

УДК 550.42; 550.47

## ВЛИЯНИЕ МЕТАНОВЫХ СИПОВ НА МОРФОЛОГИЮ АУТИГЕННОГО ПИРИТА В ДОННЫХ ОСАДКАХ КОНТИНЕНТАЛЬНОГО СКЛОНА МОРЯ ЛАПТЕВЫХ

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

Милевский Яков Вадимович<sup>1</sup>,  
yvm16@tpu.ru

Черных Денис Вячеславович<sup>2</sup>,  
denis.chernykh.vl@gmail.com

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

Дударев Олег Викторович<sup>2</sup>,  
dudarev@poi.dvo.ru

Доманюк Анна Витальевна<sup>2</sup>,  
domaniuk.av@poi.dvo.ru

Семилетов Игорь Петрович<sup>2,1</sup>,  
ipsemiletov@gmail.com

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

<sup>2</sup> Тихоокеанский океанологический институт им. В.И. Ильичева ДВО РАН,  
Россия, 690041, г. Владивосток, ул. Балтийская, 43.

**Актуальность.** В работе представлены результаты изучения морфологии и размеров аутигенного пирита, присутствующего в донных осадках как в рассеянном виде, так и в ассоциации с карбонатными стяжениями. С позиции изучения условий раннего диагенеза аутигенный пирит считается наиболее важным сульфидным минералом железа по причине его наибольшей диагенетической стабильности относительно других сульфидов железа. Ранее проведенные многочисленные исследования морфологии и размеров аутигенного пирита показывают возможность использования этой информации для оценки окислительно-восстановительных условий осадконакопления и раннего диагенеза как в современных, так и в древних осадочных бассейнах.

**Целью** работы являлось изучение морфологических и размерных характеристик аутигенного пирита для оценки влияния сульфат-управляемого анаэробного окисления метана на условия раннего диагенеза.

**Методы:** гидроакустические исследования (Kongsberg EA600), рентгенодифракционный анализ (Bruker D2 Phaser), сканирующая электронная микроскопия с локальным энергодисперсионным анализом (TESCAN VEGA 3 SBU).

**Основные результаты.** В морфологическом отношении пирит представлен идиоморфными и гипидиоморфными кристаллами, фрамбоидами и их скоплениями, радиальными наростами, а также стержневидными агрегатами. Средний диаметр фрамбоидов, а также высокое значение стандартного отклонения в обеих рассматриваемых выборках свидетельствует о диагенетическом происхождении пирита. Сульфат-управляемое анаэробное окисление метана является доминирующим процессом, контролирующим формирование сульфидов железа, что подтверждается наличием достаточно крупных фрамбоидов диаметром до 49 мкм. Наблюдаемое разнообразие морфологических форм пирита может отражать изменение диагенетической среды с течением времени, вызванное вариативностью потока метан-содержащих флюидов.

### Ключевые слова:

аутигенный пирит, диагенез, метановые сипы, анаэробное окисление метана, сульфатредукция, море Лаптевых.

### Введение

Метан, являясь наряду с двуокисью углерода сильнейшим парниковым газом, играет важнейшую роль в глобальном изменении климата в масштабах геологического времени [1–3]. В общем бюджете метана в океане большая его часть приходится на метан, поступающий через холодные сипы [4]. Холодные сипы представляют собой участки в Мировом океане, в пределах которых с поверхности дна осуществляется разгрузка флюидов, содержащих различные углеводородные газы, главным образом метан. Однако значительная доля (около 80–90 %) просачивающегося метана окисляется в верхней части осадочного разреза в результате сульфат-управляемого анаэробного окисления метана (СУ-АОМ), не попадая в океан [5]. Помимо этого, эмиссия метана в атмосферу происходит только в случае его высоких концентраций в поверхностном горизонте водной толщи. В противном случае метан растворяется в воде, не достигая грани-

цы «морская вода – атмосфера». Таким образом, СУ-АОМ является естественным механизмом, лимитирующим выбросы метана в атмосферу [6].

СУ-АОМ протекает в сульфат-метановой транзитной зоне (СМТЗ), образующейся в результате столкновения восходящего метан-содержащего флюида и сульфата, содержащегося в поровой воде [7–9]. Вследствие СУ-АОМ возникает избыток продуцируемого растворенного неорганического углерода, а также увеличивается щёлочность поровой воды. Это способствует осаждению карбонатных минералов, характеризующихся относительно легким изотопным составом карбонатного углерода [10–12]. Помимо СУ-АОМ другим ключевым процессом, протекающим в СМТЗ, является бактериальная сульфат редукция, способствующая продуцированию сероводорода. При достаточных концентрациях растворенных сероводорода и железа происходит осаждение метастабильных моносulfидов или полиsulfидов железа

(например, макинавит и грейгит соответственно), которые впоследствии переходят в пирит [13–17]. Ввиду того, что аутигенные карбонаты наследуют изотопный сигнал «родительского» углерода, а также накапливают в себе некоторые редокс-чувствительные элементы, их изучение является наиболее распространенным инструментом для оценки источников метана, интенсивности флюидного потока, вертикального положения СМТЗ и т. д. [18–20]. Однако аутигенное карбонатообразование характерно не для всех сипов, поскольку активность этого процесса зависит от интенсивности просачивания метана [21, 22]. В этом случае для оценки условий раннего диагенеза необходимо использовать другие индикаторы просачивания метан-содержащих флюидов, одним из которых могут служить сульфидные минералы.

Пирит – один из наиболее распространенных аутигенных минералов, встречающихся в морских отложениях. Его образование происходит благодаря микробному восстановлению сульфата в бескислородных условиях [23]. С позиции изучения условий раннего диагенеза аутигенный пирит считается наиболее важным сульфидным минералом железа по причине его наибольшей диагенетической стабильности относительно других сульфидов железа [23]. Доминирующими морфологическими формами пирита, как в современных осадках, так и в древних породах, являются фрамбоиды и идиоморфные кристаллы [24]. Пиритовые фрамбоиды представляют собой плотно упакованные, как правило, сферические агрегаты микрокристаллов одинакового размера, которые имеют кубическую, октаэдрическую или сферическую форму [13, 25]. Ранее проведенные многочисленные исследования морфологии и размеров аутигенного пирита показывают возможность использования этой информации для оценки окислительно-восстановительных условий осадконакопления и раннего диагенеза как в современных [26, 27], так и в древних осадочных бассейнах [28, 29].

В данной работе представлены результаты исследования влияния просачивания метана на морфологию и размер аутигенного пирита, находящегося в ассоциации с карбонатными стяжениями, а также рассеянного во вмещающих донных осадках. Изученные карбонаты и осадки были отобраны на недавно открытом и крайне малоизученном участке разгрузки метан-содержащих флюидов, расположенном в пределах континентального склона моря Лаптевых.

#### Геологические условия

Море Лаптевых – эпиконтинентальное море, границами которого являются архипелаг Северная Земля и полуостров Таймыр на западе и Новосибирские острова на востоке. Площадь моря оценивается в 673000 км<sup>2</sup>, а более 70 % площади акватории представлено шельфом с глубинами менее 100 м. Границей внешнего шельфа является изобата с отметкой 100 м, ниже которой простирается континентальный склон.

В тектоническом отношении море Лаптевых располагается на сочленении трёх крупных разнородных

и разновозрастных структур – древней Сибирской платформы, мезозойской Верхояно-Колымской складчатой системы и молодого Евразийского океанического бассейна со срединным хр. Гаккеля [30]. Осадочный чехол, мощность которого оценивается в 13–16 км [31, 32], осложнен многочисленными разрывными нарушениями, образующими рифтовую систему моря Лаптевых. В пределах континентального склона рифтовая система моря Лаптевых пересекается с Хатангско-Ломоносовской зоной разломов, интерпретируемой как трансформный разлом, сформированный в палеоцене [33].

Район исследований, где был собран фактический материал, расположен в верхней части континентального склона моря Лаптевых. Результаты интерпретации данных сейсморазведки, проведенной в этом районе ОАО «МАГЭ», демонстрируют наличие в верхней части осадочного чехла субпараллельного дну отражающего горизонта (горизонт BSR), вероятно, соответствующего подошве зоны стабильности газовых гидратов, ниже которого прогнозируется газонасыщенный слой [34].

На настоящий момент отсутствуют опубликованные данные о содержаниях метана в воде и донных осадках в пределах участков разгрузки CH<sub>4</sub> на континентальном склоне моря Лаптевых. Концентрации растворенного CH<sub>4</sub> в придонном горизонте водной толщи на сипах, расположенных на внешнем шельфе моря Лаптевых, достигают 1,5 мМ [35], а в донных осадках – 539 мМ [6].

#### Материал и методы

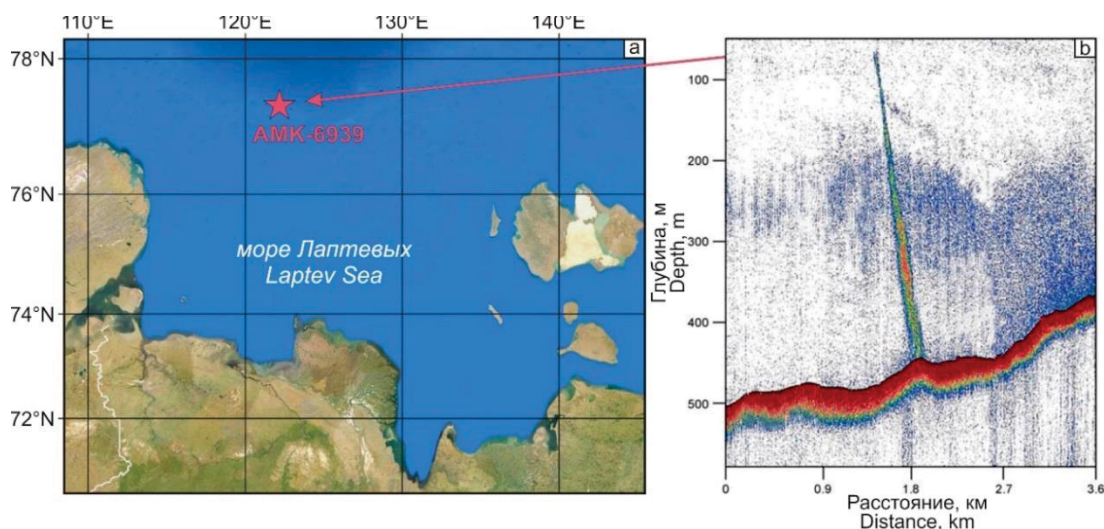
Фактический материал для данного исследования, представленный донными осадками с аутигенными карбонатными стяжениями, был отобран на станции АМК-6939 (координаты станции 77°17'4" с.ш. и 122°5'45" в.д., глубина воды 294 м; рис. 1) в ходе 82-го рейса НИС «Академик Мстислав Келдыш». Пробоотбор производился с использованием дночерпателя, позволяющего получать донные осадки с глубины до 40 см ниже морского дна. Следовательно, в осадочном разрезе рассматриваемые карбонаты залегают в горизонте 0–40 см. Непосредственно после пробоотбора донные осадки упаковывались в пластиковые пакеты и замораживались. Карбонатные образования, размер которых достигал 10 см, были обнаружены при промывке донных осадков и также хранились при отрицательных температурах.

Регистрация глубоководных газовых факелов выполнялась с помощью гидрографического научного эхолота Kongsberg EA600, работающего на частоте 12 кГц и излучающего акустический сигнал с периодом в 0,5 Гц, и шириной импульса, равной 0,512 мс. Скорость научно-исследовательского судна в момент регистрации ГФ составляла 9,2 узлов, курс 272°.

Минералогические исследования выполнялись методами рентгенодифракционного анализа и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Общий минералогический состав карбонатных стяжений определялся с помощью рентгеновского дифрактометра Bruker D2 Phaser с Cu-анодом при напряжении рентгеновской трубки

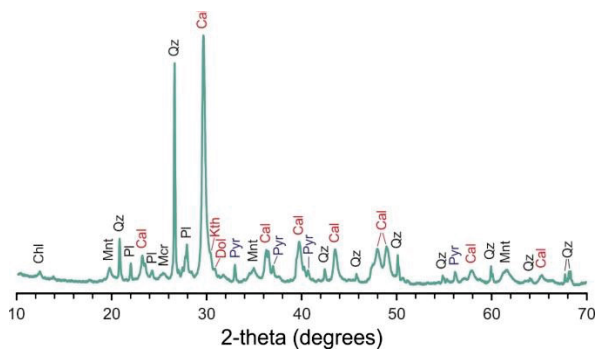
30 кВ и силе тока 10 мА. Углы съемки 2-тета составляли от 5° до 70°, вращение – 20 об./мин, выдержка – 2 секунды в точке, шаг – 0,02°. Сканирующая электронная микроскопия выполнялась с использованием микроскопа TESCAN VEGA 3 SBU, оборудованного детектором OXFORD X-Max 50 для рентгенофлуоресцентного энергодисперсионного анализа (ЭДС). Для этого из карбонатных стяжений были изготовлены полированные шлифы. Из донных осадков было изготовлено два вида препаратов. Для изучения внешней морфологии пирита высушенные донные осадки без предварительной меха-

нической обработки тонким слоем насыпались на двухсторонний электропроводящий углеродный скотч. С целью изучения внутренней структуры пиритовых агрегатов изготавливались полированные шашки-брикеты. Подготовленные образцы карбонатов и донных осадков напылялись углеродом и исследовались при ускоряющем напряжении 20 кВ и интенсивности тока зонда в пределах 6...12 нА. В общей сложности было проанализировано 9 препаратов, изготовленных из карбонатных стяжений, и 6 препаратов, изготовленных из донных осадков.



**Рис. 1.** Расположение станции пробоотбора АМК-6939 (а) и гидроакустический разрез газового факела, полученный в исследуемом районе (б)

**Fig. 1.** Location of sampling station AMK-6939 (a) and hydro-acoustical images of a detected gas flare obtained in the study area (b)



**Рис. 2.** Рентгенограмма карбонатных стяжений с континентального склона моря Лаптевых (образец АМК-6939/6). Qtz – кварц, Cal – Mg-кальцит, Dol – доломит, Kth – кутногорит, Pl – плагиоклаз, Mcr – микроклин, Chr – хлорит, Mnt – монтмориллонит, Pyr – пирит

**Fig. 2.** XRD pattern of the carbonate nodules from Laptev Sea continental slope (sample AMK-6939/6). Qtz – quartz, Cal – Mg-calcite, Dol – dolomite, Kth – kutnohorite, Pl – plagioclase, Mcr – microcline, Chr – chlorite, Mnt – montmorillonite, Pyr – pyrite

## Результаты

### Минеральный состав карбонатных стяжений

Согласно данным рентгеноструктурного анализа, среди карбонатных минералов в стяжениях выявлены

Mg-кальцит, доломит и кутногорит, суммарное содержание которых варьирует от 32,8 до 52,1 % (рис. 2). Обломочная фракция представлена кварцем (22,1–27,9 %), полевыми шпатами (11,7–24,8 %) и глинистыми минералами (11,2–20,3 %). Кварц и полевые шпаты представлены округлыми зернами алевритовой размерности, беспорядочно распределенными в карбонатной матрице. Микрокристаллическая карбонатная матрица в основном состоит из агрегата Mg-кальцита и глинистых минералов. Содержание пирита варьирует от 1,0 до 2,5 %. Значения  $d_{104}$  валовых проб карбонатных стяжений находятся в пределах от 2,993 до 3,008 Å, а расчетные значения содержания  $MgCO_3$  изменяются в диапазоне от 9,1 до 14,0 мольных %, что соответствует высокомагнезальному кальциту.

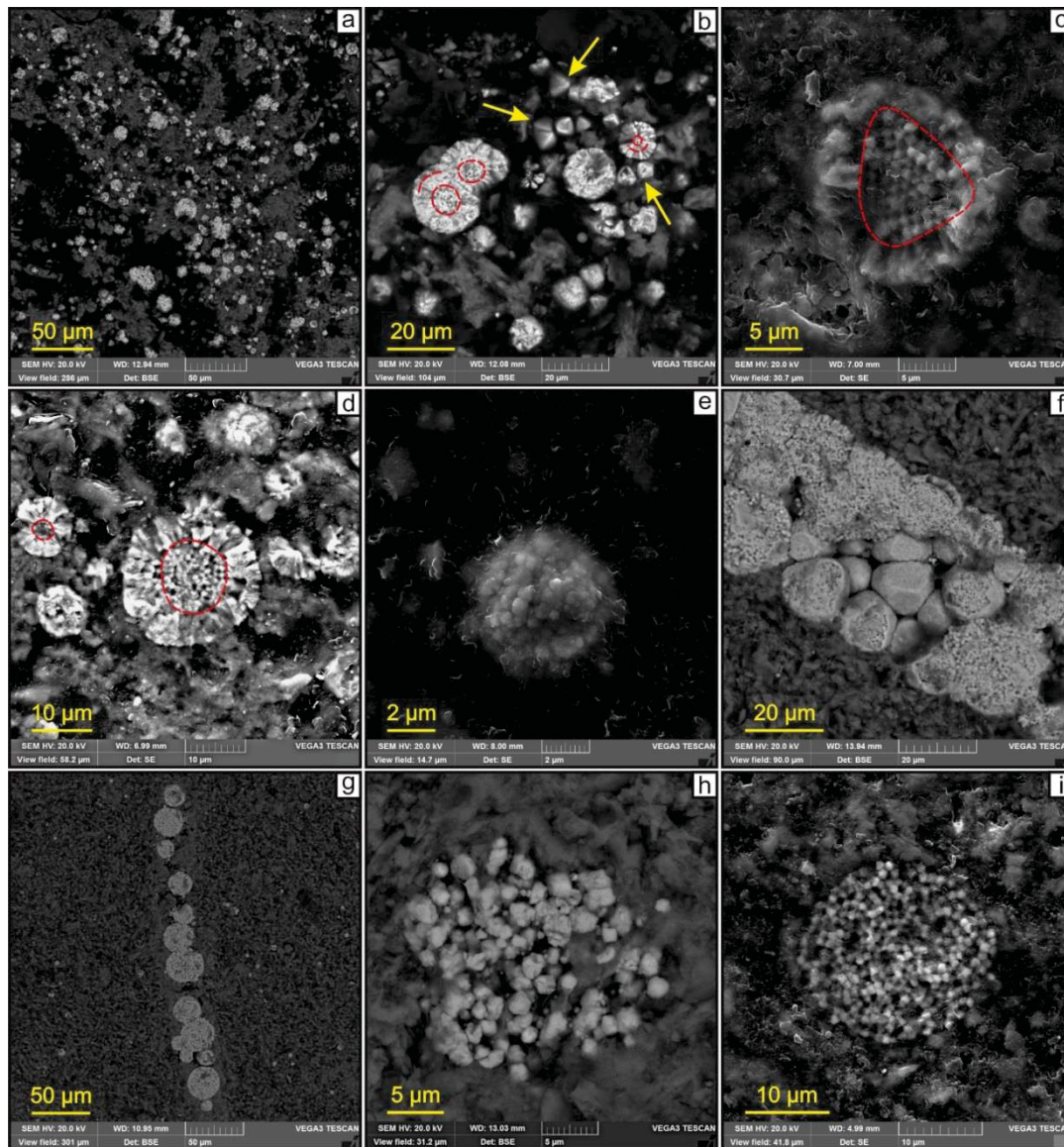
### Морфология и размер пирита

Согласно наблюдениям СЭМ, идиоморфные кристаллы и фрамбонды являются двумя доминирующими формами пирита, присутствующими в исследованных образцах карбонатных стяжений (рис. 3). Идиоморфный пирит встречается в виде отдельных октаэдрических кристаллов, а также их скоплений (рис. 3, б). Размер октаэдрических кристаллов варьирует в диапазоне от 3 до 6 мкм, но чаще встречаются кристаллы с размером ~5 мкм. Фрамбональный пирит представлен несколькими морфологиче-



скими типами: «нормальные» фрамбоиды (рис. 3, e, i), фрамбоиды с правильными гипидиоморфными или идиоморфными очертаниями (рис. 3, c, f), агрегаты типа «sunflower» (рис. 3, b, d). Последние представляют собой фрамбоидальное внутреннее ядро, состоящее из микрокристаллов различной формы, окруженное вторичной коркой (радиальными наростами) удлиненных кристаллов. Слагающие фрамбоиды микрокристаллы пирита имеют октаэдрическую, сферическую и неправильную форму. В среднем их размер варьирует от 0,5 до 1 мкм. В зависимости от внутренней ориентировки микрокристал-

лов фрамбоиды можно разделить на два типа: (1) с нерегулярной структурой упаковки (рис. 3, i), состоящей из сферических и неправильных микрокристаллов, и (2) с регулярной структурой упаковки (рис. 3, c), состоящей из идиоморфных октаэдрических микрокристаллов. Также встречаются линейные (рис. 3, g) скопления фрамбоидов и стержневидные агрегаты пирита (рис. 3, f). Последние имеют длину до 500 мкм и состоят из идиоморфных фрамбоидов сложной морфологической формы с размером около 15 мкм в поперечнике, на срезе которых видна фрамбоидальная структура (рис. 3, f).



**Рис. 3.** СЭМ-снимки, демонстрирующие морфологию пирита, находящегося в минеральной ассоциации с Mg-кальцитом: а) распределение пирита в микрокристаллическом карбонатном цементе; б) октаэдрические кристаллы пирита среди фрамбоидов по типу «sunflower»; в, д) фрамбоиды с регулярной (в) и нерегулярной (д) упаковкой микрокристаллов; е) нормальный сферический фрамбоид пирита; ф) идиоморфные фрамбоиды сложной морфологической формы; г) линейное скопление фрамбоидов; х) скопление зерен пирита неправильной формы; и) сферический фрамбоид, упакованный микрокристаллами пирита кубической формы. Желтые стрелки показывают октаэдрические кристаллы, красные штриховые линии – фрамбоидальное ядро и слои вторичных радиальных наростов

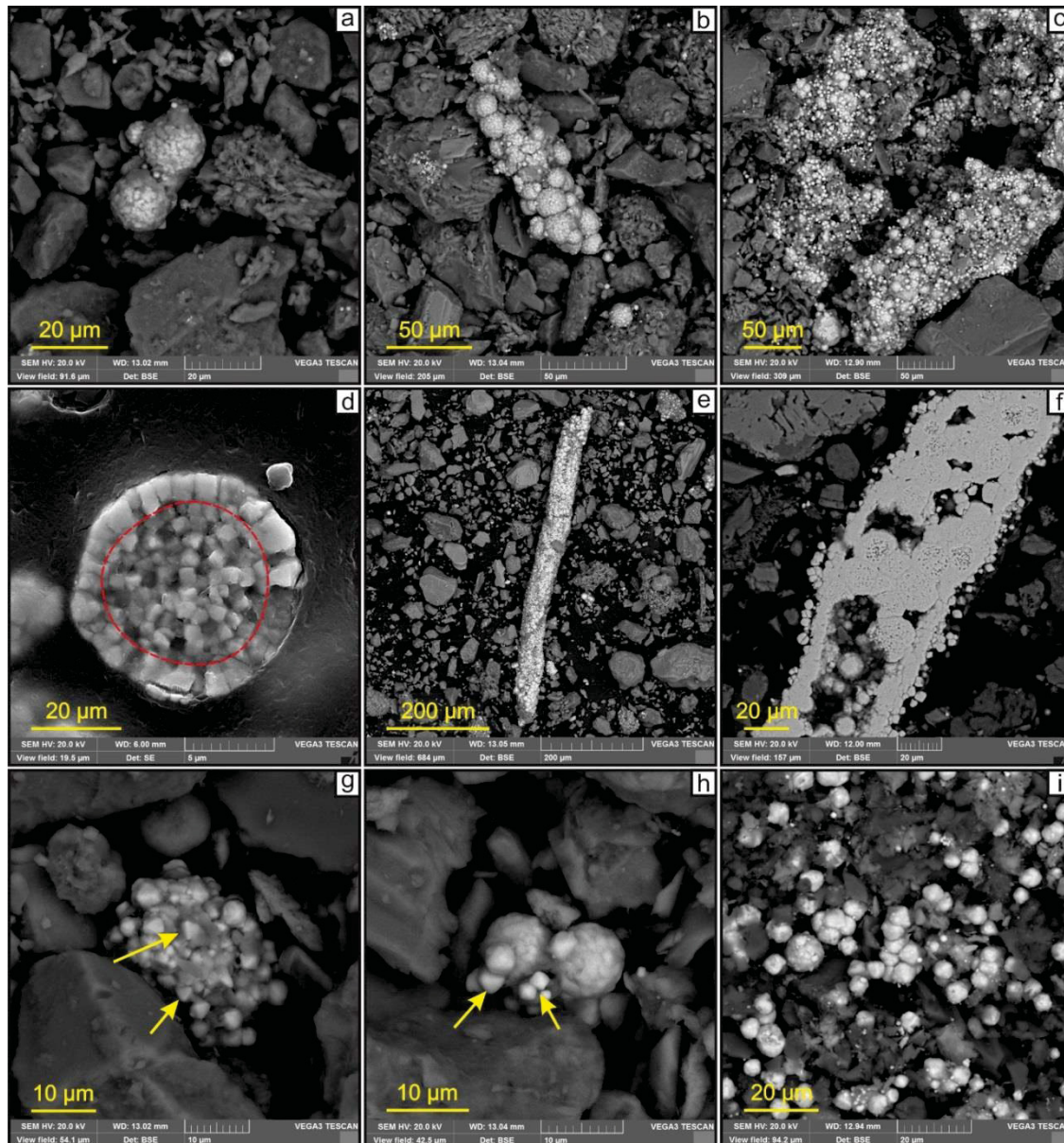
**Fig. 3.** SEM-images showing the morphology of pyrite in Mg-calcite: а) distribution of pyrite in micritic carbonate cement; б) octahedral pyrite crystals among «sunflower» framboids; в, д) framboids with regular (в) and irregular (д) packing microcrystals; е) normal pyrite framboid; ф) euhedral framboid with complex crystal shape; г) band-like cluster of framboids; х) cluster of irregular pyrite grains; и) spherical framboid packed with cubic pyrite microcrystals. Yellow arrows point at octahedral crystals. Red dashed lines show framboidal core and layers of secondary radial outgrowths



Распределение обнаруженных в карбонатах фрамбOIDов пирита по размерам показано на рис. 5. Размеры фрамбOIDов варьируют в пределах от 1,9 до 33 мкм. Значение медианы равно 6,45 мкм, а средний диаметр всех измеренных фрамбOIDов – 7,9 мкм. При этом более половины измеренных фрамбOIDов имеют размеры от 4 до 8 мкм. Наиболее крупные фрамбOIDы (>20 мкм) представлены агрегатами типа «sunflower»,

их суммарное содержание составляет около 4 % от всей выборки измеренных фрамбOIDов (n=311).

Пирит, присутствующий в донных осадках вне карбонатных стяжений, представлен тремя основными формами – отдельные кристаллы разной степени идиоморфизма, фрамбOIDами и изометричными и стержневидными агрегатами. Из перечисленных форм последняя встречается значительно реже.



**Рис. 4.** СЭМ-снимки, демонстрирующие морфологию пирита, рассеянного в донных осадках: а, б) кластеры фрамбOIDов пирита; в) массивные скопления пирита разной морфологии, развивающегося по карбонатному материалу; д) радиальные наросты, развивающиеся по сложенному идиоморфными микрокристаллами фрамбOIDальному ядру; е) стержневидный агрегат пирита; ф) срез стержневидного агрегата пирита; г) идиоморфные кристаллы пирита; h) гипидиоморфные кристаллы пирита; и) фрамбOIDы пирита. Желтые стрелки указывают на идиоморфные и гипидиоморфные кристаллы пирита. Красная штриховая линия показывает границу между радиальными наростами и фрамбOIDальным ядром

**Fig. 4.** SEM-images showing the morphology of pyrite distributed in the sediments: а, б) clusters of pyrite framboids; в) massive pyrite clusters with different morphology, which formed on carbonate; д) radial outgrowths, which surrounding a framboidal core composed of euhedral microcrystals; е) rod-like pyrite aggregate; ф) cross-sections through rod-like pyrite aggregate; г) euhedral pyrite crystals; h) subhedral pyrite crystals; и) pyrite framboids. Yellow arrows indicate euhedral and subhedral pyrite crystals. The red dashed line shows the interface between the radial outgrowths and the framboidal core

Отдельные кристаллы в основном приурочены к скоплениям агрегатов пирита различной формы и практически не встречаются обособленно. Они имеют как правильную (октаэдрическую, сферическую), так и неправильную формы. Средний размер таких кристаллов равен примерно 3–4 мкм. Фрамбоиды встречаются как обособленно, так и в виде скоплений (кластеров), в строении которых участвуют от трёх фрамбоидов (рис. 4, а) до нескольких десятков. Фрамбоидные кластеры в основном имеют неправильную изометричную форму, однако встречаются единичные кластеры цилиндрической формы. Как правило, фрамбоиды имеют рельефную поверхность, повидимому, из-за выступающих граней микрокристаллов. Значительная доля наблюдаемых фрамбоидов покрыта радиальными наростами гипидиоморфных микрокристаллов пирита. Фрамбоидальное ядро упаковано субмикронными микрокристаллами кубической или сферической форм. Стержневидные агрегаты пирита представляют собой скопления как его фрамбоидов, так и отдельных зерен неправильной и гипидиоморфной формы, в некоторых случаях нарастающих на карбонатную матрицу. Эти агрегаты достигают 700 мкм в длину и 200 мкм в диаметре. На срезе (рис. 4, б) видны полости в их центральной части, однако отсутствие сплошного полого канала не позволяет идентифицировать эти агрегаты как трубки.

На рис. 6, демонстрирующем распределение рассеянных в осадках фрамбоидов по размеру, видно, что более половины измеренных фрамбоидов имеют размеры в пределах от 6 до 12 мкм. Средний диаметр составляет 11,8 мкм, что несколько больше, чем у фрамбоидов карбонатных стяжений ( $MD=7,09$ ). Помимо среднего диаметра рассеянные в донных осадках фрамбоиды характеризуются более высоким значением стандартного отклонения, что отражает более изменчивый диаметр. В целом диаметр всех измеренных в осадках фрамбоидов изменяется в пределах от 2,9 до 49 мкм.

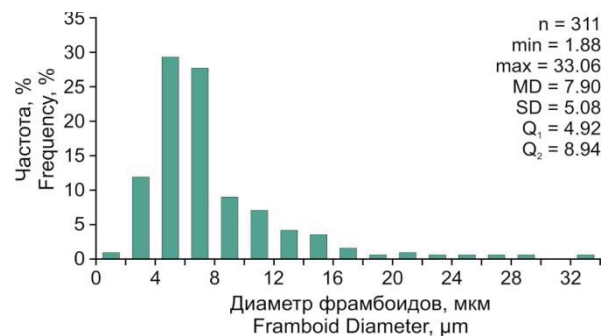
#### Обсуждение результатов

Образование фрамбоидов пирита может происходить двумя путями – сингенетическим и диагенетическим [36]. В первом случае фрамбоиды формируются непосредственно в водной толще и впоследствии захораниваются в донных осадках, где их дальнейший рост прекращается [37]. Этот сценарий образования фрамбоидального пирита характерен только для бассейнов с бескислородными сульфидными (эвксиновыми) глубинными водами. Примером таких бассейнов является современное Черное море. При кислородной или субкислородной обстановке в придонном горизонте водной толщи формирование фрамбоидов происходит в донных осадках на границе окислительных и восстановительных условий, т. е. диагенетическим путем. Различия в механизмах формирования сказывается на диаметре образующихся фрамбоидов. Так, сингенетические фрамбоиды обычно характеризуются небольшими размерами, не превышающими 6 мкм, и низким значением стандартного отклонения ( $<3$ ). В свою очередь диагенетические фрамбоиды более крупные и для

них характерен широкий диапазон размеров (от 4 мкм и крупнее) [13, 24, 38].

В обычных морских условиях формирование диагенетических сульфидных минералов происходит главным образом в результате процесса органоластической сульфатредукции, благодаря микробной активности [37]. В условиях холодных просачиваний сульфат-управляемое анаэробное окисление метана способствует продуцированию значительного количества дополнительного сероводорода. Это не только активизирует осаждение сульфидных минералов, но также сказывается и на их морфологии [39]. Кроме того, образующийся при СУ-АОМ пирит может кристаллизоваться в виде радиальных наростов на поверхности фрамбоидов, образованных ранее в результате органоластической сульфатредукции [37].

Как показано на рис. 3, 4, в морфологическом отношении пирит в карбонатных стяжениях в целом аналогичен пириту, рассеянному во вмещающих донных осадках, и, как упоминалось выше, представлен идиоморфными и гипидиоморфными кристаллами, фрамбоидами и их скоплениями, радиальными наростами, а также стержневидными агрегатами. Подобное разнообразие в морфологии пирита может указывать на последовательность его роста, начинающуюся с формирования фрамбоидов, далее сменяющегося образованием радиальных наростов, за которым следует развитие идиоморфных кристаллов [37, 40]. Существует также гипотеза о формировании идиоморфных кристаллов пирита из многоугольных фрамбоидов, не имеющих радиальных наростов [40]. В любом случае наблюдаемое разнообразие форм пирита отражает изменение среды диагенеза с течением времени и, как следствие, разные стадии пиритизации.



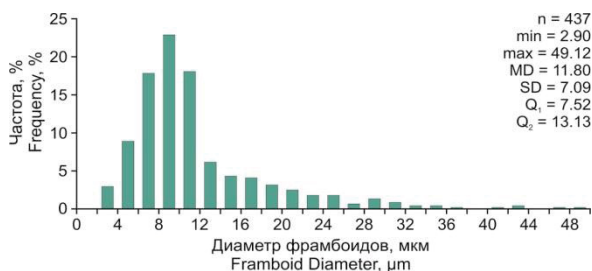
**Рис. 5.** Распределение фрамбоидов пирита по размеру в карбонатных стяжениях.  $n$  – количество измеренных фрамбоидов;  $min$  – минимальный диаметр;  $max$  – максимальный диаметр;  $MD$  – средний диаметр;  $SD$  – стандартное отклонение;  $Q_1$  – первый квартиль (25 %);  $Q_3$  – третий квартиль (75 %)

**Fig. 5.** Size frequency distributions of pyrite framboids in carbonate nodules.  $n$  – number of framboids measured;  $min$  – minimum diameter;  $max$  – maximum diameter;  $MD$  – mean diameter;  $SD$  – standard deviation;  $Q_1$  – first quartile (25 %);  $Q_3$  – third quartile (75 %)

Большинство проанализированных фрамбоидов, как в карбонатных стяжениях, так и рассеянных в донных осадках, покрыто коркой радиальных наростов



стов. Толщина этой корки достигает 5–6 мкм, а диаметр фрамбоидальных ядер варьирует от 2,6 до 44 мкм. В отличие от формирования «зародыша» кристалла пирита, дальнейший его рост может происходить при меньшем насыщении поровых вод прекурсорами. Другими словами, снижение концентраций сероводорода и/или ионов железа блокирует зарождение новых фрамбоидов, но не препятствует дальнейшему их росту. Уже сформированные фрамбоиды пирита могут обрастать вторичной коркой радиальных наростов и при относительно низком насыщении поровой воды [15, 17, 41]. Вероятно, в определенный интервал времени высокая интенсивность метанового потока способствовала обильному насыщению поровых вод сероводородом, что благоприятствовало формированию и росту фрамбоидов пирита. Последующее снижение флюидного потока привело к уменьшению концентраций  $H_2S$ , в результате чего зарождение новых фрамбоидов прекратилось, а уже существующие стали обрастать вторичной коркой. Этим может объясняться тот факт, что агрегаты с минимальным и максимальным диаметром фрамбоидального ядра покрыты коркой радиальных наростов одинаковой толщины (около 4–5 мкм). Наличие нескольких слоев радиальных наростов у некоторых фрамбоидов (рис. 3, b), по-видимому, указывает на неоднократные изменения интенсивности потоков метан-содержащего флюида.



**Рис. 6.** Распределение фрамбоидов пирита по размеру в донных осадках.  $n$  – количество измеренных фрамбоидов;  $\min$  – минимальный диаметр;  $\max$  – максимальный диаметр;  $MD$  – средний диаметр;  $SD$  – стандартное отклонение;  $Q_1$  – первый квартиль (25 %);  $Q_3$  – третий квартиль (75 %)

**Fig. 6.** Size frequency distributions of pyrite framboids in sediments.  $n$  – number of framboids measured;  $\min$  – minimum diameter;  $\max$  – maximum diameter;  $MD$  – mean diameter;  $SD$  – standard deviation;  $Q_1$  – first quartile (25 %);  $Q_3$  – third quartile (75 %)

При схожести морфологии пирита в карбонатах и в осадке распределение фрамбоидов по размеру различно. Средний диаметр и стандартное отклонение рассеянного в осадках пирита выше. Диаметр самого крупного фрамбоида, обнаруженного в карбонатах, составляет 33 мкм, в то время как у рассеянного в осадке пирита 49 мкм. На участках холодных просачиваний осаждение карбонатных минералов происходит при определенной интенсивности метан-содержащих флюидов. Слабые и наоборот слишком сильные потоки метана не являются благоприятным фактором для карбонатообразования [21, 22]. Из это-

го следует, что в условиях сульфат-управляемого анаэробного окисления метана формирование и рост сульфидных минералов может происходить самостоятельно и не сопровождаться осаждением карбонатов. Соответственно пирит, находящийся в ассоциации с карбонатными стяжениями, может (i) образовываться до осаждения карбонатного материала и цементироваться им впоследствии, (ii) формироваться одновременно с осаждением карбонатов, (iii) развиваться по уже существующим карбонатам.

В изученных карбонатных стяжениях наиболее крупные фрамбоиды приурочены к линейным скоплениям, которые заполняют пустотное пространство (рис. 3, g). При прекращении роста карбонатных стяжений, вызванном изменением интенсивности метанового потока, циркуляция флюида в сформированных карбонатах может происходить через поровое пространство. Стержневидные агрегаты пирита могут служить доказательством миграции метана по микроканалам [24, 39]. Однако в нашем случае характер взаимоотношения между карбонатной и сульфидной фазами указывает на обрастание стержневидных агрегатов карбонатным цементом. Во время роста карбонатных стяжений сформировавшийся карбонатный материал, цементируя пирит, мог ограничивать поступление  $Fe^{2+}$  и  $H_2S$ , тем самым препятствуя дальнейшему росту фрамбоидов или снижая его скорость. В то же время пирит, нецементированный карбонатным цементом, находился в среде непрерывного поступления прекурсоров, что способствовало формированию более крупных фрамбоидов, рассеянных в донных осадках. Таким образом, ассоциированный с карбонатными стяжениями пирит образовывался как до осаждения карбонатов, на что указывает наличие стержневидных агрегатов, аналогичных рассеянному в осадках, так и после, что подтверждается линейными скоплениями крупных фрамбоидов, заполняющими пустоты.

Широкая изменчивость размера фрамбоидов пирита как в донных осадках, так и в карбонатных стяжениях свидетельствует о его диагенетическом происхождении. Обилие пирита, а также наличие крупных фрамбоидов с диаметров более 20 мкм говорят о первостепенной роли анаэробного окисления метана в формировании сульфидной минерализации в донных осадках континентального склона моря Лаптевых. Как упоминалось выше, изученный фактический материал отобран с глубины менее 40 см ниже морского дна, что может косвенно указывать на положение СМТЗ непосредственно на границе «донные осадки – морская вода». В то же время не стоит исключать, что образование карбонатных и сульфидных минералов происходило на большей глубине. В.И. Богоявленский с соавторами [34] сообщали о наличии признаков деятельности оползневых процессов в сейсмических разрезах, полученных в исследуемом районе. Из этого следует, что присутствие карбонатно-сульфидной минерализации в донных осадках может объясняться как залеганием СМТЗ в самой верхней части осадочного разреза, так и «сползанием» вышележащих горизонтов донных осадков в результате оползней.

### Заключение

В рамках данной работы были изучены морфологические и размерные характеристики аутигенного пирита на участке разгрузки метан-содержащих флюидов в западной части континентального склона моря Лаптевых. Полученные результаты позволили сделать следующие выводы.

В морфологическом отношении пирит представлен идиоморфными и гипидиоморфными кристаллами, фрамбоидами и их скоплениями, радиальными наростами, а также стержневидными агрегатами. Подобная морфология характерна как для пирита, присутствующего в карбонатных стяжениях, так и для рассеянного во вмещающих донных осадках пирита. Средний диаметр фрамбоидов, а также высокое значение стандартного отклонения в обеих рассматриваемых выборках свидетельствуют о диагенетическом происхождении пирита. Сульфат-управляемое анаэробное окисление метана является доминирующим процессом, контролирующим формирование сульфидов железа, что подтверждается наличием достаточно крупных фрамбоидов диаметром до 49 мкм. Наблюдаемое разнообразие морфологических форм пирита

может отражать изменение диагенетической среды с течением времени, обусловленное вариативностью потока метан-содержащих флюидов. По отношению к карбонатным стяжениям образование пирита, по-видимому, происходило как до осаждения карбонатов, так и после, что подтверждается характером взаимоотношения между карбонатной и сульфидной фазами.

Изучение аутигенной сульфидной минерализации дает хорошие возможности для понимания условий раннего диагенеза при холодном просачивании метана. Дальнейшие исследования аутигенного пирита в донных осадках арктических морей должны быть направлены на детальное изучение изотопного состава сульфидной серы. В целях предварительного определения газоматеринского источника необходимы исследования, нацеленные на изучение изотопного состава углерода и водорода метана.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда. Аналитические исследования проводились за счет средств гранта № 21-77-00033 (АР). Полевые гидроакустические работы выполнялись в рамках гранта № 21-77-30001 (ИС, ДЧ).*

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Paull C.K., Ussler W. III, Dillon W.P. Is the extent of glaciation limited by marine gas hydrates? // *Geo-Marine Letters*. – 1991. – V. 18. – P. 432–434.
2. Increased continental-margin slumping frequency during sea-level lowstands above gas hydrate-bearing sediments / C.K. Paull, W.J. Buelow, W. Ussler III, W.S. Borowski // *Geology*. – 1996. – V. 24. – P. 143–146.
3. Judd A.G. The global importance and context of methane escape from the seabed // *Geo-Marine Letters*. – 2003. – V. 23. – P. 147–154.
4. Boetius A., Wenzhöfer F. Seafloor oxygen consumption fuelled by methane from cold seeps // *Nature Geoscience*. – 2013. – V. 6. – P. 725–734.
5. Knittel K., Boetius A. Anaerobic oxidation of methane: progress with an unknown process // *Annual Review of Microbiology*. – 2009. – V. 63. – P. 311–334.
6. Methane-derived authigenic carbonates on the seafloor of the Laptev Sea Shelf / M.D. Kravchishina, A.Y. Lein, M.V. Flint, B.V. Baranov, A.Y. Miroshnikov, E.O. Dubinina, O.M. Dara, A.G. Boev, A.S. Savvichev // *Frontiers in Marine Science*. – 2021. – V. 8. – 690304.
7. Borowski W.S., Paull C.K., Ussler W. III Marine pore-water sulfate profiles indicate in situ methane flux from underlying gas hydrate // *Geology*. – 1996. – V. 24. – P. 655–658.
8. Borowski W.S., Paul C.K., Ussler W. III Global and local variations of interstitial sulfate gradients in deep-water, continental margin sediments: Sensitivity to underlying methane and gas hydrates // *Marine Geology*. – 1999. – V. 159. – P. 131–154.
9. Deep sulfate reduction completely mediated by anaerobic methane oxidation in sediments of the upwelling area off Namibia / C. Niewöhner, C. Hensen, S. Kasten, M. Zabel, H.D. Schulz // *Geochimica and Cosmochimica Acta*. – 1998. – V. 62. – P. 455–464.
10. Methane-derived carbonates and authigenic pyrite from the northwestern Black Sea / J. Peckmann, A. Reimer, U. Luth, C. Luth, B.T. Hansen, C. Heinicke, J. Hoefs, J. Reitner // *Marine Geology*. – 2001. – V. 177. – P. 129–150.
11. Numerical modeling of carbonate crust formation at cold vent sites: significance for fluid and methane budgets and chemosynthetic biological communities / R. Luff, K. Wallmann, G. Aloisi // *Earth and Planetary Science Letters*. – 2004. – V. 221. – P. 337–353.
12. The formation of authigenic carbonates at a methane seep site in the northern part of the Laptev Sea / A. Ruban, M. Rudmin, O. Dudarev, A. Mazurov // *Minerals*. – 2020. – V. 10. – 948.
13. Wilkin R.T., Barnes H.L., Brantley S.L. The size distribution of framboidal pyrite in modern sediments: an indicator of redox conditions // *Geochimica and Cosmochimica Acta*. – 1996. – V. 60. – P. 3897–3912. URL: [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(96\)00209-8](https://doi.org/10.1016/0016-7037(96)00209-8) (дата обращения: 15.09.2022).
14. Neretin L.V., Böttcher M.E., Jørgensen B.B. Pyritization processes and greigite formation in the advancing sulfidization front in the Upper Pleistocene sediments of the Black Sea // *Geochimica and Cosmochimica Acta*. – 2004. – V. 68. – P. 2081–2093.
15. Ohfuji H., Rickard D. Experimental syntheses of framboids – a review // *Earth-Science Reviews*. – 2005. – V. 71. – P. 147–170.
16. Rickard D., Luther G.W. III Chemistry of iron sulfides // *Chemical Reviews*. – 2007. – V. 107. – P. 514–562.
17. Taylor K.G., Macquaker J.H.S. Iron minerals in marine sediments record chemical environments // *Elements*. – 2011. – V. 7. – P. 113–118.
18. A 160,000-year-old history of tectonically controlled methane seepage in the Arctic / T. Himmler, D. Sahy, T. Martma, G. Bohrmann, A. Plaza-Faverola, S. Bünz, D.J. Condon, J. Knies, A. Lepland // *Science Advances*. – 2019. – V. 5. – eaaw1450.
19. Oil seepage and carbonate formation: a case study from the southern Gulf of Mexico / D. Smrzka, J. Zwicker, D. Misch, C. Walkner, S. Gier, P. Monien, G. Bohrmann, J. Peckmann // *Sedimentology*. – 2019. – V. 66. – P. 2318–2353. URL: <https://doi.org/10.1111/sed.12593> (дата обращения: 15.09.2022).
20. Biomarker and isotopic composition of seep carbonates record environmental conditions in two Arctic methane seeps / H. Yao, G. Panieri, M.F. Lehmann, T. Himmler, H. Niemann // *Frontiers in Earth Science*. – 2021. – V. 8. – 570742. URL: <https://doi.org/10.3389/FEART.2020.570742/FULL> (дата обращения: 15.09.2022).
21. A carbonate-based proxy for sulfate-driven anaerobic oxidation of methane / D. Feng, Y. Peng, H. Bao, J. Peckmann, H.H. Roberts, D. Chen // *Geology*. – 2016. – V. 44 (12). – P. 999–1002.
22. Cold seep systems in the South China Sea: an overview / D. Feng, J.-W. Qiu, Y. Hu, J. Peckmann, H. Guan, H. Tong, C. Chen, J. Chen, S. Gong, N. Li, D. Chen // *Journal of Asian Earth Sciences*. – 2018. – V. 168 (1). – P. 3–16.
23. Berner R.A. Sedimentary pyrite formation: an update // *Geochimica and Cosmochimica Acta*. – 1984. – V. 48. – P. 605–615.
24. Formation mechanism of authigenic gypsum in marine methane hydrate settings: Evidence from the northern South China Sea / Q. Lin, J. Wang, T. J. Algeo, P. Su, G. Hug // *Deep-Sea Research I*. – 2016. – V. 115. – P. 210–220.



25. Pyritemorphology in the first member of the Late Cretaceous Qingshankou Formation, Songliao Basin, North-east China / P.K. Wang, Y.J. Huang, C.S. Wang, Z.H. Feng, Q.H. Huang // *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*. – 2013. – V. 385. – P. 125–136.
26. Pierre C. Origin of the authigenic gypsum and pyrite from active methane seeps of the southwest African Margin // *Chemical Geology*. – 2017. – V. 449. – P. 158–164.
27. Early diagenesis of iron and sulfur in Bornholm Basin sediments: The role of near-surface pyrite formation / J. Liu, A. Pellerin, G. Antler, S. Kasten, A.J. Findlay, I. Dohrmann, H. Røy, A.V. Turchyn, B.B. Jørgensen // *Geochimica and Cosmochimica Acta*. – 2020. – V. 284. – P. 43–60.
28. Episodic euxinia in the Changhsingian (late Permian) of South China: evidence from framboidal pyrite and geochemical data / H. Wei, T.J. Algeo, H. Yu, J. Wang, C. Guo, G. Shi // *Sedimentary Geology*. – 2015. – V. 319. – P. 78–97.
29. Ooidal ironstones in the Meso-Cenozoic sequences in western Siberia: assessment of formation processes and relationship with regional and global earth processes / M. Rudmin, S. Banerjee, E. Abdullayev, A. Ruban, E. Filimonenko, E. Lyapina, R. Kashapov, A. Mazurov // *Journal of Palaeogeography*. – 2020. – V. 9 (1). – 1.
30. Новый взгляд на геологическое строение осадочного чехла моря Лаптевых / Л.А. Дараган-Сушова, О.В. Петров, Ю.И. Дараган-Сушов, Д.Д. Рукавишников // *Региональная геология и металлогения*. – 2010. – V. 351. – P. 5–16.
31. Distribution of permafrost and gas hydrates in relation to intensive gas emission in the central part of the Laptev Sea (Russian Arctic) / V. Bogoyavlensky, A. Kishankov, A. Kazanin, G. Kazanin // *Marine and Petroleum Geology*. – 2022. – V. 138. – 105527.
32. Arctic sedimentary cover structure and Eastern Arctic structure maps / L.A. Daragan-Sushchova, E.O. Petrov, O.V. Petrov, N.N. Sobolev // *Tectonics of the Arctic*. Springer Geology // Eds. O.V. Petrov, M. Smelror. – 2021. – P. 63–95.
33. Shipilov E.V., Lobkovskiy L.I., Shkarubo S.I. Structure of the Khatanga-Lomonosov Fault zone based on seismic data // *Doklady Earth Sciences*. – 2019. – V. 487 (3). – P. 304–309.
34. Боговяленский В.И., Кишанков А.В. Опасные газонасыщенные объекты на акваториях Мирового океана: море Лаптевых // *Бурение и нефть*. – 2018. – № 9. – С. 4–12.
35. Source apportionment of methane escaping the subsea permafrost system in the outer Eurasian Arctic Shelf / J. Steinbach, H. Holmstrand, K. Shcherbakova, D. Kosmach, V. Brüchert, N. Shakhova, A. Salyuk, C.J. Sapart, D. Chernykh, R. Noormets, I. Semiletov, Ö. Gustafsson // *Proceedings of the National Academy of Sciences*. – 2021. – V. 118. – Iss. 10. – e2019672118.
36. Raiswell R., Berner R.A. Pyrite formation in euxinic and semi-euxinic sediments // *American Journal of Science*. – 1985. – V. 285. – P. 710–724.
37. Pyrite sulfur isotopes constrained by sedimentation rates: Evidence from sediments on the East China Sea inner shelf since the late Pleistocene / X. Liu, D. Fike, A. Li, J. Dong, F. Xu, G. Zhuang, R. Rendle-Bühning, S. Wan // *Chemical Geology*. – 2019. – V. 505. – P. 66–75.
38. An 80 million year oceanic redox history from Permian to Jurassic pelagic sediments of the Mino-Tamba terrane, SW Japan, and the origin of four mass extinctions / P.B. Wignall, D.P.G. Bond, K. Kuwahara, Y. Kakuwa, R.J. Newton, S.W. Poulton // *Global and Planetary Change*. – 2012. – V. 71. – P. 109–123.
39. Effects of methane seepage activity on the morphology and geochemistry of authigenic pyrite / X. Miao, X. Feng, X. Liu, J. Li, J. Wei // *Marine and Petroleum Geology*. – 2021. – V. 133. – 105231.
40. Sawlowicz Z. Pyrite framboids and their development: a new conceptual mechanism // *Geologische Rundschau*. – 1993. – V. 82. – P. 148–156.
41. Wang B., Lei H., Huang F. Impacts of sulfate-driven anaerobic oxidation of methane on the morphology, sulfur isotope, and trace element content of authigenic pyrite in marine sediments of the northern South China Sea // *Marine and Petroleum Geology*. – 2022. – V. 139. – 105578.

Поступила 19.09.2022 г.

Прошла рецензирование 18.10.2022 г.

#### Информация об авторах

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

**Милевский Я.В.**, аспирант отделения геологии Инженерной школы природных ресурсов Национального исследовательского Томского политехнического университета.

**Черных Д.В.**, кандидат технических наук, старший научный сотрудник лаборатории акустической океанографии Тихоокеанского океанологического института им. В.И. Ильичева ДВО РАН.

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

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

**Доманюк А.В.**, старший инженер лаборатории акустической океанографии Тихоокеанского океанологического института им. В.И. Ильичева ДВО РАН.

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

UDC 549.324; 552.144

## METHANE SEEPAGE IMPACT ON AUTHIGENIC PYRITE MORPHOLOGY IN SEDIMENTS OF THE LAPTEV SEA CONTINENTAL SLOPE

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

Yakov V. Milevsky<sup>1</sup>,  
yvm16@tpu.ru

Denis V. Chernykh<sup>2</sup>,  
denis.chernykh.vl@gmail.com

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

Oleg V. Dudarev<sup>2</sup>,  
dudarev@poi.dvo.ru

Anna V. Domanyuk<sup>2</sup>,  
domaniuk.av@poi.dvo.ru

Igor P. Semiletov<sup>2,1</sup>,  
ipsemiletov@gmail.com

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

<sup>2</sup> Russian Academy of Sciences, Pacific Oceanological Institute,  
43, Baltiiskaya street, Vladivostok, 690041, Russia.

**Relevance.** The paper presents the results of studying the morphology and size distribution of authigenic pyrite, both present in sediments and in carbonate nodules. From the point of view of studying the conditions of early diagenesis, authigenic pyrite is considered the most important iron sulfide mineral due to its greatest diagenetic stability relative to other iron sulfides. Numerous previous studies of the morphology and size of authigenic pyrite show the possibility of using this information to assess the redox conditions of sedimentation and early diagenesis in both modern and ancient sedimentary basins.

**The aim** of the research was to study the morphology and size distribution of authigenic pyrite to assess the effect of sulfate-controlled anaerobic oxidation of methane on the conditions of early diagenesis.

**Methods:** field hydroacoustic researches (Kongsberg EA600), X-ray diffraction (Bruker D2 Phaser), scanning electron microscopy with local energy dispersive analysis (TESCAN VEGA 3 SBU).

**Results.** Morphologically, pyrite is represented by idiomorphic and hypidiomorphic crystals, framboids and their clusters, radial outgrowths, and also rod like aggregates. The mean diameter of framboids, as well as the high value of standard deviation, indicate the diagenetic origin of pyrite. Sulfate-driven anaerobic oxidation of methane is the dominant process that controls the formation of iron sulfides, which is confirmed by the presence of fairly large framboids up to 49 µm in diameter. The observed diversity of pyrite morphology may reflect the change in the diagenetic environment over time, due to the variability of the flow of methane-bearing fluids.

### Key words:

Authigenic pyrite, diagenesis, cold methane seeps, anaerobic oxidation of methane, sulfate reduction, Laptev Sea.

The research was supported by the Russian Science Foundation grants no. 21-77-00033 (all laboratory investigations, AR) and no. 21-77-30001 (field hydroacoustic researches, IS, DCh).

### REFERENCES

1. Paull C.K., Ussler III W., Dillon W.P. Is the extent of glaciation limited by marine gas-hydrates? *Geo-Marine Letters*, 1991, vol. 18, pp. 432–434.
2. Paull C.K., Buelow W.J., Ussler W. III, Borowski W.S. Increased continental-margin slumping frequency during sea-level lowstands above gas hydrate-bearing sediments. *Geology*, 1996, vol. 24, pp. 143–146.
3. Judd A.G. The global importance and context of methane escape from the seabed. *Geo-Marine Letters*, 2003, vol. 23, pp. 147–154.
4. Boetius A., Wenzhöfer F. Seafloor oxygen consumption fuelled by methane from cold seeps. *Nature Geoscience*, 2013, vol. 6, pp. 725–734.
5. Knittel K., Boetius A. Anaerobic oxidation of methane: progress with an unknown process. *Annual Review of Microbiology*, 2009, vol. 63, pp. 311–334.
6. Kravchishina M.D., Lein A.Y., Flint M. V., Baranov B. V., Miroshnikov A.Y., Dubinina E.O., Dara O.M., Boev A.G., Savvichev A.S. Methane-Derived Authigenic Carbonates on the Seafloor of the Laptev Sea Shelf. *Frontiers in Marine Science*, 2021, vol. 8, 690304.
7. Borowski W.S., Paull C.K., Ussler III W. Marine pore-water sulfate profiles indicate in situ methane flux from underlying gas hydrate. *Geology*, 1996, vol. 24, pp. 655–658.
8. Borowski W.S., Paul C.K., Ussler III W. Global and local variations of interstitial sulfate gradients in deep-water, continental margin sediments: sensitivity to underlying methane and gas hydrates. *Marine Geology*, 1999, vol. 159, pp. 131–154.
9. Niewöhner C., Hensen C., Kasten S., Zabel M., Schulz H.D. Deep sulfate reduction completely mediated by anaerobic methane oxidation in sediments of the upwelling area off Namibia. *Geochimica and Cosmochimica Acta*, 1998, vol. 62, pp. 455–464.
10. Peckmann J., Reimer A., Luth U., Luth C., Hansen B.T., Heinicke C., Hoefs J. and Reitner J. Methane-derived carbonates and authigenic pyrite from the northwestern Black Sea. *Marine Geology*, 2001, vol. 177, pp. 129–150.
11. Luff R., Wallmann K., Aloisi G. Numerical modeling of carbonate crust formation at cold vent sites: significance for fluid and methane budgets and chemosynthetic biological communities. *Earth and Planetary Science Letters*, 2004, vol. 221, pp. 337–353.
12. Ruban A., Rudmin M., Dudarev O., Mazurov A. The formation of authigenic carbonates at a methane seep site in the northern part of the Laptev Sea. *Minerals*, 2020, vol. 10, 948.
13. Wilkin R.T., Barnes H.L., Brantley S.L. The size distribution of framboidal pyrite in modern sediments: an indicator of redox conditions. *Geochimica and Cosmochimica Acta*, 1996, vol. 60, pp. 3897–3912.



14. Neretin L.V., Böttcher M.E., Jørgensen B.B. Pyritization processes and greigite formation in the advancing sulfidization front in the Upper Pleistocene sediments of the Black Sea. *Geochimica and Cosmochimica Acta*, 2004, vol. 68, pp. 2081–2093.
15. Ohfuji H., Rickard D. Experimental syntheses of framboids – a review. *Earth-Science Reviews*, 2005, vol. 71, pp. 147–170.
16. Rickard D., Luther III G.W. Chemistry of iron sulfides. *Chemical Reviews*, 2007, vol. 107, pp. 514–562.
17. Taylor K.G., Macquaker J.H.S. Iron minerals in marine sediments record chemical environments. *Elements*, 2011, vol. 7, pp. 113–118.
18. Himmler T., Sahy D., Martma T., Bohrmann G., Plaza-Faverola A., Bünz S., Condon D.J., Knies J., Lepland A. A 160,000-year-old history of tectonically controlled methane seepage in the Arctic. *Science Advances*, 2019, vol. 5, eaaw1450.
19. Smrzka D., Zwicker J., Misch D., Walkner C., Gier S., Monien P., Bohrmann G., Peckmann J. Oil seepage and carbonate formation: a case study from the southern Gulf of Mexico. *Sedimentology*, 2019, vol. 66, pp. 2318–2353.
20. Yao H., Panieri G., Lehmann M.F., Himmler T., Niemann H. Biomarker and isotopic composition of seep carbonates record environmental conditions in two Arctic methane seeps. *Frontiers in Earth Science*, 2021, vol. 8, 570742.
21. Feng D., Peng Y., Bao H., Peckmann J., Roberts H.H., Chen D. A carbonate-based proxy for sulfate-driven anaerobic oxidation of methane. *Geology*, 2016, vol. 44 (12), pp. 999–1002.
22. Feng D., Qiu J.-W., Hu Y., Peckmann J., Guan H., Tong H., Chen C., Chen J., Gong S., Li N., Chen D. Cold seep systems in the South China Sea: an overview. *Journal of Asian Earth Sciences*, 2018, vol. 168 (1), pp. 3–16.
23. Berner R.A. Sedimentary pyrite formation: an update. *Geochimica and Cosmochimica Acta*, 1984, vol. 48, pp. 605–615.
24. Lin Q., Wang J., Algeo T.J., Su P., Hug G. Formation mechanism of authigenic gypsum in marine methane hydrate settings: Evidence from the northern South China Sea. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 2016, vol. 115, pp. 210–220.
25. Wang P.K., Huang Y.J., Wang C.S., Feng Z.H., Huang Q.H. Pyritemorphology in the first member of the Late Cretaceous Qingshankou Formation, Songliao Basin, North-east China. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 2013, vol. 385, pp. 125–136.
26. Pierre C. Origin of the authigenic gypsum and pyrite from active methane seeps of the southwest African Margin. *Chemical Geology*, 2017, vol. 449, pp. 158–164.
27. Liu J., Pellerin A., Antler G., Kasten S., Findlay A.J., Dohrmann I., Røy H., Turchyn A. V., Jørgensen B.B. Early diagenesis of iron and sulfur in Bornholm Basin sediments: the role of near-surface pyrite formation. *Geochimica and Cosmochimica Acta*, 2020, vol. 284, pp. 43–60.
28. Wei H., Algeo T.J., Yu H., Wang J., Guo C., Shi G. Episodic euxinia in the Changhsingian (late Permian) of South China: evidence from framboidal pyrite and geochemical data. *Sedimentary Geology*, 2015, vol. 319, pp. 78–97.
29. Rudmin M., Banerjee S., Abdullayev E., Ruban A., Filimonenko E., Lyapina E., Kashapov R., Mazurov A. Ooidal ironstones in the Meso-Cenozoic sequences in western Siberia: assessment of formation processes and relationship with regional and global earth processes. *Journal of Palaeogeography*, 2020, vol. 9 (1), 1.
30. Daragan-Sushchova L.A., Petrov O.V., Daragan-Sushchov, Yu.I., Rukavishnikova D.D. Noviy vzglyad na geologicheskoe stroenie osadochnogo chekhla morya Laptevskh. *Regionalnaya geologiya i metallogeniya*, 2010, vol. 351, pp. 5–16.
31. Bogoyavlensky V., Kishankov A., Kazanin A., Kazanin G. Distribution of permafrost and gas hydrates in relation to intensive gas emission in the central part of the Laptev Sea (Russian Arctic). *Marine and Petroleum Geology*, 2022, vol. 138, 105527.
32. Daragan-Sushchova L.A., Petrov E.O., Petrov O. V., Sobolev N.N. Arctic sedimentary cover structure and Eastern Arctic structure maps. Eds. O.V. Petrov, M. Smelror. *Tectonics of the Arctic. Springer Geology*, 2021, pp. 63–95.
33. Shipilov E.V., Lobkovskiy L.I., Shkarubo S.I. Structure of the Khatanga-Lomonosov Fault zone based on seismic data. *Doklady Earth Sciences*, 2019, vol. 487 (3), pp. 304–309.
34. Bogoyavlensky V.I., Kishankov A.V. Dangerous gas-saturated objects in the waters of World Ocean: Laptev sea. *Burenie i nefi*, 2018, no. 9, pp. 4–12. In Rus.
35. Steinbach J., Holmstrand H., Shcherbakova K., Kosmach D., Brüchert V., Shakhova N., Salyuk A., Sapart C.J., Chernykh D., Noormets R., Semiletov I., Gustafsson Ö. Source apportionment of methane escaping the subsea permafrost system in the outer Eurasian Arctic Shelf. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2021, vol. 118, Iss. 10, e2019672118.
36. Raiswell R., Berner R.A. Pyrite formation in euxinic and semi-euxinic sediments. *American Journal of Science*, 1985, vol. 285, pp. 710–724.
37. Liu X., Fike D., Li A., Dong J., Xu F., Zhuang G., Rendle-Bühning R., Wan S. Pyrite sulfur isotopes constrained by sedimentation rates: Evidence from sediments on the East China Sea inner shelf since the late Pleistocene. *Chemical Geology*, 2019, vol. 505, pp. 66–75.
38. Wignall P.B., Bond D.P.G., Kuwahara K., Kakuwa Y., Newton R.J., Poulton S.W. An 80 million year oceanic redox history from Permian to Jurassic pelagic sediments of the Mino-Tamba terrane, SW Japan, and the origin of four mass extinctions. *Global and Planetary Change*, 2012, vol. 71, pp. 109–123.
39. Miao X., Feng X., Liu X., Li J., Wei J. Effects of methane seepage activity on the morphology and geochemistry of authigenic pyrite. *Marine and Petroleum Geology*, 2021, vol. 133, 105231.
40. Sawlowicz Z. Pyrite framboids and their development: a new conceptual mechanism. *Geologische Rundschau*, 1993, vol. 82, pp. 148–156.
41. Wang B., Lei H., Huang F. Impacts of sulfate-driven anaerobic oxidation of methane on the morphology, sulfur isotope, and trace element content of authigenic pyrite in marine sediments of the northern South China Sea. *Marine and Petroleum Geology*, 2022, vol. 139, 105578.

Received: 19 September 2022.

Reviewed: 18 October 2022.

#### Information about the authors

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

**Yakov V. Milevsky**, postgraduate, National Research Tomsk Polytechnic University.

**Denis V. Chernykh**, Cand. Sc., researcher, Russian Academy of Sciences, Pacific Oceanological Institute.

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

**Oleg V. Dudarev**, Dr. Sc., principal researcher, Russian Academy of Sciences, Pacific Oceanological Institute.

**Anna V. Domanyuk**, senior engineer, Russian Academy of Sciences, Pacific Oceanological Institute.

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