

УДК 551.465.

ПЕРВАЯ НАХОДКА ВИВИАНИТА В ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ КАРСКОГО МОРЯ

© 2024 г. Н. В. Козина*, Л. Е. Рейхард, М. Д. Кравчишина, А. С. Филиппов,
О. М. Дара, Е. А. Новичкова, Л. А. Лозинская, С. В. Сломнюк

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

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

Поступила в редакцию 08.11.2023 г.

После доработки 11.11.2023 г.

Принята к печати 16.11.2023 г.

Впервые в донных отложениях Карского моря обнаружен аутигенный минерал из класса фосфатов — вивианит. Подобные находки вивианита ранее были известны только для внешнего шельфа моря Лаптевых, северной части Баренцева моря и восточной части Белого моря. Его присутствие в подповерхностной осадочной толще свидетельствует об опреснении поверхностного слоя моря. Колонкой 7444, отобранной в тектонической депрессии южной части Карского моря в ходе первого этапа 89-го рейса НИС “Академик Мстислав Келдыш” (2022 г.), вскрыта осадочная толща голоценовых осадков мощностью до 6.19 м. По всей толще, начиная с 0.11 м, обнаружены вивианитовые образования крупноалевритовой и песчаной размерности. Вивианит исследован комплексом методов: оптическая микроскопия, рентгеновская дифракция, сканирующая электронная микроскопия с применением энергодисперсионной спектроскопии. Изучены морфология, микроструктуры и химический состав вивианитовых образований. Выделены три морфологических типа этих образований: микроконкреции и их сростки, кристаллические агрегаты и их сростки и трубкообразные агрегаты.

Ключевые слова: вивианит, фосфаты, аутигенные минералы, диагенез, восстановленные отложения, осадконакопление, литология, Арктический шельф, Карское море

DOI: 10.31857/S0030157424040094, EDN: PRJRSE

ВВЕДЕНИЕ

В донных отложениях Карского моря авторами впервые описаны находки вивианитовых агрегатов. Вивианит — минерал из класса фосфатов, водный фосфат железа $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Вивианит считается типичным минералом пресноводных сред [28], однако может образовываться в других водных средах [32]. В морских отложениях вивианит кристаллизуется в восстановительных условиях, где поровые воды осадков обеднены сульфидом и, наоборот, обогащены Fe^{2+} и PO_4^{3-} [20, 23, 27, 32, 36]. Вивианитовые образования в арктических морях встречаются редко. Ближайшие из известных находок вивианита в осадках арктических морей относятся к юго-западному шельфу Шпицбергена [27], северной части Баренцева моря (пролив Кембридж) [9], внешнему шельфу моря Лаптевых [28, 34–35] и восточной части Белого моря [31].

Седиментация в арктических шельфовых морях имеет ряд особенностей, отличающих условия осадкообразования в них от таковых в водо-

емах гумидной зоны. Для осадочного процесса в Северном Ледовитом океане (СЛО) и его морей, в том числе Карского моря, характерен особый тип седиментогенеза — ледовый морской, который на суше (отдельные острова в высоких широтах) соответствует континентальному седиментогенезу зон холодных полярных пустынь, северной тундры и тайги [8]. Здесь господствуют терригенные осадки, специфичные по способам подготовки осадочного вещества, его транспортировки и отложения. Отличительными чертами Карского моря по сравнению с другими морями Евразийского шельфа являются сравнительно небольшие глубины на большей части акватории, обильный пресноводный сток великих рек Сибири (Оби и Енисея), а также относительная изолированность от соседних арктических морей. Южные акватории Карского моря имеют ограниченный водообмен с Баренцевым морем через узкие проливы Карские Ворота и Югорский Шар с запада и с морем Лаптевых через проливы Вилькицкого, Шокальского и Красной

Армии с востока. Довольно высокое содержание в поровых водах осадков растворенного железа (до 1 мкмоль и более) связано с материалом материкового выноса, где в составе растворенных органических веществ (РОВ) преобладают гуминовые вещества, которые образуют растворенные гуминовые производные железа [26]. Фосфор также имеет тенденцию к накоплению в поровой воде осадков Карского моря [13]. Большое значение для формирования состава осадков имеют поверхностные и придонные течения, особенно восточного и южного направлений [8].

Баренцево-Карскоморский ледниковый щит в стадию своего роста (сартанское время, МИС 2) перекрывал западную часть Карского моря. Конечные и боковые моренные гряды покровного оледенения в максимальную стадию его развития маркируют границу распространения ледникового покрова, которая приурочена к положению современной изобаты 100 м [10]. После последнего ледникового максимума около 19 тыс. лет назад арктический шельф подвергся затоплению вследствие обширной трансгрессии океана, при которой уровень моря поднялся примерно на 120 м [18]. Относительно теплые и соленые океанические воды вторглись в районы, ранее являвшиеся прибрежными равнинами [22]. Затопление шельфа Карского моря в ходе постгляциальной трансгрессии происходило в три этапа (18, 11 и 9 тыс. лет назад), во время которых береговая линия находилась на современных изобатах 100, 50 и 30 м соответственно [33]. Голоценовые осадки начали формироваться в период окончания дегляциации около 9 тыс. лет назад, знаменуя морской этап осадконакопления Карского моря. До затопления на этих равнинах происходило формирование речной сети и озер, подпруженных краем ледника [1]. Так, процессы ледникового морфолитогенеза оказали существенное влияние на формирование рельефа дна южной части Карского шельфа, который рассматривается как ледниковый и водно-ледниковый [1, 2, 10, 33].

Несмотря на многочисленные исследования различных факторов формирования современной системы осадконакопления Карского моря, процессы аутигенной минерализации в донных отложениях до сих пор остаются малоизученными.

В статье обсуждаются первые результаты изучения морфологии и состава вивианитовых образований в донных отложениях, отобранных в юго-западной части Карского моря. Проведен комплекс минералогических исследований для идентификации вивианита и высказано предпо-

ложение об условиях его происхождения. Колонка отобрана в контуритовом дрефте, обнаруженном в одной из переуглубленных (суббатиальных) структурных котловин субмеридионального простирания длиной 18 км и глубиной до 240 м [2, 6, 11, 15], на реликтовой аккумулятивной равнине предположительно флювиогляциального генезиса — Западно-Карской ступени, примыкающей к восточному борту Новоземельской впадины [10]. Данная область отличается сложным изрезанным рельефом дна с перепадом глубин от первых десятков до нескольких сот метров [7]. Формирование ее, вероятно, происходило во время осушения арктического шельфа под воздействием последнего оледенения суши [2, 33].

Базальное несогласие между горизонтально залегающими отложениями и контуритовыми осадками маркирует позднеплейстоцен—голоценовое время возникновения придонных течений, сформировавшихся в результате восстановления морской среды в этом регионе после таяния Баренцево-Карского ледникового щита [2].

МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Колонка осадков была получена в ходе 89-го рейса (1-й этап) НИС “Академик Мстислав Келдыш” в 2022 г. [5, 11]. Отбор колонки длиной 619 см был выполнен в юго-западной части Карского моря (ст. 7444; координаты: 72° 25.823' с. ш. и 63° 31.000' в. д.) с глубины 228 м (рис. 1) при помощи ударной трубки большого диаметра.

Пробы донных осадков были отобраны из рабочей половины керна с дискретностью 1 см на борту судна сразу после поднятия колонки. Литологическое описание осадка и выделение литологических типов были выполнены по методикам, принятым в ИО РАН [3, 12].

Для предварительного анализа колонки через каждые 10 см были отобраны несколько миллилитров осадка, который был промыт дистиллированной водой через лабораторное сито с размером ячеек 63 мкм. Фракция осадка > 63 мкм была высушена и просмотрена под стереомикроскопом Zeiss Stemi 508. При изучении минерального состава и фораминиферовой микрофауны по всей мощности колонки были обнаружены и отобраны агрегаты вивианита [4]. Его идентификация проводилась с помощью рентгеновской дифрактометрии (РД) и полуколичественного анализа геохимического состава с использованием энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС).

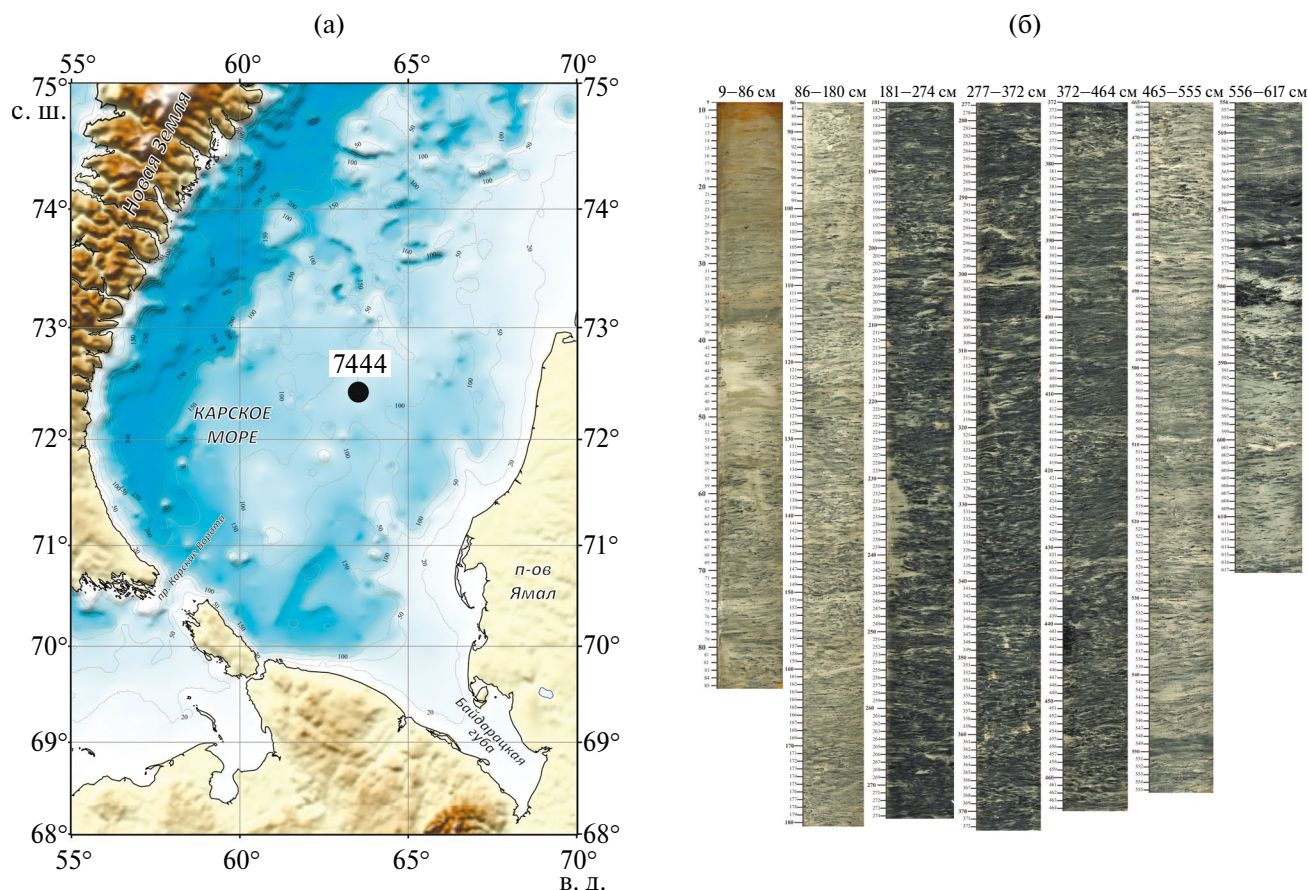


Рис. 1. Карта района опробования в Карском море и положение станции отбора колонки (а); фотография донных отложений колонки (ст. 7444), полученной с помощью системы комплексного сканирования кернов MSCL–XYZ GEOTEK (б).

Вивианитовые агрегаты были изучены методом оптической микроскопии на стереомикроскопах Zeiss Stemi 508 и Nikon SMZ25, РД – на рентгеновском дифрактометре D8 ADVANCE (Bruker AXS, Германия), методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с сопутствующей ЭДС на сканирующем электронном микроскопе SEM Vega 3 Tescan (TESCAN, Чехия) с рентгеноспектральным микроанализатором INCA Energy (OXFORD Instruments, Великобритания). Архивная ненарушенная часть колонки была изучена с помощью автоматизированной системы комплексного исследования кернов (MSCL–XYZ GEOTEK), позволяющей получить представления о цвете и текстурных особенностях осадка, недоступных при визуальном описании.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В результате *литологических исследований* установлено, что вскрытая колонкой осадочная толща мощностью 619 см представлена голоце-

новыми однородными пелитовыми илами темно-серого цвета с многочисленными включениями гидротроилита – коллоидного моносulfида железа черного цвета. Мощность окисленного слоя не превышала 11 см. В интервале 300–541 см обнаружены единичные раковины двустворчатых моллюсков (рис. 2). Для забоя колонки отмечена характерная пористая текстура, образующаяся при дегазации осадка, очевидно, углеводородных газов, среди которых преобладал метан [14].

При изучении минерального состава осадка (во фракции > 63 мкм) с помощью стереомикроскопа по всей мощности восстановленных осадков колонки были обнаружены вивианитовые агрегаты различной морфологии, размера и цвета (рис. 2, 3) [4]. По результатам РД метода было подтверждено, что по своему минеральному составу агрегаты представлены вивианитом (рис. 4). Также было установлено, что в агрегатах вивианита в качестве незначительной примеси (менее 1%) присутствуют обломочные (кварц, плагиоклаз, калиевые полевые шпаты (кпш)) и глинистые минералы (иллит и хлорит).

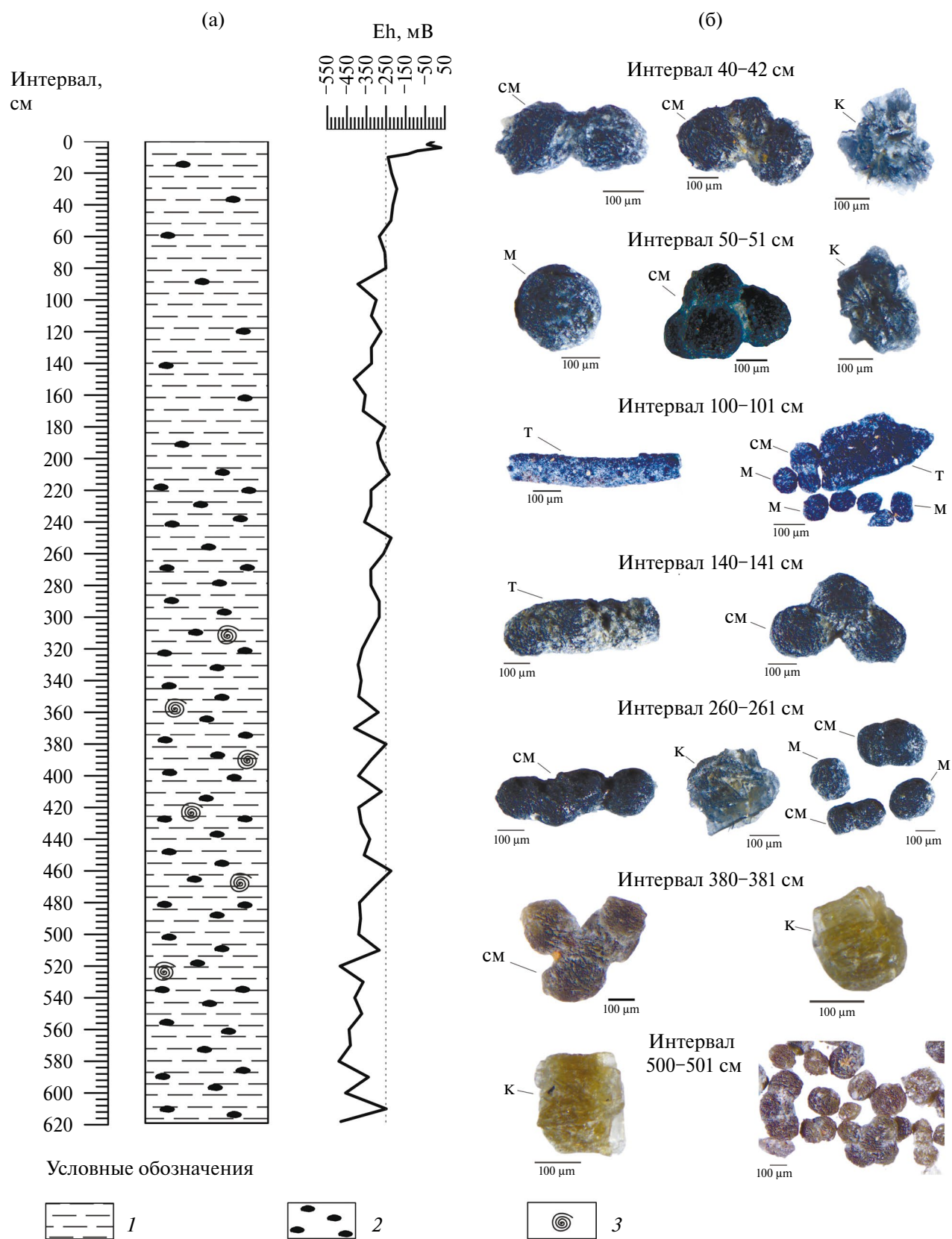


Рис. 2. Распределение морфологических типов вивианита в донных осадках Каспийского моря на разных глубинах (ст. 7444): (а) литологическая колонка и распределение Eh, мВ: 1 – пелитовый ил, 2 – включения гидротроилита, 3 – включения раковин двустворчатых моллюсков; (б) вивианитовые агрегаты. *Примечание:* м – микроконкреция; см – сrostки микроконкреций; к – кристаллические агрегаты; т – трубкообразные агрегаты.

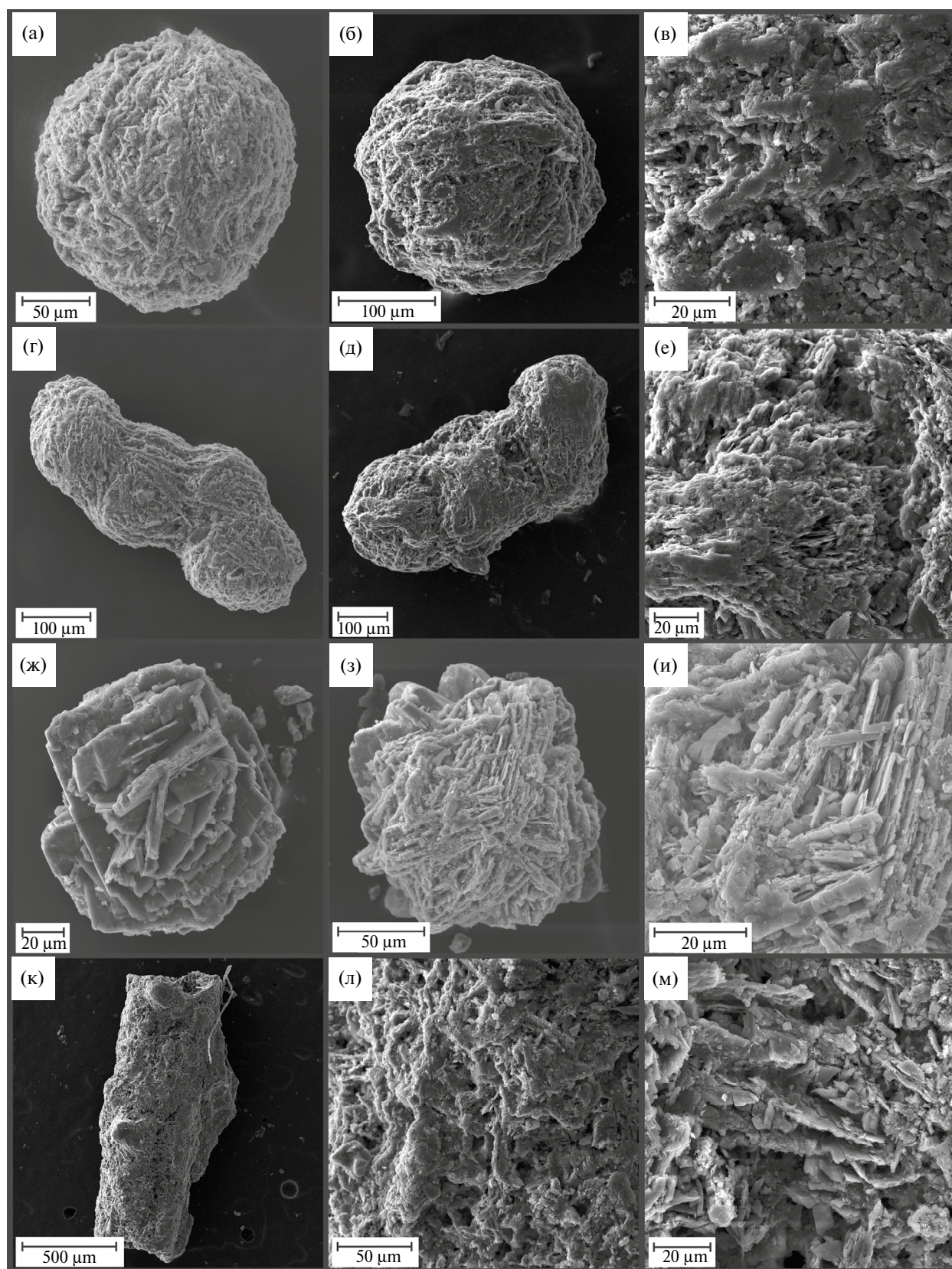


Рис. 3. Морфологические типы вивианитовых образований: (а, б) микроконкреция; (в) структура внешней поверхности микроконкреции; (г, д) сросток микроконкреций; (е) структура внешней поверхности одной из микроконкреций в сростке; (ж, з) кристаллический агрегат; (и) структура кристаллического агрегата; (к) трубкообразный агрегат (трубка); (л) микроструктура внешней поверхности трубки; (м) микроструктура внутренней поверхности трубки.

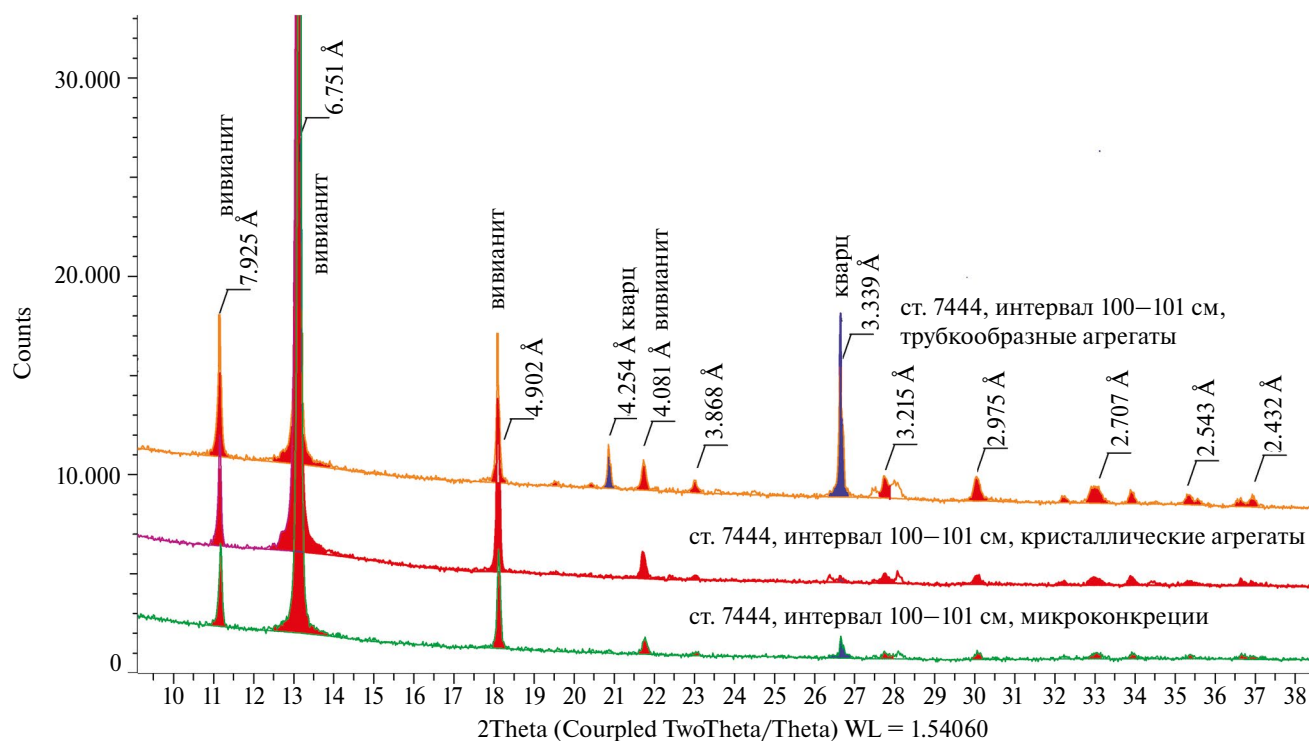


Рис. 4. Дифрактограмма вивианитовых агрегатов в интервале 100–101 см, ст. АМК-7444.

В процессе микроскопических исследований было установлено три морфологических типа вивианитовых образований: 1) микроконкреции, 2) кристаллические агрегаты и 3) трубкообразные агрегаты (трубки) (см. рис. 2, 3). Среди вивианитовых образований на разных глубинах колонки преобладали микроконкреции. Установлено, что микроконкреции и кристаллические агрегаты могут образовывать сростки (см. рис. 2, 3).

Микроконкреции вивианита выявлены по всей длине колонки донных осадков с максимальными концентрациями в следующих интервалах, см: 40–41, 100–101, 140–141, 180–181, 190–191, 200–201, 260–261, 330–331, 350–351, 380–381, 460–461, 500–501, 560–561 (рис. 2). Эти микроконкреции представляют собой сферические и субсферические агрегаты синего, от синего до черно-синего и желтовато-зеленого цветов (см. рис. 2, 3). Поверхность микроконкреций неровная, шероховатая. Диаметр варьирует от 0.1 до 0.5 мм. Преобладающий диаметр – около 0.3 мм. В некоторых интервалах встречены также сростки микроконкреций удлинённо-вытянутой и неправильной формы длиной до 0.5 мм, в составе которых могут присутствовать от 2 до 5 микроконкреций (см. рис. 2, 3). Микроконкреции сложены агрегатами разнонаправленных удлинённо-вытянутых пластинчатых и коротко-призматических кристаллов (рис. 3а–в).

Кристаллические агрегаты вивианита и их сростки встречаются в осадках по всей толще. С 570 см происходит заметное уменьшение количества кристаллических агрегатов. Агрегаты имеют неправильную остроугольную форму и представляют собой сростки пластинчатых кристаллов голубого, синего и зеленого цветов (см. рис. 2, 3) размером от 0.1×0.1 мм до 0.2×0.3 мм. Сростки кристаллических агрегатов имеют неправильную форму и достигают размеров 0.3×0.6 мм (см. рис. 2). Данные СЭМ+ЭДС подтверждают, что агрегаты состоят главным образом из хорошо выраженных, разнонаправленных плоскопризматических и пластинчатых кристаллов вивианита с совершенной спайностью (рис. 3ж–и).

Трубкообразные агрегаты (трубки) вивианита и их фрагменты неоднородного, преимущественно синего цвета были обнаружены в верхних слоях осадка (см. рис. 2), в интервалах, см: 20–21, 40–41, 80–81, 100–101, 110–111, 140–141. Размер трубкообразных агрегатов вивианита варьирует в пределах от 0.5 до 2.0 мм. Методом СЭМ+ЭДС удалось детализировать особенности строения трубок и микроструктуры вещества, которое их составляет (рис. 3к–м). Внутренняя часть трубок сложена хаотично расположенными пластинчатыми или удлинённо-призматическими кристаллами с хорошо выраженными гранями (рис. 3м), а внешняя часть, как правило, более мелкокристаллическая (рис. 3л).

Важно отметить, что цвет вивианита по длине колонки изменяется от светло-голубого и синего (у кристаллических агрегатов вивианита) и от синего и сине-черного (у микроконкреций вивианита) в верхней части колонки до зеленого (кристаллические агрегаты вивианита и микроконкреции вивианита) в нижней части колонки. Синий цвет является характерным результатом окисления фосфатов из группы вивианита [20–21, 30]. Так, цвет вивианита может отражать последовательность окислительно-восстановительных (редокс) процессов раннего диагенеза.

Результаты химического состава микроконкреций, кристаллических агрегатов и трубкообразных образований вивианита, полученные с помощью ЭДС, показали, что минеральное вещество, которым они сложены, соответствуют стехиометрической формуле этого минерала. В его составе установлены высокие концентрации железа (8.1–35.3%), фосфора (7.1–14.4%), марганца (3.3–15.7%) и магния (1.6–5.1%), а также примесь кремния, алюминия, кальция и калия. В кристаллических агрегатах примесь кремния, алюминия, кальция и калия меньше, чем в микроконкрециях и трубкообразных агрегатах, а в некоторых образцах кристаллических агрегатов примесь данных элементов отсутствует. В то же время в кристаллических агрегатах наблюдается более высокое содержание марганца.

Вивианит — водный фосфат железа, представляющий собой конечный продукт анаэробного микробиального процесса восстановления трехвалентного железа (Fe_2O_3) до двухвалентного состояния (FeO) [16]. Несмотря на то что вивианит является диагенетическим фосфатом железа, формирующимся в озерных условиях в обогащенных органическим веществом донных осадках [6–7], существуют свидетельства его нахождения в колонках морских осадков. В морских условиях вивианит образуется в ходе раннего диагенеза осадков в бескислородных условиях [17, 23, 32]. Ближайшие находки вивианита в осадках арктических морей описаны в немногочисленных работах [9, 27, 28, 31, 34, 35]. Изученные вивианитовые образования различных морфологических типов, по мнению авторов, представляют собой аутигенные образования. Морфология кристаллических агрегатов позволяет предположить, что они сформировались *in situ*. Пластинчатые кристаллические агрегаты вивианита, вероятно, в дальнейшем не подвергались существенным изменениям. Также можно предположить, что кристаллический вивианит образовывал сферические агрегаты

(микроконкреции) в результате вторичных диагенетических преобразований.

Обогащение вивианитовых агрегатов кремнием и алюминием, вероятно, связано с частицами глинистых минералов, которые могут присутствовать в микроконкрециях и кристаллах в виде включений. Во многих озерных и морских отложениях агрегаты вивианита обогащены магнием (Mg) и марганцем (Mn) [19–21, 25]. Обогащение Mg и Mn может отражать замещение Fe^{2+} на Mn^{2+} и Mg^{2+} в кристаллической решетке вивианита [19–20, 24, 29]. Образование вивианита, богатого Mg и Mn, контролируется поставкой осадочного вещества материкового выноса, которое обогащено гуминовыми веществами, железом, марганцем и другими элементами. Подобные процессы образования аутигенного вивианита в морских осадках Ландсортской впадины Балтийского моря были детально рассмотрены в работе [20].

На данной стадии исследования сложно судить о палеособытиях, которые привели к образованию насыщенной вивианитом осадочной толщи в Карском море. Исследователи, обнаружившие и изучавшие вивианит в море Лаптевых [35], предположили, что наличие микроконкреций вивианита связано с усилением стратификации водной толщи, вызванной опреснением поверхностного слоя моря. Опреснение было в значительной степени обусловлено поступлением талой воды с покровных ледников. Таким образом, образование конкреций вивианита может отражать климатические события, связанные с поступлением талой ледниковой воды.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В статье представлены первые данные о морфологии, микроструктуре и химическом составе аутигенного вивианита в восстановленных осадках Карского моря. Выделено три морфологических типа вивианита, отражающие особенности аутигенного минералообразования, редокс-стратификацию осадочной толщи, а также последующие вторичные изменения. По данным анализов сканирующей электронной микроскопии с сопутствующей энергодисперсионной рентгеновской спектроскопией в составе вивианита установлены Mn и Mg. В морских условиях вивианит является аутигенным минералом, образовавшимся в ходе диагенеза восстановленных осадков. Наша находка вивианита является одним из немногочисленных обнаружений вивианита в отложениях арктического шельфа, требующих дальнейших детальных исследований. Исследование

процессов образования вивианита в Карском море важно для реконструкции региональных палеоокеанологических событий в голоцене, связанных с исчезновением ледниковых покровов и поступлением пресной воды.

Источники финансирования. Работа выполнена в рамках государственного задания ИО РАН № FMWE-2024-0020. Исследования осадков колонки выполнены за счет гранта Российского научного фонда № 20-17-00157-П, <https://rscf.ru/project/20-17-00157/>.

Благодарности. Авторы выражают благодарность Ключевиткину А.А., Новигатскому А.Н., Душенко Н.В., Матулю А.Г., Якимовой К.С. и Баранову Б.В. за помощь при отборе осадков, а также капитану Горбачу Ю.Н. и экипажу НИС “Академик Мстислав Келдыш”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Алексеев М.Н., Архангелов А.А., Басов В.А. и др. Атлас палеогеографических карт шельфы Евразии в мезозое и кайнозое. Т. 1. М.: ГИН, 1991. 261 с.
2. Баранов Б.В., Амбросимов А.К., Мороз Е.А. и др. Позднечетвертичные контуритовые дрифты на шельфе Карского моря // Докл. РАН. Науки о земле. 2023. Т. 511. № 2. С. 102–108.
3. Безруков П.Л., Лисицын А.П. Классификация осадков современных морских водоемов // Геологические исследования в дальневосточных морях. Тр. Ин-та океанологии. Т. XXXII. М.: АН СССР, 1960. С. 3–14.
4. Козина Н.В., Кравчишина М.Д., Новичкова Е.А. и др. Аутигенные минералы в донных отложениях южной части Карского моря (по материалам 89-го рейса НИС “Академик Мстислав Келдыш” 2022 года) // Комплексные исследования Мирового океана. Материалы VII Всероссийской научной конференции молодых ученых, г. Санкт-Петербург, 15–19 мая 2023 г. СПб.: Свое издательство, 2023. С. 298–299.
5. Кравчишина М.Д., Ключевиткин А.А., Новигатский А.Н. и др. 89-й рейс (1-й этап) НИС “Академик Мстислав Келдыш”: климатический эксперимент во взаимодействии с самолетом-лабораторией ТУ-134 “Оптик” в Карском море // Океанология. 2023. Т. 63. № 3. С. 492–495.
6. Левитан М.А., Лаврушин Ю.А., Штайн Р. Очерки истории седиментации в Северном Ледовитом океане и морях Субарктики в течение последних 130 тыс. лет. М.: ГЕОС, 2007. 404 с.
7. Левитан М.А., Хусид Т.А., Купцов В.М. и др. Типы разрезов верхнечетвертичных отложений Карского моря // Океанология. 1994. Т. 34. № 5. С. 776–788.
8. Лисицын А.П., Виноградов М.Е. Международная высокоширотная экспедиция в Карское море (49-й рейс научно-исследовательского судна “Дмитрий Менделеев”) // Океанология. 1994. Т. 34. № 5. С. 643–651.
9. Мурдмаа И.О., Овсепян Е.А., Иванова Е.В., Якимова К.С. Гранулированный вивианит в проливе Кембридж, Земля Франца Иосифа (Баренцево море) // Литология и полезные ископаемые. 2023. № 4. С. 359–364.
10. Никифоров С.Л., Сорохтин Н.О., Ананьев Р.А. и др. Рельеф дна и строение верхней осадочной толщи западной части шельфа Карского моря в районе формирования нефтегазовых месторождений // Геология и геолого-разведочные работы. Нефтяное хозяйство. 2022. С. 2–6.
11. Отчет о работах 89 рейса (1-го этапа) НИС “Академик Мстислав Келдыш” (5–18 сентября 2022 г.). Т. 1. М.: ИО РАН, 2022. 380 с.
12. Петелин В.П. Гранулометрический анализ морских донных осадков. М.: Наука, 1967. 128 с.
13. Розанов А.Г. Геохимия донных отложений Карского моря к западу от полуострова Ямал // Океанология. 2015. Т. 55. № 2. С. 291–300.
14. Севастьянов В.С., Федулова В.Ю., Душенко Н.В. и др. Вертикальный профиль распределения газов в морских осадках вблизи полуострова Ямал // Геология морей и океанов: Материалы XXV Международной научной конференции (Школы) по морской геологии. М.: ИО РАН, 2023. Т. II. С. 221–225.
15. Сломнюк С.В., Новичкова Е.А., Смирнова К.М. и др. Литолого-микропалеонтологический состав осадков контуритового дрифта из Карского моря // Геология морей и океанов: Материалы XXV Международной научной конференции (Школы) по морской геологии. М.: ИО РАН, 2023. Т. I. С. 176–180.
16. Янаскурт О.В. Генетическая минералогия и стадийный анализ процессов осадочного породо- и рудообразования. М.: ЭСЛАН, 2008. 356 с.
17. Alvi K., Winterhalter B. Authigenic mineralisation in the temporally anoxic Gotland Deep, the Baltic Sea // Baltica. 2001. V. 14. P. 74–83.
18. Bauch H.A., Polyakova Ye.I. Diatom-inferred salinity records from the Arctic Siberian margin: implications for fluvial runoff patterns during the Holocene // Paleoceanography. 2003. № 18(2). P. 501–510.
19. Dijkstra N., Hagens M., Egger M., Slomp C.P. Post-depositional formation of vivianite-type minerals alters sediment phosphorus records // Biogeosciences. 2018. V. 15. P. 861–883.
20. Dijkstra N., Slomp C., Behrends T., and Expedition 347 Scientists. Vivianite is a key sink for phosphorus in sediments of the Landsort Deep, an intermittently anoxic deep basin in the Baltic Sea // Chem. Geol. 2016. V. 438. P. 58–72.
21. Egger M., Jilbert T., Behrends T. et al. Vivianite is a major sink for phosphorus in methanogenic coastal surface sediments // Geochim. Cosmochim. Acta. 2015. V. 169. P. 217–235.

22. Fairbanks R.G. A 17,000-year glacio-eustatic sea level record: influence of glacial melting rates on the Younger Dryas event and deep ocean circulation // *Nature*. 1989. V. 342. P. 637–642.
23. Frederichs T., Von Dobeneck T., Bleil U., Dekkers M. Towards the identification of siderite, rhodochrosite, and vivianite in sediments by their low-temperature magnetic properties // *Phys. Chem. Earth*. 2003. V. 28. P. 669–679.
24. Frost R.L., Martens W., Williams P.A., Klopogge J.T. Raman and infrared spectroscopic study of the vivianite-group phosphates vivianite, baricite and bobierite // *Mineral. Mag.* 2002. V. 66. P. 1063–1073.
25. Hsu T., Jiang W., Wang Y. Authigenesis of vivianite as influenced by methane-induced sulfidization in cold-seep sediments off southwestern Taiwan // *J. Asian Earth Sci.* 2014. V. 89. P. 88–97.
26. Köhler H., Meon B., Gordeev V.V. et al. Dissolved organic matter (DOM) in estuaries of Ob and Yenisei // *Siberian river runoff into the Kara Sea: characterization, quantification, variability and environmental significance*. Amsterdam: Elsevier Science B.V. 2003. P. 281–308.
27. Łącka M., Michalska D., Pawłowska J. et al. Multiproxy paleoceanographic study from the western Barents Sea reveals dramatic Younger Dryas onset followed by oscillatory warming trend // *Scientific Reports*. 2020. V. 10(1). P. 15667.
28. Logvina E., Krylov A., Taldenkova E. et al. Mechanisms of Late Pleistocene authigenic Fe–Mn-carbonate formation at the Laptev Sea continental slope (Siberian Arctic) // *Arktos*. 2018. V. 4. P. 1–13.
29. Nakano S. Manganoan vivianite in the bottom sediments of Lake Biwa, Japan // *Mineral. J.* 1992. V. 16. P. 96–107.
30. Nriagu J.O. Stability of vivianite and ion-pair formation in the system $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2\text{--H}_3\text{PO}_4\text{--H}_2\text{O}$ // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1997. V. 36. P. 459–470.
31. Reykhard L., Shulga N., Novichkova Ye. et al. Biomineral indicators of hydrological, geological and climatic processes in the Arctic // *Acta Crystallographica. Section A: Foundation and Advances*. 2017. A74. e250.
32. Rothe M., Kleeberg A., Hupfer M. The occurrence, identification and environmental relevance of vivianite in waterlogged soils and aquatic sediments // *Earth-Science Reviews*. 2016. V. 158. P. 51–64.
33. Stein R., Dittmers K., Fahl K. et al. Arctic (paleo) river discharge and environmental change: evidence from the Holocene Kara Sea sedimentary record // *Quaternary Science Reviews*. 2004. V. 23. P. 1485–1511.
34. Taldenkova E., Bauch H.A., Stepanova A. et al. Benthic and planktic community changes at the North Siberian margin in response to Atlantic water mass variability since last deglacial times // *Mar. Micropaleontol.* 2012. V. 96–97. P. 13–28.
35. Taldenkova E., Nikolaev S., Bauch H.A. et al. History of ice-rafting and water mass evolution at the Northern Siberian Continental Margin (Laptev Sea) during late glacial and Holocene times // *Quaternary Science Reviews*. 2010. V. 29 (27–28). P. 3919–3935.
36. O'Connell D.W., Jensen M.M., Jakobsen R. et al. Vivianite formation and its role in phosphorus retention in Lake Ørn, Denmark // *Chemical Geology*. 2015. V. 409. P. 42–53.

THE FIRST FINDING OF VIVIANITE IN THE BOTTOM SEDIMENTS OF THE KARA SEA

N. V. Kozina*, L. E. Reykhard, M. D. Kravchishina, A. S. Filippov,
O. M. Dara, E. A. Novichkova, L. A. Lozinskaya, S. V. Slomnyuk

Shirshov Institute of Oceanology RAS, Moscow, Russia

*e-mail: kozina_nina@bk.ru

Vivianite, an authigenic mineral from the phosphate class, was discovered in the bottom sediments of the Kara Sea for the first time. Similar finds of vivianite were previously known only for the outer shelf of the Laptev Sea, the northern part of the Barents Sea and the eastern part of the White Sea. Its presence in the subsurface sedimentary strata indicates desalinization of the surface layer of the sea. Corer 7444, sampled in the tectonic depression of the southern part of the Kara Sea during the first stage of the 89th cruise of the R/V *Akademik Mstislav Keldysh* (2022), uncovered the Holocene sedimentary strata up to 6.19 m thick. Vivianite formations of coarse aleurite and sandy grain sizes are found throughout the entire thickness, starting from 0.11 m. Vivianite was investigated by a complex of methods: optical microscopy, X-ray diffraction, scanning electron microscopy with energy dispersive spectroscopy. The morphology, microstructures and chemical composition of vivianite formations were studied. Three morphological types of these formations were identified: microconcretions and their aggregates, crystalline aggregates and their aggregates, and tubiform aggregates.

Keywords: vivianite, phosphates, authigenic minerals, diagenesis, reduced sediments, sedimentation, lithology, Arctic shelf, Kara Sea