 2020; Логвина и др., 2022 и др.]. Показано, что карбонатные стяжения, аналогичные Припарамуширским, генетически связаны с придонными выходами метана (CH_4), который в ходе анаэробного окисления в присутствии сульфатредуцирующих бактерий окисляется микроорганизмами до бикарбоната по реакции: $CH_4 + SO_4^{2-} \rightarrow HS^- + HCO_3^- + H_2O$. После этого образующийся бикарбонат реагирует с кальцием из окружающей среды с осаждением карбоната $Ca_2^+ + HCO_3^- \rightarrow CaCO_3\downarrow + H^+$. В отдельных случаях формируется еще и пирит. В большинстве цитируемых выше работ отмечается, что минеральные разновидности $CaCO_3$ приурочены к местам пузырьковых выходов метана, которые поступают к поверхности через зоны разломов. В этих же местах наблюдается повышенное содержание захороненной микробиоты.

Б.М. Валяев [2013, стр. 3] связывает пути миграции газообразных углеводородов с разрывными и сбросовыми нарушениями в зонах развития грабенов, "... каналы контролируются, как правило, инъекционными структурами типа диапиров, псевдодиапиров, труб (chimneys); наиболее интенсивные из них ассоциируются с грязевыми вулканами". Сходные условия наблюдаются в зоне выходов метановых сипов в районе Парамуширских гидроакустических аномалий [Бондаренко, Рашидов, 2006].

Для подтверждения связи CO_2, необходимого для формирования карбонатов, с глубинными источниками метана привлекается изотопный состав углерода в карбонате. Считается, что пределы колебаний карбонатного $\delta^{13}C$ составляют для микробного (от –55 до –100‰) и (от –35 до –50‰) для термогенного метана [Леин, Иванов, 2009]. Обращают на себя внимание близкие значения $\delta^{13}C$ для разных местонахождений, в которых арагонит является либо основным, либо сопутствующим минералом. Содержание в карбонате $\delta^{13}C$ (‰): Припарамуширский район (–47.5 до –50.1) [Астахова, Горбаренко, 1988; Леин и др., 1989, Леин, 2004; Леин, Иванов, 2009], Черное море бухта Ласпи (–32.5 до –40.4) [Лысенко, Шик, 2013], Охотское море структура ХАОС (–37.4 до –46.2) [Логвина и др., 2022]. Согласно этим значениям, предполагается, что углекислота в Припарамуширский арагонит поступает с метаном глубинного зарождения, преобразованным в CO_2, в том числе, благодаря действию метанотрофных бактерий. А.Ю. Леин с соавторами [Леин, Гальченко, 1989; Леин, Иванов, 2009] предлагают этот смешанный термогенно-бактериальный механизм для образования Припарамуширских карбонатов и газогидратов ($\delta^{13}C = –54.6‰$). По некоторым версиям CO_2 в Припарамуширский карбонат попадает из газогидратов [Астахова, Горбаренко, 1988; Леин и др., 1989; Черткова, Стунжас, 1990].

Присутствие арагонита отмечается в породах разного генезиса, в том числе, низкотемпературно-гидротермального, осадочного, гипергенного, биогенного и ряда других. Для кристаллизации арагонита гидротермального генезиса благоприятна щелочная среда (pH от 7.4 до 10.8) и относительно низкая температура (от 40 до 100°C) [Силантьев и др., 2009; Тарасов и др., 2018]. С повышением температуры выше 100°C и с течением времени арагонит становится неустойчивым и переходит в кальцит. Арагонит гидротермального генезиса обычно встречается в виде удлиненных игольчатых копьевидных кристаллов, часто объединенных в радиально-лучистые веерообразные или волокнистые скопления.

Практически экспериментальные данные по формированию арагонита и кальцита приводит Г.Я. Ахмедов [2010]. Исследовались карбонатные новообразования на внутренних поверхностях промышленных теплоэнергетических труб, проводящих природные углекислые термальные воды с температурой 70–105°C. Показано, что формирование зародышей кристаллов карбонатов начинается тогда, когда вследствие процессов дегазации достигается пересыщение растворов геотермальной воды по $CaCO_3$, и возникает образование большого количества микропузырьков,

выполняющих роль центров зародышеобразования. Делается вывод о том, что кальцит формируется при низких пересыщениях растворов и высоких температурах, а арагонит – при высоких пересыщениях и низких температурах.

Таким образом, для кристаллизации *неорганического арагонита* благоприятны следующие параметры минералообразующих растворов: pH = = 7.5–10, температура 40–100°C, пересыщение по $CaCO_3$.

Существуют карбонаты, генезис которых является как бы "мостиком" между органическим и неорганическим способом образования. Примером этого могут служить холелиты (желчные камни), многие из которых состоят из минеральных модификаций $CaCO_3$, в том числе из арагонита. В работе Е.В. Машиной и С.Н. Шаниной [2019] показано, что формирование холелитов происходит при непосредственном участии белкового вещества, в частности, белка конхиолина, в составе которого обнаружены высокие содержания кислых аминокислот. Присутствующие в аминокислотах карбоксильные группы с большим отрицательным зарядом, взаимодействуют с ионами кальция, имеющими положительный заряд. Предполагается, что, адсорбируя ионы кальция из раствора (в цитируемой статье – из желчи), белки могут служить центрами нуклеации кальциевых минералов. Отмечается, что кроме аминокислот в холелитах обнаружены пропионибактерии, способные продуцировать (среди прочих компонентов) углекислый газ. Морфологически арагонитовые холелиты представляют собой шаровидные образования с концентрически зональной внутренней структурой. Процесс образования холелитов происходит в теле человека, т.е. температура кристаллизации арагонита в этом случае около 40°C.

На уровне наноразмерности генезис *собственно биогенных карбонатов* разбирается в статье З.Б. Намсараева с соавторами [2020]. Анализируя известный литературный и собственный материалы, цитируемые авторы выделяют два типа биогенного минералообразования: 1) высокий уровень – "биологически контролируемое минералообразование", при котором микроорганизмы относительно высокой организации способны контролировать процесс образования минералов от самой первой стадии формирования кристалла до финального расположения кристалла на поверхности микроорганизма; 2) "биологически индуцированное минералообразование" – более низкий уровень, когда клетки микроорганизмов создают лишь условия для образования минералов, Именно этот уровень характерен для анаэробных бактерий, в том числе одноклеточных архей.

В процессе образования минералов карбоната кальция с участием микроорганизмов З.Б. Намсараев с соавторами [2020], со ссылками на других исследователей, выделяют следующие этапы:

– образование щелочного геохимического барьера,

– образование пересыщенного по $CaCO_3$ раствора,

– образование коллоидов кальцита,

– нуклеация $CaCO_3$ на бактериальной слизи, где находится иммобилизованный Ca^{2+},

– собственно диагенетические преобразования, ведущие к кристаллизации минералов кальция,

– преобразование осадков в породу за счет цементации и уплотнения.

По данным З.Б. Намсараева с соавторами [2020] в анаэробных обстановках на наноуровне минералообразование на этих этапах выражается в том, что в процессе роста бактерии вырабатывают тонкий слой пленки внеклеточных полимеров толщиной ~0.02 мкм, прилегающий к клеточной стенке. Позднее этот слой покрывается маленькими сферами "арагонитоподобного" карбоната диаметром 0.08–0.1 мкм. Кроме того, на поверхности клетки наблюдаются большие сферы и целые глобулы (диаметром 0.12–0.20 мкм), состоящие из подобных сфер, которые увеличиваясь в размерах, могут отрываться от поверхности клетки.

Как и предполагали предшествующие исследователи, карбонатные стяжения появились благодаря взаимодействию биогенного и, так называемого, термогенного, а точнее гидрогенного процессов минералообразования. Необходимым условием для формирования карбоната является присутствие в зоне минералообразования метана (источника углекислого газа) и простейших микроорганизмов – окислителей метана до бикарбоната.

Новообразованная пористая структура хорошо проявлена на поверхности и внутренних сколах стяжений (см. рис. 4). В результате литификации и постепенного отмирания микроорганизмов формируются неправильной формы карбонатные стяжения.

В условиях постоянного притока метана сквозь осадки, внутри стяжения может создаваться пересыщение по CO_2. Новообразованные карбонатные сферы и глобули становятся "затравками" для кристаллизации карбонатов. Можно предположить, что при этом игольчатые и веерообразные кристаллы арагонита, растущие во внутрь свободных межзерновых пространств и в трещинах, могут иметь неорганическое гидрогенное

происхождение. Об этом свидетельствуют и морфологические особенности кристаллов арагонита: их игольчатая и веерообразная форма, а также размер новообразований, достигающий 0.5 мм (см. рис. 7).

Возраст Припарамуширских осадков, в толще которых растут арагонитовые стяжения, определяется, как голоценовый. Когда, как долго и при каких параметрах окружающей среды они росли, неизвестно. Не исключено, что температура минералообразующего раствора могла отличаться от температуры придонной воды в настоящее время, тем более, согласно литературным данным, температура продуцирующих метан предполагаемых грязевулканических резервуаров может колебаться от 18 до 160°С [Kikvadze et al., 2020; Лаврушин и др., 2021]. Не исключено и другое предположение. В условиях относительно ограниченного слабо проницаемого пространства и при значительном пересыщении минералообразующего раствора кристаллографическая ориентировка новообразованного полиморфа $CaCO_3$ (в частности, арагонита) может наследовать особенности структуры зародышевой затравки даже при низкой температуре.

ВЫВОДЫ

В верхней части осадочного чехла в районе Парамуширских гидроакустических аномалий скопления карбонатных стяжений приурочены к выходам метана (метановым сипам), которые, в свою очередь, тектонически контролируются ослабленными участками дна долгоживущей, активной, погребенной вулканической зоны, выявленной в работе [Бондаренко, Рашидов, 2006].

По внутреннему строению и составу карбонатные стяжения можно определить, как изолированные слабо литифицированные туфогенно-осадочные образования, состоящие из привнесенных кристалло-, лито-, витрокластов и остатков микроорганизмов, сцементированных аутигенными кристаллами карбоната (арагонита).

Как и предполагалось предшествующими исследователями, карбонатные стяжения появились благодаря взаимодействию биогенного и, так называемого, “термогенного”, а точнее гидрогенного процессов минералообразования. Необходимым условием формирования, как биоса, так и новообразованного карбоната, явилось присутствие метана, в результате анаэробного бактериального окисления которого образуется углекислый газ. Образование карбонатов произошло при взаимодействии этого газа с растворенным Са иловых вод [Леин и др., 1989].

Процесс образования карбонатных стяжений происходил двумя сопряженными путями: 1) связывание содержащихся в морской воде катионов кальция верхней белковой отрицательно заряженной поверхностью клеток анаэробных бактерий, формирование по их контурам и границам бактериального мата тончайшей капсулирующей пленки $CaCO_3$, создание внутри капсулы повышенной щелочности и пересыщения по CO_2, образование мельчайших арагонитовых сфер. На протяжении процесса капсулирования не только консервируется форма бактериального мата, но и во внутрь объема капсулы захватывается материал, формирующий вмещающий осадок; 2) на основе зародышевых сфер в условиях щелочного пересыщенного раствора внутри капсулы по законам неорганической кристаллографии происходит рост кристаллов арагонита. Высокая проницаемость созданной бактериями конструкции позволяет осуществляться постоянному притоку и обновлению минералообразующего раствора.

Приведенный материал подтверждает высказанное А.Р. Гептнером [2010] предположение о том, что присутствие необычной формы карбонатных стяжений в морских придонных осадках, может служить поисковым признаком наличия в регионе метановых сипов глубинного заложения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Авдейко Г.П., Гавриленко Г.П., Черткова Л.В., Бондаренко В.И., Рашидов В.А., Гусева В.И., Мальцева В.И., Сазонов А.П. Подводная гидротермальная активность на Северо-западном склоне о. Парамушир // Вулканология и сейсмология. 1984. № 6. С. 66–81.

Авдейко Г.П., Гавриленко Г.М., Черткова Л.В. “Вулканолог“ исследует газовый факел // Природа. 1986. № 7. С. 80–87.

Авдейко Г.П., Краснов С.Г. Сульфидные руды и их связь с подводными вулканами и гидротермами островных дуг // Вулканология и сейсмология. 1985. № 4. С. 26–39.

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

Астахова Н.В., Горбаренко С.А. К вопросу об источнике углерода в карбонатных образованиях Парамуширской гидротермы и впадины Дерюгина (Охотское море) // Геология Тихого океана // Тезисы докладов III Тихоокеанской школы по морской геологии, геофизики и геохимии, 12–18 октября 1987 г. Ч. 3. Владивосток: ТОИ ДВО РАН, 1987. С. 9–10.

Астахова Н.В., Горбаренко С.А. Сравнительная характеристика карбонатных образований Охотского моря. М.: ВИНИТИ, 1988. 12 с.

Астахова Н.В., Обжиров А.И., Астахов А.С., Горбаренко С.А. Аутигенные карбонаты в зонах газовых аномалий окраинных морей востока Азии // Тихоокеанская геология. 1993. Т. 12. № 4. С. 34–40.

Астахова Н.В., Сорочинская А.В. Аутигенные карбонаты в верхнеплейстоцен-голоценовых отложениях окраинных морей Северо-Западной части Тихого океана // Тихоокеанская геология. 1999. Т. 18. № 1. С. 41–49.

Ахмедов Г.Я. Твердые отложения карбоната кальция в геотермальных системах // Геотермальная энергетика. 2010. № 11(91). С. 75–80.

Баранов Б.В., Гедике К., Леликов Е.П. Газовый факел в Охотском море // Природа. 1996. № 9. С. 43–47.

Богданова О.Ю., Мурдмаа И.О., Купцов В.М., Морозов А.А. Аутигенные карбонатные стяжения района подводного газового источника на склоне о. Парамушир // Геология Тихого океана // Тезисы докладов III Тихоокеанской школы по морской геологии, геофизики и геохимии, 12–18 октября 1987 г. Ч. 3. Владивосток: ТОИ ДВО РАН, 1987. С. 8–9.

Бондаренко В.И., Надежный А.М. Акустические неоднородности осадочного чехла в районе предполагаемого газогидротермального выхода у о. Парамушир // Вулканология и сейсмология. 1987. № 2. С. 100–104.

Бондаренко В.И., Петрова В.В., Рашидов В.А. Новые сведения о проявлении подводной газо-гидротермальной активности в пределах Курильской островной дуги // Вулканизм и связанные с ним процессы // Материалы XXV ежегодной научной конференции, посвященной Дню вулканолога, 30–31 марта 2022 г. / Гл. ред. д.г.-м.н. А.Ю. Озеров. Петропавловск-Камчатский: ИВиС ДВО РАН, 2022. С. 115–118.

Бондаренко В.И., Рашидов В.А. Погребенная подводная вулканическая зона к западу от о. Парамушир (Курильская островная дуга) // Вестник КРАУНЦ. Науки о Земле. 2006. № 2. Вып. 8. С. 69–85.

Бондаренко В.И., Рашидов В.А. Проявления процессов гидратообразования и грязевого вулканизма в районе пролива Буссоль (Курильская островная дуга) // Геология морей и океанов // Материалы XIX Международной научной конференции (Школы) по морской геологии, 14–18 ноября 2011 г. М.: ГЕОС, 2011. Т. 5. С. 38–42.

Бондаренко В.И., Рашидов В.А. Подводная газо-гидротермальная активность в пределах Курильской островной дуги // Геосистемы переходных зон. 2021а. Т. 5. № 1. С. 4–13.

Бондаренко В.И., Рашидов В.А. Особенности формирования зоны подводных газопроявлений и грязевого вулканизма у подножия вулканического массива Алаид (Курильская островная дуга) // Геология морей и океанов // Материалы XXIV Международной научной конференции (Школы) по морской геологии. Т. IV. М.: ИО РАН, 2021б. С. 198–202.

Валитов М.Г., Ли Н.С., Шакиров Р.Б. и др. Геолого-геофизические и океанографические исследования восточной части Охотского моря в 92-м рейсе научно-исследовательского судна “Академик М.А. Лаврентьев” // Океанология. 2022. Т. 62. № 3. С. 502–504.

Валяев Б.М. От генезиса традиционных к генезису традиционных и нетрадиционных скоплений и ресурсов углеводородов // Актуальные проблемы нефти и газа. 2013. Вып. 1(7). С. 1–15. http://oilgasjournal.ru › vol_7 › valyaev

Веселов О.В., Куделькин В.В., Чухонцев В.И. Особенности распространения и образования газовых гидратов в Охотском море // Строение земной коры и перспективы нефтегазоносности в регионах Северо-Западной окраины Тихого океана / Отв. ред. Е.В. Кочергин, В.Н. Сеначин. Южно-Сахалинск: ИМГиГ ДВО РАН, 2000. Т. 1. С. 7–37.

Веселов О.В., Гордиенко В.В., Куделькин В.В. Термобарические условия формирования газогидратов в Охотском море // Геология и полезные ископаемые Мирового океана. 2006. № 3. С. 62–68.

Гавриленко Г.М. Подводная вулканическая и гидротермальная деятельность как источник металлов в железо-марганцевых образованиях островных дуг. Владивосток: Дальнаука, 1997. 164 с.

Гептнер А.Р. Биохемогенные карбонаты (глендониты) в осадках Белого моря –возможный индикатор зоны дегазации углеводородов // Природа шельфов и архипелагов Европейской Арктики. 2010. Вып. 10. С. 56–63.

Гинзбург Г.Д., Соловьев В.А. Субмаринные газовые гидраты. СПб.: ВНИИОкеангеология, 1994. 199 с.

Глумов И.Ф., Глумов А.И., Кузьмин Ю.Б., Юбко В.М. Газовые гидраты Мирового океана // Геология и полезные ископаемые Мирового океана. 2005. № 2. С. 30–40.

Гульбин В.В., Ивин В.В. Редкие и интересные глубоководные находки брюхоногих моллюсков-букцинид (Gastropoda: Buccinidae) в Охотском море // Бюллетень Дальневосточного малакологического общества. 2015. Вып. 19. С. 7–16.

Демина Л.Л., Пашкина В.И., Давыдов М.П. Поведение металлов в иловых водах в районе выхода газового источника (северо-западный склон о. Парамушир, Охотское море) // Геохимия. 1989. № 6. С. 816–824.

Зоненшайн Л.П. Газовый источник на дне Охотского моря // Природа. 1987. № 8. С. 53–57.

Зоненшайн Л.П., Мурдмаа И.О., Баранов Б.В. и др. Подводный газовый источник к западу от о. Парамушир // Океанология. 1987. Т. XXVII. Вып. 5. С. 795–800.

Каталог станций драгирования в Охотском море. Южно-Сахалинск: ИМГиГ ДВО РАН, 1992. 101 с.

Лаврушин В.Ю., Айдаркожина А.С., Сокол Э.В., Челноков Г.А., Петров О.Л. Грязевулканические флюиды Керченско-Таманской области: геохимические реконструкции и региональные тренды. Сообщение 1. Геохимические особенности и генезис грязевулканических вод // Литология и полез. ископаемые. 2021. № 6. С. 485–512.
https://doi.org/10.31857/S0024497X21060045

Леин А.Ю. Аутигенное карбонатообразование в океане // Литология и полез. ископаемые. 2004. № 1. С. 1–35.

Леин А.Ю., Гальченко В.Ф., Покровский Б.Г. и др. Морские карбонатные конкреции как результат процессов микробного окисления газогидратного метана в Охотском море // Геохимия. 1989. № 10. С. 1396–1406.

Леин А.Ю., Иванов М.В. Биогеохимический цикл метана в океане. М.: Наука, 2009. 576 с.

Логвина Е.А., Крылов А.А., Матвеева Т.В. и др. Аутигенез карбонатов в отложениях газогидротермальной структуры ХАОС (Охотское море) // Вестник СПбГУ. Науки о Земле. 2022. Т. 67. Вып. 1. С. 50–73.

Лысенко В.И., Шик Н.В. Современные процессы образования карбонатов, связанные с углеводородной дегазацией, в бухте Ласпи (Южный берег Крыма) // Планета Земля, пространство и время. 2013. № 2(12). С. 151–158.

Матвеева Т.В., Соловьев В.А. Газовые гидраты Охотского моря: закономерности формирования и распространения // Российский химический журнал. 2003. Т. 157. № 3. С. 101–111.

Машина Е.В., Шанина С.Н. Аминокислотный состав холелитов и его связь с минеральной компонентой // Записки Российского минералогического общества. 2019. Ч. CXLVIII. № 4. С. 95–109.

Надежный А.М., Бондаренко В.И. Газовые гидраты в Прикамчатско-Припарамуширской части Охотского моря // Докл. АН СССР. 1989. Т. 306. № 5. С. 1192–1195.

Намсараев З.Б., Мельникова А.А., Руденко А.П., Комова А.В. Процессы образования наноразмерного карбоната кальция микроорганизмами // Российские нанотехнологии. 2020. Т. 15. № 1. С. 25–33.

Обжиров А.И. Газогеохимические поля придонного слоя морей и океанов. М.: Наука, 1993. 139 с.

Обжиров А.И., Астахова Н.В., Липкина М.И. и др. Газогеохимическое районирование и минеральные ассоциации дна Охотского моря. Владивосток: Дальнаука, 1999. 184 с.

Обжиров А.И., Казанский Б.А., Мельниченко Ю.И. Эффект звукорассеивания природной воды в краевых частях Охотского моря // Тихоокеанская геология. 1989. № 2. С. 119–121.

Обжиров А.И., Коровицкая Е.В., Пестрикова Н.Л., Телегин Ю.А. Нефтегазоносность и газогидраты в Охотском море // Подводные исследования и робототехника. 2012. № 2(14). С. 55–62.

Обжиров А.И., Пестрикова Н.Л., Шакиров Р.Б. и др. Районы газогидратопроявления в пределах Охотского моря // Вестник ДВО РАН. 2007. № 1. С. 42–51.

Силантьев С.А., Мироненко М.В., Новоселов А.А. Гидротермальные системы в перидотитовом субстрате медленно-спрединговых хребтов. Моделирование фазовых превращений и баланса вещества. Нисходящая ветвь // Петрология. 2009. Т. 17. № 2. С. 154–174.

Соловьев В.А. Природные газовые гидраты как потенциальное полезное ископаемое // Российский химический журнал. 2003. Т. 157. № 3. С. 59–69.

Соловьев В.А., Гинзбург Г.Д., Дуглас В.К., Кренстон Р., Лоренсон Т., Алексеев И.А., Баранова Н.С., Иванова Г.А., Казазаев В.П., Лобков В.А., Маширов Ю.Г., Наторхин М.И., Обжиров А.И., Титаев Б.Ф. Газовые гидраты Охотского моря, результаты 21 рейса НИС “Геолог Петр Андропов” // Советская геология. 1994. № 2. С. 10–17.

Тарасов К.В., Топчиева О.М., Назарова М.А. Минерало-геохимические характеристики осадков термальных вод островов Кунашир, Кетой, Ушишир, Шиашкотан (Курильские острова) // Вестник КРАУНЦ. 2018. № 1. Вып. 37. С. 92–101.

Тектоника и углеводородный потенциал Охотского моря / Отв. ред. К.Ф. Сергеев. Владивосток: ДВО РАН, 2004. 160 с.

Черткова Л.В., Гусева В.И. Роль подводных термальных выходов в формировании газогидрохимического состава морских вод Курильской островной дуги // Докл. АН СССР. 1986. Т. 290. № 5. С. 1229–1233.

Черткова Л.В., Стунжас П.А. Геохимия газов Парамуширского подводного источника (Курильская островная дуга) // Вулканология и сейсмология. 1990. № 3. С. 36–50.

Шакиров Р.Б. Газогеохимические поля морей Восточной Азии. М.: ГЕОС, 2018. 341 с.

Шакиров Р.Б., Обжиров А.И., Шакирова М.В., Мальцева Е.В. О газогидратах окраинных морей Восточной Азии: закономерности генезиса и распространения (обзор) // Геосистемы переходных зон. 2019. Т. 3. № 1. С. 65–106.
https://doi.org/10.30730/2541-8912.2018.2.4.065-106

Basov E.I., van Weering T.C.E., Gaedike C. et al. Seismic facies and specific character of the bottom simulating reflector on the western margin of Paramushir island, Sea of Okhotsk // Geo-Marine Letters. 1996. V. 16. Iss. 4. P. 297–304.

Gaedicke C., Baranov B.V., Obzhirov A.I. et al. Seismic stratigraphy, BSR distribution and venting of metan – rich fluids west off Paramushir and Onekotan Islands, northern Kurils // Marine Geology. 1997. V. 136. P. 259–276.

Kikvadze O.E., Lavrushin B.Yu., Polyak B.G. Chemical geothermometry: application to mud volcanic Waters of the Caucasus region // Front. Earth Sci. Higher Education Press. 2020.
https://doi.org/10.1007/s11707-019-0810-8

Shoji H., Soloviev V., Mazurenko L. et al. “Hydrate-bearing structures in the sea of Okhotsk” Eos Trans // AGU. 2005. V. 86(2). P. 13–24.
https://doi.org/10.1029/2005EO020001

Soloviev V.A., Ginsburg G.D. Formation of submarine gas hydrates // Bulletin of the Geological Society of Denmark. 1994. V. 41. P. 80–85.

Soloviev V.A., Ginsburg G.D. Water segregation in the course of gas hydrate formation and accumulation in submarine gas seepage fields // Marine Geology. 1997. V. 137. № 1–2. P. 55–68.

Composition and Genesis of Carbonate Constructions in the Region of Paramushir Hydroacoustic Anomalies (Sea of Okhotsk)

V. V. Petrova[1, *], V. A. Rashidov[2, **], N. V. Gorkova[1, *]**

[1]*Geological Institute, Russian Academy of Sciences, Pyzhevsky lane, 7, bld. 1, Moscow, 119017 Russia*

[2]*Institute of Volcanology and Seismology, Far East Branch, Russian Academy of Sciences, bul'var Piipa, 9, Petropavlovsk-Kamchatsky, 683006 Russia*

**e-mail: v.petrova.v@gmail.com*

***e-mail: rashidva@kscnet.ru*

****e-mail: ninagorkova@bk.ru*

Carbonate nodules from the area of the Paramushir hydroacoustic anomalies are territorially confined to the zones of methane seeps, controlled, in turn, by deep tectonically weakened bottom areas. According to the structure, chemical and mineral composition, the screeds can be classified as volcanogenic-sedimentary rock, consisting of vitro-, litho-, crystalline clasts and buried microfauna, cemented with carbonate (aragonite) cement. The details and sequence of mineral formation of carbonate nodules are considered.

Keywords: carbonate concretions, aragonite, methane, carbon dioxide.