

© А. А. КРЫЛОВ, * ** Е. А. ЛОГВИНА, ** Т. В. МАТВЕЕВА, ** Э. М. ПРАСОЛОВ, * ***
В. Ф. САПЕГА, *** А. Л. ДЕМИДОВА, **** М. С. РАДЧЕНКО ****

ИКАИТ ($\text{CaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) В ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ МОРЯ ЛАПТЕВЫХ И РОЛЬ АНАЭРОБНОГО ОКИСЛЕНИЯ МЕТАНА В ПРОЦЕССЕ ЕГО ФОРМИРОВАНИЯ

* Санкт-Петербургский государственный университет, Институт наук о Земле,
199034, Санкт-Петербург, Университетская наб., 7/9;
e-mail: akrylow@gmail.com

** Всероссийский научно-исследовательский институт геологии и минеральных ресурсов
Мирового Океана им. академика И. С. Грамберга (ВНИИОкеангеология им. И. С. Грамберга),
190121, Санкт-Петербург, Английский пр., 1

*** Всероссийский Научно-исследовательский геологический институт
им. А. П. Карпинского (ВСЕГЕИ), 199106, Санкт-Петербург, Средний пр., 74

**** ОАО Морская арктическая геологоразведочная экспедиция (МАГЭ),
183038, Мурманск, ул. Софьи Перовской, 26

В статье представлены результаты изучения образцов икаита. Данные рентгеноструктурного анализа показали, что при разрушении икаит трансформируется в кальцитовую и ватеритовую фазы. Изотопный состав углерода ($\delta^{13}\text{C}$) и кислорода ($\delta^{18}\text{O}$) образца составил -31.0 и -0.39 ‰, а после полного разрушения икаита -29.0 и 0.67 ‰ VPDB соответственно. Установлено, что основным источником углерода в икаите являлось органическое вещество (88—92 %), дополнительным — метан (8—12 %).

Ключевые слова: икаит, море Лаптевых, метан, углерод, анаэробное окисление метана.

A. A. KRYLOV, * ** E. A. LOGVINA, ** T. M. MATVEEVA, ** E. M. PRASOLOV, * ***
V. F. SAPEGA, *** A. L. DEMIDOVA, **** M. S. RADCHENKO. **** IKAITE ($\text{CaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)
IN BOTTOM SEDIMENTS OF THE LAPTEVS' SEA AND THE ROLE OF ANAEROBIC
METHANE OXIDATION IN THIS MINERAL-FORMING PROCESS

* Saint Petersburg State University. Saint Petersburg

** All-Russian Research Institute of Geology and Mineral Resources of the World Ocean,
Saint Petersburg

*** All-Russian Geological Research Institute, Saint Petersburg

**** Marine Arctic Geological Expedition, Murmansk

Studied samples of ikaite have been collected in the southern part of the Laptevs' sea in 2008. XRD analysis data have shown that by destruction ikaite is transformed into calcite and waterite phases. Isotopic composition of carbon ($\delta^{13}\text{C}$) and oxygen ($\delta^{18}\text{O}$) in the sample composed of the ikaite, calcite and waterite mixture was -31.0 and -0.39 ‰, respectively, and after the complete destruction of ikaite it has become -29.0 and 0.67 ‰ VPDB, respectively. Calculated theoretical values of $\delta^{18}\text{O}$ in porous water, from which ikaite has formed in equilibrium conditions, vary from 4.0 to -2.8 ‰ VSMOW. It evidences the weak influence of the Lena river water upon formation of the studied sample. The result of the balance calculations points that organic matter was the principal source of carbon in ikaite (88—92 %), with supplementary supply from methane (8—12 %).

Key words: ikaite, the Laptevs' sea, methane, carbon, anaerobic methane oxidation.

ВВЕДЕНИЕ

Гексагидрат карбоната кальция ($\text{CaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) был впервые синтезирован в 1831 году французским химиком Т-Ж. Пелюзом. В природных условиях этот минерал обнаружили значительно позднее — в 60-х годах XX века у

юго-западной окраины Гренландии, в Икка-фьорде, в честь которого он и получил свое название «икаит» (Pauly, 1963). Данная фаза карбоната кальция может кристаллизоваться в современных морских/озерных условиях лишь при температурах, близких к точке замерзания воды, однако повышенное содержание растворенного фосфора увеличивает условия его стабильности (Bischoff et al., 1993 и др.). При температурах выше 4—6 °С икаит разлагается на кальцит и воду (Marland, 1975; Bischoff et al., 1993), что приводит к формированию псевдоморфоз, называемых глендонитами. Известны и другие их названия: геннойши, тинолит, яровит, беломорские рогульки и т. д. (Каплан, 1979).

Помимо Икка-фьорда икаит был обнаружен в проливе Брансфилд на шельфе Антарктиды (Suess et al., 1982; Whiticar, Suess, 1998), в Охотском море (Деркачев и др., 2002; Greinert, Derkachev, 2004), в глубоководном конусе выноса реки Заир (Jansen et al., 1987), в желобе Нанкай, Тихий океан (Stein, Smith, 1985), в Мексиканском заливе (Hackworth, 2004), а также в озере Моно, Калифорния (Council, Bennett, 1993; Whiticar, Suess, 1998) и на о. Хоккайдо (Ito, 1996). В условиях арктических широт доказанные находки икаита приурочены к побережью Аляски (Shearman et al., 1989), острову Аксель-Хейберг в Канадском Арктическом архипелаге (Omelson et al., 2001), Карскому морю (Гусев и др., 2001; Kodina et al., 2001, 2003; Галимов и др., 2006), морю Лаптевых (Schubert et al., 1997), заливу Креста в Беринговом море (Г. И. Иванов, 2015, устное сообщение), Чукотскому морю и т. д. Кроме того, икаит был обнаружен в Арктических и Антарктических морских льдах (Dieckmann et al., 2008, 2010). Следует отметить, что частое присутствие глендонитов как в современных, так и в древних отложениях свидетельствует о значительно более широком географическом распространении икаита в природе (Каплан, 1979; Selleck et al., 2007), хотя для Белого моря связь между икаитом и глендонитами не очевидна (Гептнер и др., 2014).

Первые детальные исследования икаита, обнаруженного в отложениях континентального склона моря Лаптевых (глубина моря 204 м) в экспедиции на НИС «Полярштерн» в 1993 году, были выполнены К. Шубертом с соавторами (Schubert, 1997). Кристаллы находились на поддонных глубинах 232—238 см. По заключению немецких ученых, карбонат-ион, участвующий в формировании икаита, был выделен при окислении метана, о чем свидетельствовал аномально-легкий изотопный состав углерода ($\delta^{13}\text{C} = -36.3 \text{‰}$) изученного образца.

Известно, что анаэробное окисление метана (АОМ) играет значительную роль в глобальном цикле углерода и является одним из основных естественных механизмов, снижающих поступление метана — важнейшего парникового газа — в атмосферу. Консорциум метаногенов и сульфатредуцирующих бактерий является основной движущей силой АОМ (Voetius et al., 2000; Леин, Иванов, 2009). Вследствие данного процесса изотопно-легкий углерод метана, как правило, консервируется в виде карбонатной фазы. Детальное изучение изотопного состава аутигенных карбонатов, таким образом, позволяет с известной степенью надежности реконструировать основные источники углерода, а также природу исходного метана.

В статье приведены результаты рентгеноструктурного и изотопного изучения кристалла икаита, отобранного в море Лаптевых в 2008 г. Цель работы — установление источников углерода, входящего в состав икаита, и оценка степени участия АОМ в его формировании. Актуальность поставленной

задачи определяется прежде всего повышенным вниманием ученых к исследованию цикла углерода и потоков метана в Арктике в связи с фиксируемым потеплением климата.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДИКА

Экспедиция в море Лаптевых была проведена МАГЭ в 2008 г. на НИС «Геофизик». Пробоотбор осуществлялся ударной грунтовой трубкой (ГТ-89) длиной 5 м. Кристаллы икаита были обнаружены на трех станциях в южной части моря, напротив дельты реки Лены: 8, 12 и 18 (рис. 1). Глубины моря составили 47, 31 и 36 м соответственно. Осадки, вмещающие икаит, представлены восстановленными алевропелитами, с запахом сероводорода.

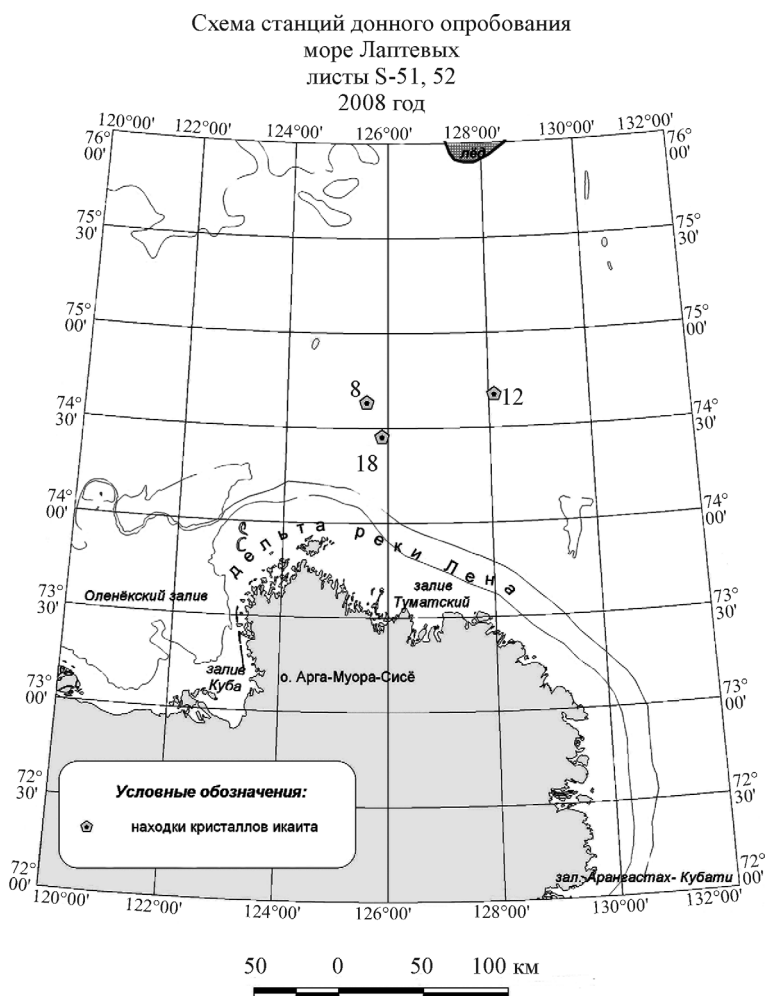


Рис. 1. Положение станций грунтового пробоотбора, в которых были найдены кристаллы икаита. Материалы экспедиции НИС «Геофизик», 2008 г.

Fig. 1. Positions of coring sites where ikaine crystals have been found. Expedition of the RV «Geophysik», 2008.

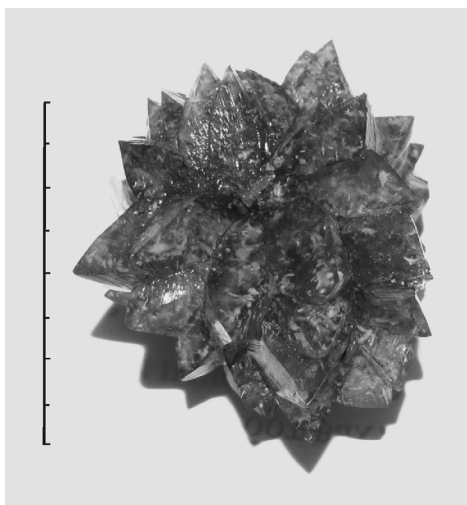


Рис. 2. Фотография друзы икаита.

Fig. 2. Photo of the ikaite crystals.

Полупрозрачные друзы икаита янтарного цвета находились на различных поддонных глубинах: 280 см — на станции 8, 130—140 см — на станции 12 и 170 см — на станции 18; мощности вскрытых разрезов составили 280, 150 и 250 см соответственно. Сразу после отбора образцы были помещены в морозильную камеру и хранились при отрицательных температурах в течение шести месяцев до начала лабораторных исследований. Для рентгеноструктурного и изотопного анализов был выбран кристалл икаита из колонки 12 (рис. 2).

Измерения изотопного состава углерода ($\delta^{13}\text{C}$) и кислорода ($\delta^{18}\text{O}$) карбонатов проводились на масс-спектрометре Finnigan Delta plus XL. Образец был полностью растворен в 100%-ной фосфорной кислоте и направлен для анализа в масс-спектрометр с помощью системы «Gasbench». В качестве стандарта использовался известняк NBS-19. Значения $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ приведены в шкале VPDB.

Учитывая метастабильность икаита при нормальных условиях, пробоподготовка проводилась двумя способами: 1) с минимальным временем нахождения образца при комнатной температуре (менее 10 мин до добавления фосфорной кислоты); 2) образец в течение месяца хранился при комнатной температуре до полной трансформации икаита в кальцит. Таким образом, был определен изотопный состав углерода ($\delta^{13}\text{C}$) и кислорода ($\delta^{18}\text{O}$) икаита как на начальном этапе его разрушения, так и после полного замещения кальцитовой фазой.

Рентгеноструктурный анализ образца проводился на дифрактометре ДРОН-6 с CoK_α монохроматическим излучением (длина волны $\lambda = 1.79021 \text{ \AA}$) в диапазоне $15\text{--}65^\circ 2\theta$, шаг 0.05° , фиксация в точке 2 с. Съемка осуществлялась в три этапа: через 10 мин, через 3 дня и через месяц нахождения образца при комнатной температуре. В качестве стандарта для коррекции пиков добавлялся кварц. Полученные рентгенограммы обрабатывались с помощью пакета программ PDWIN-4, идентификация фаз велась по международной картотеке JCPDS.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Результаты рентгеноструктурного анализа в виде рентгенограмм представлены на рис. 3. В образце, находившемся при комнатной температуре около 10 мин, определены икаит, ватерит (гексагональная форма CaCO_3) и кальцит. По площадям пиков видно, что значительная часть икаита трансформировалась в кальцит и ватерит. В образце, отснятом через 3 дня нахождения при комнатной температуре, интенсивность икаитовых пиков уменьшилась, однако данный минерал не разрушился полностью. Результаты съемки, выполненной через месяц хранения образца при нормальных условиях, представлены на рис. 3. Установлено полное отсутствие икаита и наличие лишь кальцитовой и ватеритовой фаз. Указанная особенность разрушения икаита, когда формируется смесь из ватерита и кальцита, отмечалась и в предшествующих публикациях (Lennie et al., 2004; Rickaby et al., 2006).

Значение рефлекса $d(104)$ у кальцита, равное 3.035 \AA , свидетельствует о том, что кальций не замещается магнием или иными двухвалентными катионами, т. е. кальцит является стехиометрическим. Неожиданным явилось присутствие небольшого пика 3.2 \AA , который был предварительно сопоставлен с магниевым аналогом икаита — лансфордитом ($\text{MgCO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$). К сожалению, остальные его пики совпадают или близки с рефлексами кальцита, ватерита и икаита. Проведенный дополнительно микронзондовый анализ не выявил присутствия магния в образцах. Таким образом, подтвердить наличие лансфордита в образце не удалось.

Измеренные значения $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ образца икаита, находившегося не более 10 минут при комнатной температуре до добавления фосфорной кислоты, составили -29.0 ‰ и $+0.67 \text{ ‰}$ соответственно (табл. 1). Для образца, в котором икаит был полностью разрушен, получены следующие значения: $\delta^{13}\text{C} = -31.0 \text{ ‰}$, $\delta^{18}\text{O} = -0.39 \text{ ‰}$ (см. таблицу). Незначительное различие, возможно, связано с неоднородностью образца, поскольку предыдущие исследования показали отсутствие изотопного фракционирования при трансформации икаита в кальцит (Greinert, Derkachev, 2004). Ранее уже сообщалось о незначительных вариациях изотопного состава углерода (около 1 ‰) в пределах одного кристалла икаита (Kodina et al., 2003). Некоторые флуктуации значений $\delta^{18}\text{O}$ могут быть объяснены изотопным перераспределением, ассоциируемым с перекристаллизацией (Whiticar, Suess, 1998).

Известно, что изотопный состав кислорода карбонатов определяется двумя параметрами: температурой и изотопным составом кислорода воды, в которой происходила кристаллизация. Придонная температура в районе, где были подняты образцы с икаитом, меняется от -1.75 до $-1.5 \text{ }^\circ\text{C}$ (Соловьев и др., 1987). Таким образом, мы можем рассчитать теоретическое значение $\delta^{18}\text{O}$ поровой воды, в которой формировались кристаллы карбоната, по известной формуле (Kim, O'Neil, 1997):

$$10^3 \ln \alpha_{\text{кальцит—вода}} = 18.03 \cdot (10^3 \cdot T^{-1}) - 32.42, \quad (1)$$

где α — коэффициент изотопного фракционирования кислорода, T — температура в кельвинах. Использование коэффициента фракционирования «кальцит—вода» для системы «икаит—вода», вероятнее всего, является корректным (Greinert, Derkachev, 2004).

Рассчитанные значения $\delta^{18}\text{O}$ поровой воды составили $-4.0 \dots -3.9 \text{ ‰}$ VSMOW для минеральной ассоциации икаит+кальцит+ватерит и $-2.9 \dots$

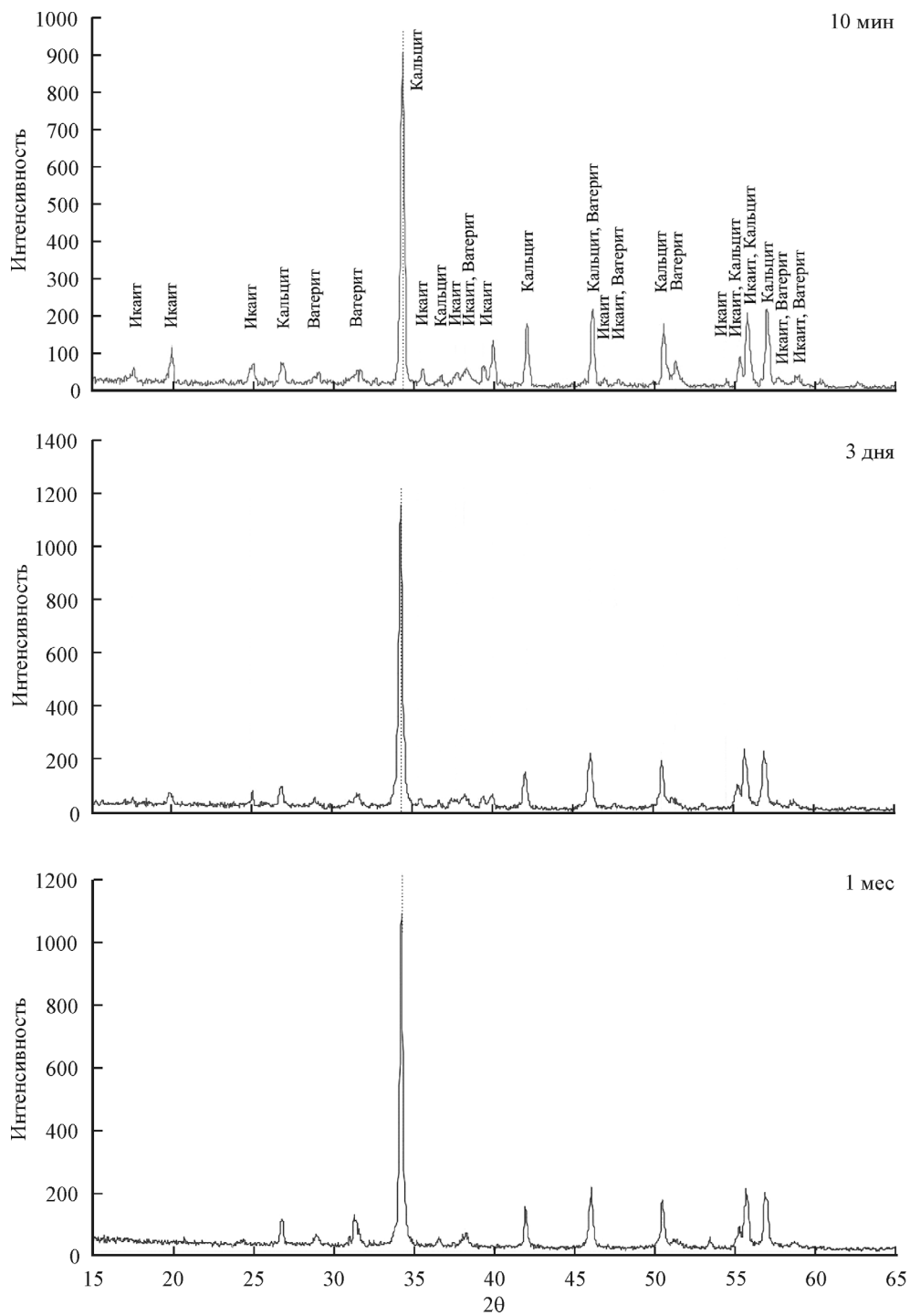


Рис. 3. Рентгенограмма кристалла икаита.

Перед съемкой кристалл находился при комнатной температуре в течение: *верх* — 10 мин; *середина* — 3 дня; *низ* — 1 месяц.

Fig. 3. XRD pattern of ikaite. The crystal was kept before measurement at the room temperature for: *top* — 10 min; *middle* — 3 days; *lower image* — 1 month.

**Изотопный состав кислорода и углерода карбонатов
и теоретическое значение кислорода воды, из которой они кристаллизовались**

**Isotopic composition of oxygen and carbon in the carbonate
and the theoretical value of oxygen in water, from which it crystallized**

Образец	Измеренные значения в карбонате		Рассчитанные $\delta^{18}\text{O}$ воды, ‰ VSMOW, при различных температурах, °C	
	$\delta^{13}\text{C}$, ‰ VPDB	$\delta^{18}\text{O}$, ‰ VPDB	-1.5	-1.75
«Икаит + кальцит + ватерит» (10 мин при комнатной температуре)	-31.0	-0.39	-3.9	-4.0
«Кальцит + ватерит» (1 мес при комнатной температуре)	-29.0 ($n=3$, ст. откл. = 0.8)	0.67 ($n=3$, ст. откл. = 0.7)	-2.8	-2.9

-2.8 ‰ VSMOW для ассоциации кальцит+ватерит (см. таблицу). Различие обусловлено вариацией измеренных значений $\delta^{18}\text{O}$ в двух образцах, что, вероятнее всего, объясняется их неоднородностью. В какой-то степени на различия в изотопном составе кислорода могла повлиять трансформация в системе кальцит—ватерит, однако известно, что величина изотопного эффекта при этом должна быть незначительной (Kim, O'Neil, 1997).

Рассчитанные отрицательные значения $\delta^{18}\text{O}$ воды, из которой кристаллизовался изученный образец (см. таблицу), соответствуют значениям, измеренным в акватории моря Лаптевых, что свидетельствует о незначительном влиянии реки Лены, изотопный состав кислорода ($\delta^{18}\text{O}$) которой равняется -18.9 ‰ (Mueller-Lupp, 2002).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для формирования субаквальных аутигенных карбонатов необходимы повышенные величины карбонатной щелочности в поровых водах. Такие условия могут быть обеспечены за счет окисления органического вещества при диагенезе, либо/и за счет анаэробного окисления метана (АОМ) или генерации последнего. В первом и во втором случаях в состав карбонатов будет входить изотопно-легкий углерод (Greinert et al., 2001; Леин, 2004; Прасолов и др., 2006; Логвина, Матвеева, 2009), в третьем — изотопно-тяжелый (Irwin et al., 1977; Matsumoto, 1989; Крылов и др., 2008; Krylov et al., 2008). Большинство ученых склоняются к тому, что биохимический (микробный) метан имеет значения $\delta^{13}\text{C}$ меньше чем -55 ‰ (Whiticar, 1999; Леин, Иванов, 2009), а изотопный состав углерода органического вещества чаще всего варьирует между -20 и -30 ‰ (Галимов, 1999). Таким образом, растворенный неорганический углерод (DIC — dissolved inorganic carbon), накопленный в поровой воде при окислении биохимического метана, будет обеднен тяжелым изотопом ^{13}C по сравнению с DIC, накопленным при диагенезе органического вещества. Следовательно, значения изотопного состава углерода икаита могут быть использованы для оценки доли основных источников, принимавших участие в его формировании.

Кристаллизация икаита происходит лишь в случае присутствия ингибиторов, замедляющих рост кальцита/Mg-кальцита и арагонита. В число таких ин-

гибиторов входят растворенные органический углерод, сульфаты, аминокислоты и фосфаты (Bischoff et al., 1993; Burton, 1993; Council, Bennett, 1993; Whiticar, Suess, 1998; Greinert et al., 2001). В частности, икаиты в Карском море были обнаружены именно в интервалах с повышенным содержанием растворенного PO_4^{3-} (Kodina et al., 2003; Галимов и др., 2006). В природных условиях насыщенные органическим веществом осадки идеально подходят для формирования икаита, так как диагенетические процессы способствуют поступлению значительного количества фосфатов в поровую воду (Bischoff et al., 1993).

Исходный состав метана. Результаты многолетних биогеохимических исследований процессов субаквального диагенеза показали, что метан из области метаногенерации мигрирует вверх в зону сульфат-редукции в флюидном потоке или в результате фильтрации/диффузии по ослабленным зонам, где, как правило, полностью окисляется за счет процессов АОМ, пополняя резерв DIC. Если карбонатная система при этом содержит достаточное количество карбонат-ионов и, кроме того, поровые воды насыщены соответствующими двухвалентными катионами, могут формироваться аутигенные карбонаты. Зная общую цепочку, по которой углерод из метана переходит в карбонат, а также сопровождающие этот процесс величины изотопного фракционирования/разделения, полученные по экспериментальным и эмпирическим данным, мы можем решить обратную задачу и в первом приближении рассчитать теоретический изотопный состав углерода метана исходя из измеренной величины $\delta^{13}\text{C}$ икаита: $\delta^{13}\text{C}_{\text{икаит}} (\leftarrow \delta^{13}\text{C}_{\text{карбонат-ион}}) \leftarrow \delta^{13}\text{C}_{\text{метан-АОМ}} \leftarrow \delta^{13}\text{C}_{\text{метан}}$. Основным недостатком данного подхода является относительно высокая погрешность расчетов, пределы которой показаны нами ниже. Однако этот недостаток компенсируется принципиальной возможностью реконструкции изотопного состава углерода «древнего» метана по результатам изучения карбонатов, отобранных из очагов разгрузки палеофлюидов (Логвина и др., 2010).

Расчет величины разделения изотопов углерода между икаитом и метаном в зоне АОМ проще делать через CO_2 , а не через карбонат-ион. Равновесное фракционирование $\delta^{13}\text{C}$ между кальцитом и CO_2 рассчитывается по известной формуле (Bottinga, 1968):

$$10^3 \ln \alpha_{\text{кальцит—углекислый газ}} = -2.4612 + (7.6663 \cdot 10^3/T) - (2.988 \cdot 10^6/T^2), \quad (2)$$

где α — коэффициент фракционирования углерода, T — температура в кельвинах. Рассчитанная величина изотопного сдвига составляет 14.7 ‰ при температуре -1.5°C , зафиксированной в районе отбора икаита (Соловьев и др., 1987). Таким образом, исходный изотопный состав углерода CO_2 должен быть -44.7 ‰ (при $\delta^{13}\text{C}$ икаита = -30 ‰).

Многочисленные анализы изотопного состава углерода в метане и углекислом газе в зоне АОМ показали, что различие между ними (ϵ_c) варьирует в диапазоне от 5 до 25 ‰ (среднее значение 15 ± 10 ‰), т. е. углерод в метане легче (Whiticar, 1999). При этом следует учитывать, что изотопный состав CO_2 складывается из продуктов окисления метана и органического вещества. Максимальные значения ϵ_c , очевидно, характерны для начальной стадии АОМ, тогда как минимальные — для конечной, что связано с кинетическим изотопным эффектом. Таким образом, в исследуемом случае (при $\delta^{13}\text{C}—\text{CO}_2 = -44.7$ ‰, см. выше) изотопный состав метана в зоне АОМ дол-

жен варьировать от -69.7 до -49.7 ‰, при среднем значении -59.7 ± 10 ‰. Несложные расчеты показывают, что разность между $\delta^{13}\text{C}$ метана и $\delta^{13}\text{C}$ икаита может меняться от 19.7 до 39.7 ‰. Следует отметить, однако, что в Карском море эта величина больше и составляет 44 и 54 ‰ для двух станций, где был обнаружен икаит (Kodina et al., 2003).

Фракционирование изотопов углерода при АОМ сопровождается кинетическим изотопным эффектом (КИЭ), так как более легкий изотоп ^{12}C быстрее переходит из CH_4 в CO_2 . В результате происходит изотопное утяжеление остаточного метана. Согласно экспериментальным данным, фракционирование изотопов углерода метана при АОМ незначительно и достигает значения $\alpha_c = 1.008$ (Alperin et al., 1988; Whiticar, 1999). Отсюда следует, что с учетом КИЭ величина $\delta^{13}\text{C}$ исходного метана до попадания в зону АОМ должна варьировать в диапазоне от -77.7 до -57.7 ‰ (среднее -67.7 ± 10 ‰). Конечно же, данные расчеты позволяют определить состав исходного метана лишь в самом первом приближении. Однако даже с учетом значительной погрешности можно утверждать, что метан, участвовавший в формировании исследованного образца икаита, имеет биохимическое (микробиальное) происхождение, поскольку значения $\delta^{13}\text{C}$ меньше -55 ‰.

Источники углерода в икаите. Основная масса углерода, участвующего в формировании икаита, поступала из органического вещества, углеводов и морской воды. Вклада различных компонентов в состав DIC поровой воды, из которой был сформирован икаит, учитывают следующие уравнения:

$$C_{\text{DIC}} = C_{\text{ОВ}} + C_{\text{В}} + C_{\text{метан}} + C_{2+} = 1, \quad (3)$$

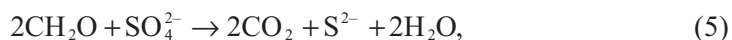
$$\delta_{\text{DIC}} C_{\text{DIC}} = \delta_{\text{ОВ}} C_{\text{ОВ}} + \delta_{\text{В}} C_{\text{В}} + \delta_{\text{метан}} C_{\text{метан}} + \delta_{\text{C}^{2+}} C_{2+}, \quad (4)$$

где C_{DIC} — доля растворенного неорганического углерода поровой воды; $C_{\text{ОВ}}$ — доля углерода, выделенного при окислении органического вещества; $C_{\text{В}}$ — доля растворенного неорганического углерода придонной воды; $C_{\text{метан}}$ — доля углерода, выделенного при окислении метана; C_{2+} — доля углерода гомологов метана; δ — изотопный состав указанных выше компонентов.

Для решения уравнения (4) необходимо последовательно рассмотреть изотопный состав компонентов.

1. *Растворенный неорганический углерод (DIC).* Мы не располагаем данными химического и изотопного составов поровой воды отложений, в которых находился изученный образец. Тем не менее известно, что изотопный состав углерода икаита должен соответствовать значению $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ поровой воды, из которой он кристаллизовался, с учетом незначительного фракционирования ($\alpha_{\text{икаит-DIC}}$), составляющего 1.001 — 1.002 при температуре -1.4 °C (Whiticar, Suess, 1998); указанная температура практически совпадает с таковой в месте отбора нашего образца икаита (-1.5 °C). Поскольку среднее значение $\delta^{13}\text{C}$ в двух измеренных нами образцах равняется -30.0 ‰, то $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ поровой воды составит около -29.0 ‰.

2. *Углерод органического вещества.* Значения $\delta^{13}\text{C}$ органического вещества донных осадков в районе отбора станции 12 составляют около -25 ‰ (Stein, Fahl, 2004). Так как при анаэробном окислении органического вещества в зоне сульфатредукции, описываемом реакцией

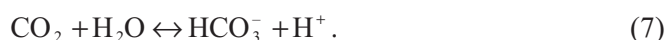


практически не происходит изотопного фракционирования углерода (Blair, Aller, 1995), то в поровую воду должен попадать углерод с близким изотопным составом (около -25‰).

3. *Углерод придонной морской воды.* Значение $\delta^{13}\text{C}$ придонной воды в районе отбора проб икаита составляет -1‰ (Erlenkeuser et al., 1995). Однако ее влияние на изотопный состав DIC в интервале нахождения икаита незначительно. Станция 12 находится в зоне воздействия реки Лены, выносящей значительное количество органики, следствием чего является активизация процессов бактериальной деструкции органического вещества и преобладание восстановительных условий в осадках. Таким образом, на начальном этапе диагенеза изотопный состав углерода ($\delta^{13}\text{C}$) DIC поровой воды будет достаточно быстро меняться от значений, характерных для придонной морской воды в самых верхних слоях осадков, до изотопно-легких значений $\delta^{13}\text{C}$, связанных с диагенезом органического вещества и/или окислением метана. Для сравнения можно привести данные по Карскому морю, где в условиях восстановительного диагенеза в нижней части зоны сульфатредукции значения $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ поровой воды и $\delta^{13}\text{C}_{\text{ОВ}}$ практически равны (Kodina et al., 2003; Галимов и др., 2006). Следовательно, вкладом углерода морской воды в формирующийся икаит [C_v в уравнениях (3) и (4)] можно пренебречь в наших расчетах.

4. *Углерод метана.* Данных по изотопному составу метана, измеренного в донных осадках моря Лаптевых, крайне мало. Наиболее легкие значения $\delta^{13}\text{C}-\text{CH}_4$ (-72.2‰ VPDB), ассоциируемые с зоной метаногенерации, были получены в скважине, пробуренной в прибрежье моря Лаптевых (Koch et al., 2009). Известны также величины $\delta^{13}\text{C}$ адсорбированного осадками глубинного метана из приповерхностных отложений центральной части моря Лаптевых [среднее -39.9‰ (Cramer, Franke, 2005)]. Столь тяжелый изотопный состав объясняется тем, что перед проведением измерений растворенный в поровой воде биохимический метан был удален (Cramer, Franke, 2005). Таким образом, для балансовых расчетов нами были использованы максимальная и минимальная величины $\delta^{13}\text{C}$ метана до его попадания в зону АОМ, полученные при анализе результатов изотопных исследований икаита (-77.7 и -57.7‰ ; см. выше). Для сравнения измеренные значения $\delta^{13}\text{C}-\text{CH}_4$ приповерхностных донных отложений в Карском море варьируют от -105 до -75‰ (Галимов и др., 2006).

При миграции из зоны метаногенерации в зону сульфатредукции метан окисляется с выделением CO_2 , который в щелочных условиях морской воды конвертируется в бикарбонат- и карбонат-ионы, что в конечном итоге способствует формированию аутигенных карбонатов. Процесс АОМ описывается общей реакцией:



Как отмечалось выше, в зоне АОМ изотопный состав метана утяжеляется благодаря КИЭ ($\alpha_c = 1.008$, Alperin et al., 1988). Это происходит благодаря тому, что в выделяемый CO_2 попадают преимущественно легкие изотопы ^{12}C . Таким образом, на поздних стадиях окисления метан часто становится более изотопно-тяжелым, чем CO_2 .

В природных условиях в зоне АОМ, как правило, присутствует CO_2 , поступивший по меньшей мере из двух источников: за счет реакций (5) и (6). Рассчитать значения $\delta^{13}\text{C}$ углекислого газа, генерируемого при АОМ согласно реакции (6), т. е. без учета углекислого газа, поставляемого за счет окисления органического вещества (5), достаточно сложно. Экспериментальные исследования показали, что величина изотопного фракционирования $\delta^{13}\text{C}$ при окислении CH_4 до CO_2 ($\alpha_{\text{метан—углекислый газ}}$) составляет 1.0313—1.0052, т. е. $\delta^{13}\text{C}$ выделяющегося углекислого газа на 5—29.6 ‰ легче, чем $\delta^{13}\text{C}$ исходного метана (Barker, Fritz, 1981). Очевидно, что в процессе прогрессивного обеднения метана легким изотопом ^{12}C должно происходить и закономерное утяжеление значений $\delta^{13}\text{C}$ во вновь формируемом CO_2 . Следует отметить также, что данный кинетический эффект находится в противофазе с равновесным изотопным обменом в системе $\text{CH}_4\text{—CO}_2$, в результате которого $\delta^{13}\text{C}$ метана легче, чем $\delta^{13}\text{C}$ углекислого газа, на величину 81 ‰ при 0 °С (Bottinga, 1969). При этом необходимо иметь в виду заключение авторов работы (Barker, Fritz, 1981), утверждающих, что реакции, протекающие с участием бактерий, не могут привести к изотопному равновесию в системе $\text{CO}_2\text{—CH}_4$ в природных условиях. Таким образом, оценить изотопный состав CO_2 , выделяемый при АОМ, можно лишь в самом первом приближении.

С учетом вышеизложенного, значения $\delta^{13}\text{C}$ углекислого газа, выделенного при АОМ, приняты условно равными расчетным величинам $\delta^{13}\text{C}$ метана до попадания последнего в зону окисления, т. е. $-77.7\text{...}-57.7$ ‰. Действительно, в проведенных ранее экспериментах было показано (Barker, Fritz, 1981), что последние порции выделенного при окислении метана углекислого газа имеют близкие или даже более изотопно-тяжелые значения $\delta^{13}\text{C}$, по сравнению с величинами $\delta^{13}\text{C}$ в исходном метане.

5. *Углерод гомологов метана.* Присутствие в осадках углеводородов со значительным преобладанием метана было подтверждено соответствующими измерениями в отложениях станции 12. Доля гомологов метана здесь составила менее 1 ‰, поэтому их вкладом, т. е. долей C_{2+} в уравнениях (3) и (4) можно пренебречь.

6. *Расчет баланса.* После существенного упрощения уравнения (3) и (4) были сведены к следующим:

$$C_{\text{DIC}} \approx C_{\text{ОВ}} + C_{\text{метан}} = 1, \quad (8)$$

$$\delta_{\text{DIC}} C_{\text{DIC}} \approx \delta_{\text{ОВ}} C_{\text{ОВ}} + \delta_{\text{метан}} C_{\text{метан}}, \quad (9)$$

$$\text{т. е. } \delta_{\text{DIC}} C_{\text{DIC}} \approx \delta_{\text{ОВ}} (1 - C_{\text{метан}}) + \delta_{\text{метан}} C_{\text{метан}}. \quad (10)$$

Решение уравнения (10) показало, что доля углерода метана, участвующего в формировании икаита, составила 12 ‰, а доля углерода органического вещества — 88 ‰, при $\delta_{\text{метан}} = -57.7$ ‰. Если $\delta_{\text{метан}} = -77.7$ ‰, то доля метана составит 8 ‰, а доля органического вещества — 92 ‰. Следовательно, основную роль в формировании изученного икаита играл углерод, образующийся при окислении органического вещества по реакции (5).

Выполненные ранее расчеты доли углерода метана в икаите, отобранном в экспедиции на немецком ледоколе «Поларштерн», показали (Schubert et al., 1997), что она составляет около 50—70 ‰ ($\delta^{13}\text{C}_{\text{икаит}} = -36.3$ ‰). Однако при этом не учитывался углерод, образующийся во время диагенетической транс-

формации органического вещества, что обязательно происходит в условиях субаквального диагенеза. С учетом последнего, доля метана в этом образце должна значительно снизиться и варьировать от 20 до 31 %.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате рентгеноструктурного и изотопного анализов друзы икаита, отобранной в южной части моря Лаптевых, был изучен изотопный состав образца и установлены возможные источники кислорода и углерода, участвующие в его образовании.

При изменении условий стабильности икаита, вызванных повышением температуры, происходит его разрушение с образованием смеси кальцита и ватерита.

Формирование икаита происходило в поровой воде с изотопным составом кислорода ($\delta^{18}\text{O}$) $-4.0\text{...}-2.8\text{‰}$ SMOW. Это свидетельствует о незначительной доле вод реки Лены в поровых водах осадков станции 12.

Икаит с аномально-легким изотопным составом углерода -30‰ мог сформироваться в результате анаэробного окисления метана со значениями $\delta^{13}\text{C}$, варьирующими между -77.7 и -57.7‰ VPDB.

Балансовые расчеты показали, что основным источником углерода в икаите являлось органическое вещество, дополнительным — метан. Их вклад мог составлять 88—92 и 8—12 % соответственно.

Работа выполнена при поддержке гранта Российско-Германской лаборатории Полярных и Морских исследований им. О. Ю. Шмидта (OSL-11-14).

Список литературы

Галимов Э. М. Природа глобальных вариаций изотопного состава углерода в биосфере // Геохимия. **1999**. № 8. С. 787—803.

Галимов Э. М., Кодина Л. А., Степанец О. В., Коробейник Г. С. Биогеохимия Российской Арктики. Карское море. Результаты исследований по проекту SIRRO 1995—2003 годы // Геохимия. **2006**. № 11. С. 1139—1191.

Гептнер А. Р., Ветошкина О. С., Петрова В. В. Новые данные о составе стабильных изотопов глендонитов Белого моря и их генезис // Литология и полезные ископаемые. **2014**. № 6. С. 506—524.

Гусев Е. А., Матюшев А. П., Рудой А. С., Усов А. Н. Четвертичные отложения центральной части Карского моря / Опыт системных океанологических исследований в Арктике (под ред. А. П. Лисицына, М. Е. Виноградова, Е. А. Романкевич). М.: Научный мир, **2001**. С. 553—558.

Держачев А. Н., Обжиров А. И., Борман Г., Грайнерт Й., Зюсс Э. Аутигенное минералообразование на участках проявления холодных газово-флюидных эманаций на дне Охотского моря / Условия образования донных осадков и связанных с ними полезных ископаемых в окраинных морях. Владивосток: Дальнаука, **2002**. С. 47—60

Каплан М.Е. Кальцитовые псевдоморфозы (псевдогейлюссит, яровит, тинолит, глендонит, геннойши, беломорские рогульки) в осадочных породах. Происхождение псевдоморфоз // Литология и полезные ископаемые. **1979**. № 5. С. 125—141.

Крылов А. А., Хлыстов О. М., Земская Т. И., Минами Х., Хачикубо А., Шоджи Х., Кида М., Погодаева Т. П., Наудтс Л., Поорт Д. Формирование аутигенных карбонатов в грязевых вулканах озера Байкал // Геохимия. **2008**. № 10. С. 1051—1062.

Лейн А. Ю. Аутигенное карбонатообразование в океане // Литология и полезные ископаемые. **2004**. № 1. С. 3—35.

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

Логвина Е. А., Матвеева Т. В. Сравнение изотопного состава аутигенных карбонатов из различных районов Мирового океана // Вестник СПбГУ. Сер. 7. **2009**. Вып. 1. С. 48—52.

Логвина Е. А., Крылов А. А., Матвеева Т. В., Иванов М. К., Стадницкая А. Н., Блинова В. Н. Особенности формирования карбонатопоявлений северо-восточной части Атлантического океана (Гибралтарский пролив) // Региональная геология и металлогения. **2010**. № 41. С. 17—25.

Прасолов Э. М., Лохов К. И., Логвина Е. А., Мазуренко Л. Л., Соловьев В. А., Блинова В. Н., Иванов М. К. Происхождение карбонатов в районах современной подводной разгрузки флюидов по данным изотопной геохимии (Черное и Охотское моря, Кадисский залив) // Региональная геология и металлогения. **2006**. № 28. С. 158—173.

Соловьев В. А., Гинсбург Г. Д., Теленев Е. В., Михалюк Ю. Н. Криогеотермия и гидраты природного газа в недрах Северного Ледовитого океана. Л.: Севморгеология, **1987**. 150 с.

References

Alperin M. J., Reeburgh W. S., Whiticar M. J. Carbon and hydrogen isotope fractionation from anaerobic methane oxidation. *Global Biogeochemical Cycles*. **1988**. Vol. 2. P. 279—288.

Barker J. F., Fritz P. Carbon isotope fractionation during microbial methane oxidation. *Nature*. **1981**. Vol. 293. P. 289—291.

Bischoff J. L., Fitzpatrick J. A., Rosenbauer R. J. The solubility and stabilization of ikaite ($\text{CaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) from 0 to 25 °C; environmental and paleoclimatic implications for thinolite tufa. *J. Geol.* **1993**. Vol. 101. P. 21—33.

Blair N. E., Aller R. C. Anaerobic methane oxidation on the Amazon shelf. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **1995**. Vol. 59. P. 3707—3715.

Boetius A., Ravensschlag K., Schubert C., Rickert D. A., Widdel F., Gieseke A., Amann R., Jørgensen B. B., Witte U., Pfannkuche O. Marine microbial consortium apparently mediating anaerobic oxidation of methane. *Nature*. **2000**. Vol. 407. P. 623—626.

Bottinga Y. Calculated fractionation factors for carbon and hydrogen isotope exchange in the system calcite-carbon dioxide-graphite—methane—hydrogen—water vapor. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **1969**. Vol. 33. P. 49—64.

Bottinga Y. Calculation of fractionation factors for carbon and oxygen isotopic exchange in the system calcite—carbon dioxide—water. *J. Phys. Chem.* **1968**. Vol. 72. P. 800—808.

Burton E.A. Controls on marine carbonate cement mineralogy: review and reassessment. *Chem. Geol.* **1993**. Vol. 105. P. 163—179.

Council T. C., Bennet P. C. Geochemistry of ikaite formation at Mono Lake, California: Implications for the origin of tufa mounds. *Geology*. **1993**. Vol. 21. P. 971—974.

Cramer B., Franke D. Indication for an active petroleum system in the Laptev Sea, NE Siberia. *J. Petrol. Geol.* **2005**. Vol. 28. P. 369—384.

Derkachev A. N., Obzhirov A. I., Borman G., Graynert Y., Zyuss E. Authigenic mineral formation at sites of manifestation of cold gas-fluid emanations at the bottom of the Okhotsk Sea. *Conditions of the generation of bottom sediments and related mineral deposits within marginal seas*. Vladivostok: Dalnauka, **2002**. P. 47—60 (in Russian).

Dieckmann G. S., Nehrke G., Papadimitriou S., Gottlicher J., Steininger R., Kennedy H., Wolf-Gladrow D., Thomas D. N. Calcium carbonate as ikaite crystals in Antarctic sea ice. *Geophys. Res. Lett.* **2008**. Vol. 35. L08501.

Dieckmann G. S., Nehrke G., Uhlig C. Brief communication: Ikaite ($\text{CaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) discovered in Arctic sea ice. *The Cryosphere*. **2010**. Vol. 4. P. 227—230.

Erlenkeuser H. Stable carbon isotope ratios in the waters of the Laptev Sea. Sept. 94. *Reports Polar Res.* **1995**. Vol. 176. P. 170—177.

Galimov E.M. The causes of the global variations of carbon isotopic composition in the Biosphere. *Geochem. Int.* **1999**. Vol. 37. N 8. P. 699—713.

Galimov E. M., Kodina L. A., Stepanets O. V., Korobeinik G. S. Biogeochemistry of the Russian Arctic. Kara Sea: research results under the SIRRO Project, 1995—2003. *Geochem. Int.* **2006**. Vol. 44. N 11. P. 1053—1104.

Geptner A. R., Vetoshkina O. S., Petrova V. V. New data on the composition of stable isotopes in glendonites of the White Sea and their genesis. *Lithol. Miner. Resour.* **2014**. Vol. 49. N 6. P. 473—490.

Greinert J., Bohrmann G., Suess E. Gas hydrate-associated carbonates and methane-venting at Hydrate Ridge: Classification, distribution, and origin of authigenic lithologies. *Natural Gas Hydrates: Occurrence, Distribution and Detection*. Eds C. K. Paull, W. P. Dillon. *Geophys. Monogr. Ser.* Vol. 124. Washington : AGU, **2001**. P. 99—113.

- Greinert J., Derkachev A. Glendonites and methane-derived Mg-calcites in the Sea of Okhotsk, Eastern Siberia: implications of a venting-related ikaite/glendonite formation. *Marine Geology*. **2004**. Vol. 204. P. 129—144.
- Gusev Ye. A., Matyushev A. P., Rudoy A. S., Usov A. N. Quaternary deposits in the central part of the Kara Sea. *Oceanological research in the Arctic region*. Eds A. P. Lisitsyn, M. E. Vinogradov, E. A. Romankevich. Moscow: Nauchny Mir, **2001**. P. 533—558 (in Russian).
- Hackworth M. Mud volcanoes, gas hydrates, and carbonate formation at «warm» seeps in the northern Gulf of Mexico. *Geol. Soc. Amer., Abstr. Programs*. **2004**. Vol. 36. P. 193.
- Irwin H., Curtis C., Coleman M. Isotopic evidence for source of diagenetic carbonates formed during burial of organic-rich sediments. *Nature*. **1977**. Vol. 269. P. 209—213.
- Ito T. Ikaite from cold spring water at Shiowakka, Hokkaido. *Genko*. **1996**. Vol. 91. P. 209—219.
- Jansen J. H. F., Woensdregt C. F., Kooistra M. J., Van der Gaast S. J. Ikaite pseudomorphs in the Zaire deep-sea fan: An intermediate between calcite and porous calcite. *Geology*. **1987**. Vol. 15. P. 245—248.
- Kaplan M. E. Calcite pseudomorphs (pseudogaylusite, jarrowite, thinolite, glendonite, gennoishi) in sedimentary rocks. The origin of pseudomorphs. *Lithol. Miner. Resour.* **1979**. N 5. P. 125—141 (in Russian).
- Kim S-T., O'Neil J. R. Equilibrium and nonequilibrium oxygen isotope effects in synthetic carbonates. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **1997**. Vol. 61. P. 3461—3475.
- Koch K., Knoblauch C., Wagner D. Methanogenic community composition and anaerobic carbon turnover in submarine permafrost sediments of the Siberian Laptev Sea. *Environmental Microbiology*. **2009**. Vol. 11. P. 657—668.
- Kodina L. A., Tokarev V. G., Vlasova L. N., Korobeinik G. S. Contribution of biogenic methane to ikaite formation in the Kara Sea: Evidence from the stable carbon isotope geochemistry. *Siberian river run-off in the Kara Sea*. Eds. R. Stein, K. Fahl, D. K. Fuetterer, E. M. Galimov. **2003**. Proc. Marine Science. Vol. 6. Amsterdam: Elsevier, **2003**. P. 349—374.
- Kodina L. A., Tokarev V. G., Vlasova L. N., Pribylova T. N. Carbonate minerals ikaite and glendonite and carbonate nodules in Holocene Kara Sea sediments: Geochemical and isotopic evidences. *Rep. Pol. Mar. Res.* **2001**. Vol. 393. P. 189—196.
- Krylov A., Khlystov O., Zemskaya T., Minami H., Hachikubo A., Kida M., Shoji H., Naudts L., Poort J., Pogodaeva T. P. First discovery and formation process of authigenic siderite from gas hydrate-bearing mud volcanoes in fresh water: Lake Baikal, Eastern Siberia. *Geophys. Res. Lett.* **2008**. Vol. 35. L05405.
- Krylov A. A., Khlystov O. M., Zemskaya T. I., Minami H., Hachikubo A., Shoji H., Kida M., Pogodaeva T. P., Naudts L., Poort J. Crystallization of authigenic carbonates in mud volcanoes at Lake Baikal. *Geochem. Int.* **2008**. Vol. 46. N 10. P. 985—995.
- Lein A. Yu. Authigenic carbonate formation in the Ocean. *Lithol. Miner. Resour.* **2004**. Vol. 39. N 1. P. 1—30.
- Lein A. Yu., Ivanov M. V. Biogeochemical Cycle of Methane in the Ocean. Moscow: Nauka, **2009**. 576 p. (in Russian).
- Lennie A. R., Tang C. C., Thompson S. P. The structure and thermal expansion behaviour of ikaite, $\text{CaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, from $T = 114$ to $T = 293$ K. *Mineral. Mag.* **2004**. Vol. 68. P. 135—146.
- Logvina E. A., Krylov A. A., Matveeva T. V., Ivanov M. K., Stadnitskaia A. N., Blinova V. N. Formation features of carbonate shows in the northeast Atlantic Ocean (Strait of Gibraltar). *Region. Geol. Metallogeology*. **2010**. N 41. P.17—25 (in Russian).
- Logvina E. A., Matveeva T. V. Comparative isotopic composition study of authigenic carbonates from several regions of the World Ocean. *Vestnik St. Petersburg University. Ser. 7*. **2009**. N 1. P.48—52 (in Russian).
- Marland G. Stability of calcium carbonate hexahydrate (ikaite). *Geochim. Cosmochim. Acta*. **1975**. Vol. 39. P. 83—91.
- Matsumoto R. Isotopically heavy oxygen-containing siderite derived from the decomposition of methane hydrate. *Geology*. **1989**. Vol. 17. P. 707—710.
- Mueller-Lupp T. Short- and long-term environmental changes in the Laptev Sea (Siberian Arctic) during the Holocene. *Rep. Pol. Mar. Res.* **2002**. Vol. 424. 89 p.
- Omelson Ch., Pollard W. H., Marion G. M. Seasonal formation of ikaite ($\text{CaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) in saline spring discharge at Expedition Fiord, Canadian High Arctic: Assessing conditional constraints for natural crystal growth. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **2001**. Vol. 51. P. 2915—2929.
- Pauly H. «Ikaite», a new mineral from Greenland. *Arctic*. **1963**. Vol. 16. P. 263—264.
- Prasolov E. M., Lokhov K. I., Logvina E. A., Mazurenko L. L., Soloviev V. A., Blinova V. N., Ivanov M. K. Origin of carbonates in the areas of modern submarine fluid discharge according to isotope

geochemistry (Black and Okhotsk Sea, Gulf of Cadiz). *Region. Geol. Metalloogeny*. **2006**. N 28. P. 158—173 (in Russian).

Rickaby R. E. M., Shaw S., Bennett G., Kennedy H., Zabel M., Lennie A. Potential of ikaite to record the evolution of oceanic $\delta^{18}\text{O}$. *Geology*. **2006**. Vol. 34. P. 497—500.

Schubert C. J., Nurnberg D., Scheele N., Pauer F., Kriewis M. ^{13}C isotope depletion in ikaite crystal: evidence for methane release from the Siberian shelves? *Geo-Marine Letters*. **1997**. Vol. 17. P. 169—174.

Selleck B. W., Carr P. F., Jones B. G. A review and synthesis of glendonites (pseudomorphs after Ikaite) with new data: assessing applicability as recorders of ancient coldwater conditions. *J. Sediment. Res.* **2007**. Vol. 77. P. 980—991.

Shearman D. J., McGugan A., Stein C., Smith A. J. Ikaite, $\text{CaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, precursor of the thinolites in the Quaternary tufas and tufa mounds of the Lahontan and Mono Lake basins, western United States. *GSA Bulletin*. **1989**. Vol. 101. P. 913—917.

Soloviev V. A., Ginsburg G. D., Telepnev E. V., Michalyuk Yu. N. Criothermy and hydrates of the nature gas within North Polar Ocean. Leningrad: Sevmorgeologiya, **1987**. 150 p. (in Russian).

Stein C. L., Smith A. J. Authigenic carbonate nodules in the Nankai Trough, Site 583. *Initial Reports of the DSDP*. Vol. 87. Washington, **1985**. P. 659—668.

Stein R., Fahl K. The Laptev Sea: distribution, sources, variability and burial of organic carbon. *The organic carbon cycle in the Arctic Ocean*. Eds R. Stein, R. W. Macdonald. Springer, **2004**. P. 213—237.

Suess E., Balzer W., Hesse K.-F., Mueller P. J., Ungerer C. A., Wefer G. Calcium carbonate hexahydrate from organic-rich sediments of Antarctic Shelf: Precursors of glendonites. *Science*. **1982**. Vol. 216. P. 1128—1131.

Whiticar M. J. Carbon and hydrogen isotope systematics of bacterial formation and oxidation of methane. *Chem. Geol.* **1999**. Vol. 161. P. 291—314.

Whiticar M. J., Suess E. The cold carbonate connection between Mono Lake, California and the Bransfield Strait, Antarctica. *Aquatic Geochem.* **1998**. Vol. 4. P. 429—454.

Поступила в редакцию
19 февраля 2015 г.

УДК 549(234.853)

ЗРМО, № 4, 2015
Zapiski RMO, N 4, 2015

© Н. К. НИКАНДРОВА, * Е. П. ЩЕРБАКОВА, * П. М. ВАЛИЗЕР, **
А. С. НИКАНДРОВ, ** д. чл. С. Н. НИКАНДРОВ **

МЁССБАУЭРИТ И ТРЕБЁРДЕНИТ ИЗ ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ ОЗЕРА БОЛЬШОЙ ТАТКУЛЬ (ИЛЬМЕНСКИЕ ГОРЫ, ЮЖНЫЙ УРАЛ)

* Институт минералогии УрО РАН,
456317, Миасс Челябинской области, Ильменский заповедник;
e-mail: nikandrova@ilmeny.ac.ru

** Ильменский государственный заповедник УрО РАН;
e-mail: valizer@ilmeny.ac.ru

В озерных мергелях, слагающих нижние горизонты донных отложений пресноводного озера Большой Таткуль (Ильменские горы, Южный Урал), впервые для территории России установлены минералы группы фужерита: мёссбауэрит $\text{Fe}_6^{3+}\text{O}_4(\text{OH})_8(\text{CO}_3) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и требёрденит $\text{Fe}_2^{2+}\text{Fe}_4^{3+}\text{O}_2(\text{OH})_{10}(\text{CO}_3) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Минералы группы фужерита определяются по характеристическим линиям на дифрактограммах, а конкретный минеральный вид определяется по параметрам мёссбауэровских спектров.

Ключевые слова: мёссбауэрит, требёрденит, минералы группы фужерита, донные отложения, озерные мергели, мёссбауэровская спектроскопия, рентгеновская дифрактометрия, озеро Большой Таткуль, Южный Урал.