

doi: 10.24412/2687-1092-2023-10-181-191



ИКАИТ В ОТЛОЖЕНИЯХ КАРСКОГО МОРЯ: НАХОДКИ В РЕЙСЕ НИС «ФРИТЬОФ НАНСЕН»

✉ Логвина Е.А.¹, Крылов А.А.^{1,2}, Гусев Е.А.¹, Зыков Е.А.¹, Урванцев Д.М.¹, Семенов П.Б.¹, Яржембовский Я.Д.¹, Малышев С.А.¹

¹ФГБУ «ВНИИОкеангеология», Санкт-Петербург, Россия
²Институт Наук о Земле, СПбГУ, г. Санкт-Петербург, Россия
✉ E.Logvina@vniio.ru

В работе представлены результаты исследований образцов икаита, отобранных в отложениях дельты реки Енисей в Карском море. На основании данных изотопного состава кислорода определены источники воды и температура его формирования, проведен статистический анализ значений $\delta^{18}\text{O}$ икаита из различных районов и геохимических обстановок.

Ключевые слова: икаит, изотопы кислорода, Карское море, ранний диагенез

Уникальность икаита - аутигенного карбоната кальция, связанного с шестью атомами воды ($\text{CaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), заключается в условиях его существования. При температуре более 4°C и атмосферном давлении он разлагается на кальцит и воду. Природный икаит все чаще встречается в самых разнообразных геохимических обстановках по всему миру [Schultz et al., 2022 и ссылки в ней]. Химические параметры воды из которой формируется икаит различаются, но в целом, характеризуются высокой щелочностью в сочетании с химическими ингибиторами термодинамически более стабильных полиморфных модификаций безводного карбоната, кальцита, арагонита и/или ватерита [Vickers et al., 2022]. В морских условиях икаит растет в придонном слое богатых органическим углеродом отложениях [Lurio, Frakes, 1999 и ссылки в ней].

Экспериментальные исследования показали, что на стабильность икаита влияют как отдельные факторы - отношение Mg/Ca, концентрации фосфатов или сульфатов, соленость или pH, так и их сочетание [Larsen, 1994; Whiticar and Suess, 1998; Rickaby et al., 2006; Hu et al., 2014; Purgstaller et al., 2017; Stockmann et al., 2018; Swainson and Hammond, 2001].

В субаквальных обстановках икаит формируется при температурах от $-1,9$ до 7°C , однако в лабораторных условиях удалось вырастить и стабилизировали икаит при температурах 15°C [Stockmann et al., 2018] и даже 35°C [Tollefsen et al., 2020].

Такие особенности делают природный минерал своеобразным маркером низких температур. По этой причине в последнее время икаит и его псевдоморфозы активно используются при палеоклиматических реконструкциях [Schultz et al., 2022; Rogov et al., 2021; 2023]. Но икаит может быть использован и в более широком спектре задач в соответствии с методом актуализма. Таким образом, изучение процессов, связанных с формированием икаита представляется весьма актуальным.

Распределение карбоната кальция в донных отложениях Арктических морей неравномерно. Н.А. Беловым и Н.Н. Лапиной [Белов, Лапина, 1958] были выделены две основные области осадкообразования в пределах СЛО. Это западная область, где содержание карбоната кальция колеблется от 0,63 до 2,29% и по классификации Н.М. Страхова [Страхов и др., 1954] она считается бескарбонатной. И восточная область с варьирующими концентрациями карбоната кальция от 2,35 до 12,62% - карбонатная. Границей между этими областями является хребет Ломоносова. Распределение карбоната кальция в верхнем слое донных отложений СЛО тесно связано с водными массами различного происхождения. Глубинные воды западной части бассейна холоднее, чем придонные воды восточной части бассейна. Как известно, с понижением температуры

воды увеличивается растворимость CaCO_3 . Этому также способствует и скапливающаяся в придонных горизонтах вод углекислота. В восточной части бассейна растворение карбоната кальция происходит в меньшей степени, поскольку температура придонных вод несколько выше. Тем не менее, находок не только икаита, но и безводных аутигенных карбонатов в отложениях Арктики с каждым годом все больше. Последние, как правило, тем или иным образом связаны с разгрузкой углеводородных газов, в первую очередь метана. Тем интереснее их изучение не только с точки зрения происходящих климатических изменений, но и с точки зрения аномальных, нетипичных для Арктического диагенеза условий.

Икаиты обнаружены в большинстве акваторий Арктического региона: во фьорде Икка на юго-западе Гренландии [Tollefsen et al., 2019; Stockmann et al., 2022 и ссылки в них] в прибрежье Аляски [Shearman et al., 1989], в Канадском Арктическом архипелаге у о. Аксель-Хейберг [Omelson et al., 2001], в море Лаптевых [Schubert et al., 1997; Крылов и др., 2015; Logvina et al., 2018], в Чукотском море [Крылов и др., 2015; Крылов и др., 2023], в Охотском море [Greinert, Derkachev, 2004]. Акватория Карского моря является одной из наиболее благоприятных для формирования икаитов, что подтверждается их многочисленными находками [Леин и др., 1994; Гусев и др., 2001; Kodina et al., 2003; Галимов и др., 2006].

В августе 2015 года в ходе экспедиционных исследований в составе Северной партии ПМГРЭ на борту НИС «Фридьоф Нансен» (ПИНРО) грунтовым пробоотбором в отложениях нескольких станций был обнаружен икаит различной морфологии (рис. 1).

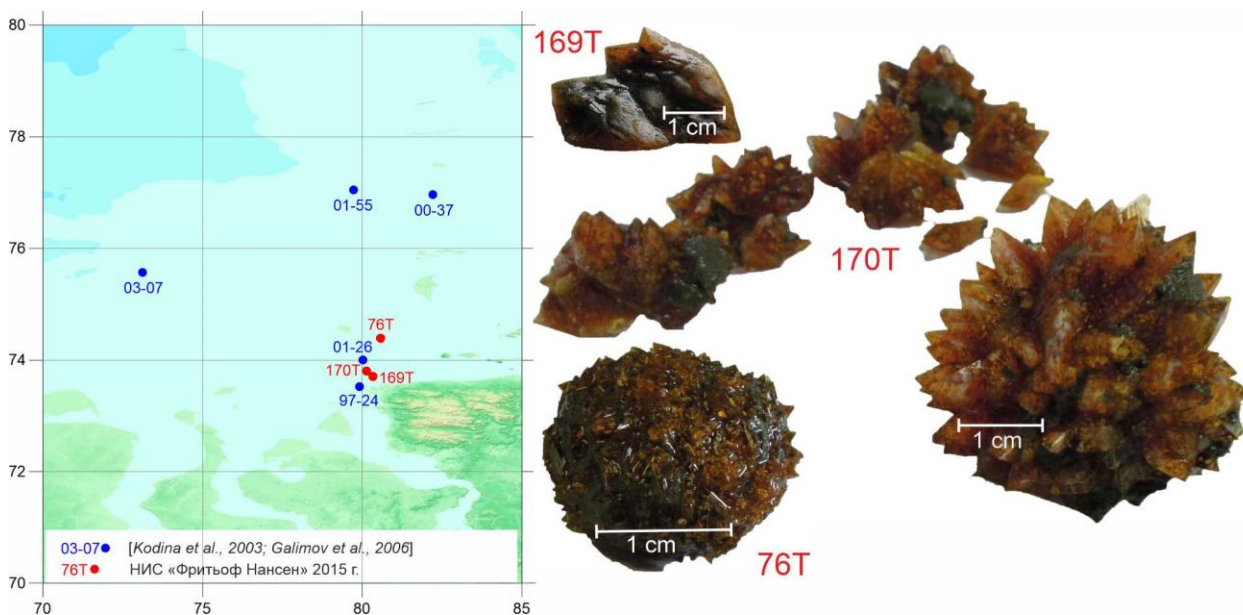


Рис. 1 Места обнаружения икаитов в осадках Карского моря (выделены красным цветом).

Исследованные станции грунтового пробоотбора 76Т, 169Т, 170Т (рис. 1) расположены в дельтовой части р. Енисей у северной границы зоны смешения речных и морских вод. По результатам исследований, проведенных в 49-ом рейсе НИС «Дмитрий Менделеев» в этом районе преобладают пелитово-алевритовые и песчано-алевритовые осадки с хорошо окатанной галькой. На ст. 4402, расположенной рядом с изучаемыми станциями, по описанию М.А. Левитана, был вскрыт разрез черных аллохтонных речных песков и алевритов, отложенных в прибрежно-морских условиях, ниже которых (интервал 30-50 см) залегают серые алевритовые отложения с сильным запахом сероводорода и новообразованиями кристаллокарбонатов («карбогидратов» по описанию М.А. Левитана) – икаитов [Леин и др., 1994]. Морские отложения представлены переслаивающимися песками и алевритами, биотурбированными на всю вскрытую мощность. На поверхности

этих отложений встречены Fe-Mn конкреции, диаметром до 14 см и фрагменты раковин *Bivalvia*. В районе ст. 4402 наблюдалось наибольшее скопление и видовое разнообразие этих раковин.

Скорость осадконакопления в пределах енисейского мелководья по данным разных авторов колеблется от 3-10 до 30-100 см в 1000 лет [Романкевич и др., 1982]. Возраст вскрытых осадков голоценовый.

Одним из этапов комплексных исследований образцов аутигенных гексагидрата карбоната, с целью выявления особенностей их формирования в условиях раннего диагенеза, было изучение изотопного состава кислорода. Численное моделирование проведено с использованием статистических методов.

Изотопный состав $\delta^{18}\text{O}$ икаита и осадков определялся с помощью масс-спектрометра Finnigan Delta plus XP. В качестве стандарта использовался известняк NBS-19. Изотопные данные выражены в ‰ и приведены в шкале VPDB и VSMOW. Измеренные значения $\delta^{18}\text{O}_{\text{икаита}}$ составили -1,3...-0,5 ‰ (ст. 169Т), 1,84‰ (ст. 170Т) и 1,45‰ (ст. 76Т) VPDB.

Полученные значения были проанализированы с уже известными ранее данными измерений $\delta^{18}\text{O}$ икаитов. В представленную выборку из 120 значений вошли собственные данные и материалы публикаций (рис. 2). География обнаружения икаитов в современных обстановках осадконакопления обширна. Анализ данных проведен статистическими методами. Минимальные и максимальные значения $\delta^{18}\text{O}$ зафиксированы на о. Маниту (США) -22,6 и 6,6‰ соответственно [Last et al, 2013]. Стандартное отклонение составило 6,2.

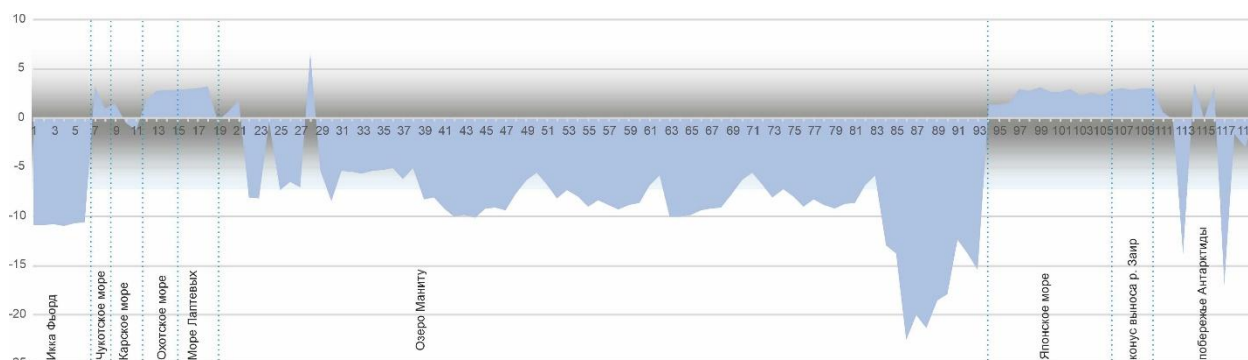


Рис. 2 Изотопный состав кислорода икаитов из отложений различных обстановок. Составлено по данным авторов с добавлением из [Stein, Smith, 1985; Schubert et al., 1997; Zabel, Schultz, 2001; Greinert, Derkachev, 2004; Dahl, Burchardt, 2006; Dahl, Burchardt, 2006; Last et al, 2010; 2013; Lu et al, 2012; Krylov et al, 2015; Shakirov et al., 2020; Vickers et al., 2022].

На диаграмме (рис. 2), видно, что основной массив данных лежащий в отрицательной области относится к районам Икка фьорда, о. Маниту и несколько значений относятся к побережью Антарктики. Положительные значения фиксируются преимущественно в шельфовых обстановках акваторий СЛО, Дальневосточных морей и конуса выноса р. Заир. Большинство рассматриваемых находок икаита приурочены к дельтам рек. В осадках Дальневосточных морей икаит приурочен к очагам разгрузки углеводородных флюидов, где как известно кроме метана разгружается вода [Mazurenko et al., 2009]. Очевидно, что помимо высоких концентраций органического углерода, неотъемлемой частью процесса формирования икаита в этих районах является метеорная вода.

Так как изотопный состав кислорода икаита зависит от двух основных факторов - значений $\delta^{18}\text{O}$ вод и температуры, нами были рассчитаны их теоретические величины.

Карское море, одно из холодноводных морей России, в течение года почти сплошь покрыто льдом и прогревается слабо. Круглогодичная температура основной толщи

водных масс - 1,5°C, в подледном слое близка к температуре замерзания -1,7°C. Но летом в устьях рек температура поверхностных вод может подниматься до положительных. Верхний слой вод сильно распреснен речным стоком и таянием льдов. Вблизи устья Енисея соленость составляет 10- 12‰ [Гидрометеорологические..., 1980].

Мы не располагаем измеренными значениями придонных вод и осадка в точках пробоотбора. Поэтому для вычисления величин $\delta^{18}\text{O}$ поровой воды мы использовали данные модели Повторного анализа физики Мирового океана (англ. Global Ocean Physics Reanalysis, E.U. Copernicus Marine Service Information), позволяющей определить придонную температуру в заданных координатах (ст. 169Т и ст. 170Т (рис. 3а); ст. 76 Т (рис. 3б)) на основании наблюдений с 1993 по 2021 годы.

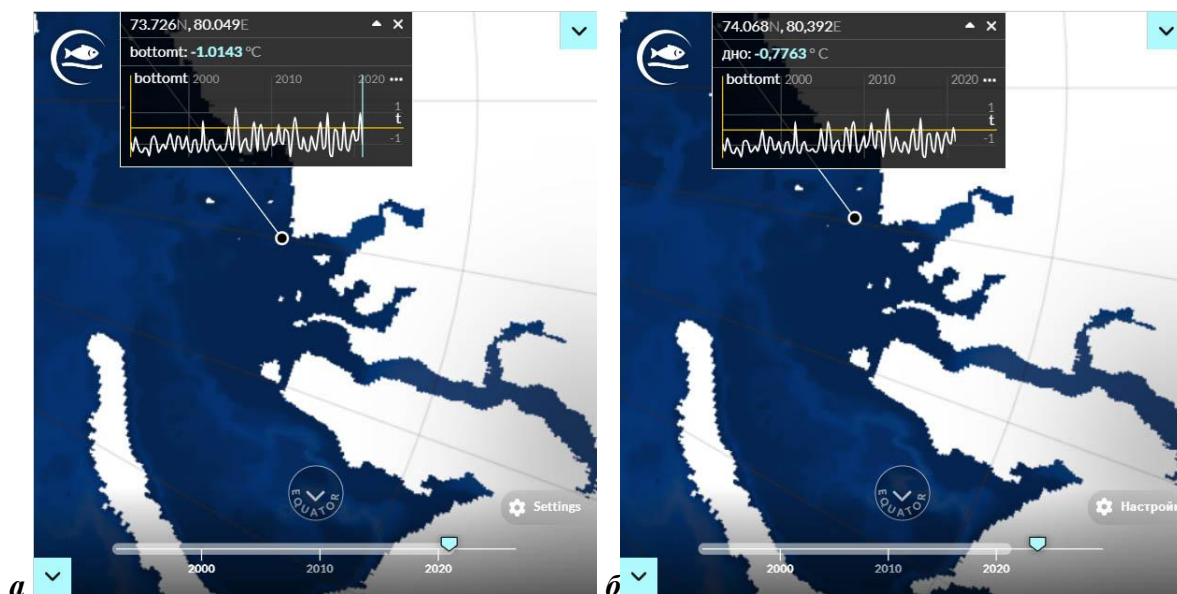


Рис. 3. Визуализация модели Повторного анализа физики Мирового океана по GLORYS12V1. В координатах станций грунтового пробоотбора (а) ст. 169Т и ст. 170Т (б); ст. 76 Т. Данные получены с помощью сервиса E.U. Copernicus Marine [https://doi.org/10.48670/moi-00021].

В электронном режимно-справочном пособии (ЭРСП) по гидрометеорологическому режиму Карского моря содержатся сведения о климатических характеристиках морской среды Карского моря в период с 1977 - 2013 г [meteo.ru]. Наиболее глубокий горизонт, на котором проводились измерения в интересующем нас районе 30 см. Сезонная температурная изменчивость составляет - 0,97...- 0,39°C. Таким образом расчет теоретических величин $\delta^{18}\text{O}$ поровой воды проводился в широком диапазоне температур от - 1,7° до - 0,39°C.

Теоретические значения $\delta^{18}\text{O}$ поровой воды были рассчитаны по формуле (1) [Kim, O'Neil, 1997]:

$$10^3 \ln_{\text{CaCO}_3-\text{H}_2\text{O}} = 18.03(10^3 T^{-1}) - 32.42 \quad (1),$$

где α – коэффициент изотопного фракционирования кислорода, T – температура в К.

Полученные величины в целом близки и варьируют в пределах - 5,7...- 2,6 и - 5,2...- 2,1‰ VSMOW соответственно. Экспериментально доказано что коэффициент разделения $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ при формировании икаита, так же, как и при формировании льда, составляет 1,0029 ($\pm 0,0002$) [Rickaby et al., 2006], то есть утяжелиться на 2,9‰ ($\pm 0,2\%$). В этом случае искомые значения $\delta^{18}\text{O}$ поровых вод составят - 2,8...0‰ и - 2,3...0,8‰ VSMOW соответственно.

Для верификации полученных данных двумя способами были рассчитаны палеотемпературы.

В районе исследований, глубины воды не превышаю 50 м изобаты, здесь влияние речного стока весьма значительно. Только на глубинах более 100 м наблюдается минимальное содержание пресных вод, менее 5 % [Дубинина и др., 2017]. В расчетах будем это учитывать. Исследования опресненных морских вод проводились в 66-ом рейсе НИС «Академик Мстислав Келдыш» вдоль меридионального разреза от эстуария Енисея в центр Карского моря. Измеренные значения изотопного состава кислорода, в зависимости от солености воды (от 0 до 35‰), изменялись в пределах от -21 до 0 ‰ SMOW [Коссова и др., 2023].

Вычисления проведены по формуле (1) и усовершенствованному из [O'Neil et al., 1969] выражению [Hays and Grossman, 1991]:

$$T(^{\circ}\text{C}) = 15.7 - 4.36 \left(\delta^{18}\text{O}_{\text{CaCO}_3} - \delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}} \right) + \left(\delta^{18}\text{O}_{\text{CaCO}_3} - \delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}} \right)^2 \quad (2).$$

Интерполяция рассчитанных температурных данных показала, что при формировании икаита кислород очевидно поступал из различных источников воды. Так при смешении компонентов вод с крайними значениями $\delta^{18}\text{O}$, средняя температура формирования икаита варьирует в допустимых пределах $-6,6^{\circ}\dots-1,0^{\circ}\text{C}$. Наиболее близкими по изотопному составу могли быть воды, значения $\delta^{18}\text{O}$ которых, находятся в пределах от $-5,8\dots-5,0$ ‰ SMOW для образцов икаита ст. 169Т и $-3,1\dots-2,7$ ‰ SMOW для образцов ст. 170Т и 76 Т соответственно. В этом случае минимальные палеотемпературы формирования икаитов должны быть следующими: для образцов икаита ст. 169Т « $-1,5^{\circ}\text{C}$ », для ст. 170Т « $-1,7^{\circ}\text{C}$ » и для ст. 76 Т « $-1,7^{\circ}\text{C}$ ».

В целом анализируя полученные значения, очевидна сходимостъ полученных расчетных и теоретических данных. Можно заключить, что формирование икаита происходило при температурах характерных для современной акватории Карского моря и близких к замерзанию около $-1,7^{\circ}\text{C}$. Источником кислорода воды при формировании икаита являлась смесь воды Карского моря и пресной воды Енисея.

Следует отметить что реальные величины $\delta^{18}\text{O}$ опресненных вод в дельте Енисея совпадают с рассчитанными до введения поправки за фракционирование при формировании икаита (или льда) в $2,9$ ‰ ($\pm 0,2$ ‰). Возможной причиной этого может быть влияние третьего водного компонента, с отличным изотопным составом кислорода.

Решить эту проблему планируется посредством численного моделирования источников кислорода используя модифицированную нами для икаита модель трехкомпонентного смешения. В основе метода лежат данные изотопного состава кислорода/водорода и солености воды. Недостающими компонентами при ее реализации являются геохимические и изотопные данные воды икаита. Этими данными на сегодняшний день мы не располагаем. В планах восполнение объема недостающих данных, проведение моделирования и решение выявленной проблемы.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, грант № 23-27-00457.

ЛИТЕРАТУРА

Белов Н.А., Лапина Н.Н. Донные отложения центральной части Северного Ледовитого океана // Сборник статей по геологии Арктики. Вып. 9. Труды НИИГА. Том 85. 1958. С. 90-116.

Гидрометеорологические условия шельфовой зоны морей СССР. Том 7. Карское море. Ленинград.: Гидрометеиздат. 1980. С. 6-90.

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

Дубинина Е.О., Коссова С.А., Мирошников А.Ю., Фяйзуллина Р.В. Изотопные (δD , $\delta^{18}O$) параметры и источники опресненных вод Карского моря // *Океанология*. 2017. Т. 57. № 1. С. 38-48. doi:10.7868/S003015741701004X

Коссова С.А., Дубинина Е.О., Чиждова Ю.Н. Оценка изотопных параметров (δD , $\delta^{18}O$) речного стока в условиях многокомпонентного опреснения на примере рек Обь и Енисей // *Геология морей и океанов: Материалы XXV Международной научной конференции (Школы) по морской геологии*. Т. I. М.: ИО РАН. 2023. С.88-90.

Крылов А.А., Логвина Е.А., Зыков Е.А., Урванцев Д.М., Семенов П.Б., Малышев С.А., Гусев Е.А. Механизмы формирования икаита в донных отложениях Арктического шельфа // *Геология морей и океанов: Материалы XXV Международной научной конференции (Школы) по морской геологии*. Т. I. – М.: ИО РАН. 2023. С. 92-95.

Крылов А.А., Логвина Е.А., Матвеева Т.В., Прасолов Э.М., Сапега В.Ф., Демидова А.Л., Парамонова М.С., Чудакова Д.В. Икаит ($CaCO_3 \cdot 6H_2O$) в донных отложениях моря Лаптевых и роль анаэробного окисления метана в процессе его формирования // *Записки русского минералогического общества*. 2015. №4. С. 61-75.

Леин А.Ю., Миллер Ю.М., Намсараев Б.Б., Павлова Г.А., Пименов Н.В., Русанов И.И., Саввичев А.С., Иванов М.В. Биогеохимические процессы цикла серы на ранних стадиях диагенеза осадков на профиле река Енисей – Карское море // *Океанология*. 1994. Т. 34. № 5. С. 681-692.

Романкевич Е.А., Данюшевская А.И., Беляева А.Н. и др. Биогеохимия органического вещества Арктических морей. М.: Наука. 1982. С. 61-79.

Страхов Н.М., Бродская Н.Г., Князев Л.М., Разживина Л.Н., Ратеев М.А., Сапожников Д.Г., Шишова Е.Е. Образование осадков в современных водоемах. Изд. АН СССР. 1954. 792 с.

Шакиров Р.Б., Сорочинская А.В., Якук А.В., Аксентов К.И., Карабцов А.А., Вовна В.И., Осмушко И.С., Короченцев В.В. Икаит в зоне метановой аномалии на континентальном склоне Японского моря // *Вестник КРАУНЦ. Серия: Науки о Земле*. 2020. № 2 (46). С. 72–84. doi: 10.31431/1816-5524-2020-2-46-72-84

Dahl K., Buchardt B. Monohydrocalcite in the Arctic Ikka Fjord, SW Greenland: First Reported Marine Occurrence // *Journal of Sedimentary Research*. 2006. Vol. 76. Is. 3. P.460–471. doi: 10.2110/jsr.2006.035

Galimov E.M., Kodina L.A. Biogeochemistry of the Russian Arctic. Kara Sea: Research Results under the SIRRO Project, 1995–2003 // *Geochemistry International*. 2006. Vol. 44. P. 1053–1104. doi: 10.1134/S0016702906110012

Global Ocean Physics Reanalysis. E.U. Copernicus Marine Service Information (CMEMS). Marine Data Store (MDS). doi: 10.48670/moi-00021 (Дата обращения 16-11-2023)

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. 204(1), P. 129-144. doi: 10.1016/S0025-3227(03)00354-2

Hays P.D., Grossman E.L. Oxygen isotopes in meteoric calcite cements as indicators of continental paleoclimate // *Geology*. 1991. Vol. 19. P. 441–444. doi:10.1130/0091-7613(1991)019<0441:OIMCC>2.3.CO;2

Hu Y.-B., Wolf-Gladrow D.A., Dieckmann G.S., Volker C., Nehrke G. A laboratory study of ikaite ($CaCO_3 \cdot 6H_2O$) precipitation as a function of pH, salinity, temperature and phosphate concentration // *Marine Chemistry*. 2014. Vol. 162. P. 10–18. doi:10.1016/j.marchem.2014.02.003

Kim S.T., O'Neil J.R. Equilibrium and nonequilibrium oxygen isotope effects in synthetic carbonates // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1997. Vol. 61. Is. 16. P. 3461–3475. doi:10.1016/S0016-7037(97)00169-5

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. doi: 10.1594/PANGAEA.804557

Larsen D. Origin and paleoenvironmental significance of calcite pseudomorphs after ikaite in the Oligocene Creede Formation, Colorado // Journal of Sedimentary Research. 1994. Vol. 64. Is. 3A. P. 593–603. doi: 10.1306/D4267E1A-2B26-11D7-8648000102C1865D

Last F.M., Last W.M., Halden N.M. Carbonate microbialites and hardgrounds from Manito Lake, an alkaline, hypersaline lake in the northern Great Plains of Canada // Sediment Geol. 2010. Vol. 225. P. 34–49. doi: 10.1016/j.sedgeo.2010.01.006

Last F.M., Last W.M., Fayek M., Halden N.M. Occurrence and significance of a cold-water carbonate pseudomorphin microbialites from a saline lake // J. Paleolimnol. 2013. Vol. 50. P. 505–517. doi: 10.1007/s10933-013-9742-6

Logvina E., Krylov A., Taldenkova E., Blinova V., Sapega V., Novikhin A., Kassens H., Bauch H.A. Mechanisms of Late Pleistocene authigenic Fe–Mn-carbonate formation at the Laptev Sea continental slope (Siberian Arctic) // Arktos. 2018. Vol. 4. doi: 10.1007/s41063-018-0036-0

Lu Z., Rickaby R. E., Kennedy H., Kennedy P., Pancost R.D., Shaw S., Lennie A., Wellner J., Anderson J.B. An ikaite record of late Holocene climate at the Antarctic Peninsula // EPSL. 2012. Vol. 325. P. 108–115. doi: 10.1016/j.epsl.2012.01.036

Lurio J.De., Lawrence A.F. Glendonites as a paleoenvironmental tool: implications for early Cretaceous high latitude climates in Australia // Geochimica et Cosmochimica Acta. 1999. Vol. 63. P. 1039-1048. doi: 10.1016/S0016-7037(99)00019-8

Mazurenko L.L., Matveeva T.V., Prasolov E.M., Shoji H., Obzhirov A.I., Jin Y.K., Poort J., Logvina E.A., Minami H., Sakagami H., Hachikubo A., Salomatin A.S., Salyuk A.N., Prilepsky E.B. & CHAOS 2003 Scientific Team Gas hydrate-forming fluids on the NE Sakhalin slope, Sea of Okhotsk // In: D. Long, M.A. Lovell, J.G. Rees & C.A. Rochelle (eds) Sediment-Hosted Gas Hydrates. New Insights on Natural and Synthetic Systems / The Geological Society, London, Special Publication, 2009. 319. P. 51-72. doi: 10.1144/SP319.5

Meteo.ru Воронцов А.А., Баталкина С.А., Нефедова Г.И. Коллектив Лаборатории баз морских данных Центра океанографических данных ФГБУ "ВНИИГМИ-МЦД" Дата обращения 15.11.2023

O'Neil J.R., Clayton R.N., Mayeda T.K. Oxygen isotope fractionation in divalent metal carbonates // J. Chemical Physics. 1969. Vol. 51. P. 5547–5558. doi: 10.1063/1.1671982

Omelon C.R., Pollard W.H., Marion G.M. Seasonal formation of ikaite (CaCO₃·6H₂O) in saline spring discharge at Expedition Fiord, Canadian High Arctic: Assessing conditional constraints for natural crystal growth // Geochim. Cosmochim. Acta. 2001. Vol. 65. P. 1429–1437. doi: 10.1016/S0016-7037(00)00620-7

Purgstaller B., Dietzel M., Baldermann A., Mavromatis V. Control of temperature and aqueous Mg²⁺/Ca²⁺ ratio on the (trans-) formation of ikaite // Geochim. Cosmochim. Acta. 2017. Vol. 217. P. 128–143. doi: 10.1016/j.gca.2017.08.016

Rickaby R., Shaw S., Bennitt G., Kennedy H., Zabel M., Lennie A. Potential of ikaite to record the evolution of oceanic δ¹⁸O // Geology. 2006. Vol. 34. P. 497–500. doi: 10.1130/G22413.1

Rogov M., Ershova V., Vereshchagin O., Vasileva K., Mikhailova K., Krylov A. Database of global glendonite and ikaite records throughout the Phanerozoic // Earth Syst. Sci. Data. 2021. Vol. 13. P. 343–356. doi: 10.5194/essd-13-343-2021

Rogov M., Ershova V., Gaina C., Vereshchagin O., Vasileva K., Mikhailova K., Krylov A. Glendonites throughout the Phanerozoic // Earth-Science Reviews. 2023. Vol. 241. 104430. doi: 10.1016/j.earscirev.2023.104430

Schubert C.J., Nürnberg D., Scheele N., Pauer F., Kriews M. ¹³C isotope depletion in ikaite crystals: evidence for methane release from the Siberian shelves? // Geo-Marine Letters. 1997. Vol. 17. P. 169–174. doi: 10.1007/s003670050023

Schultz B.P., Thibault N., Huggett J.M. The minerals ikaite and its pseudomorph glendonite: Historical perspective and legacies of Douglas Shearman and Alec K. Smith // Proc. Geol. Assoc. 2022. Vol. 133. P. 176–192. doi: 10.1016/j.pgeola.2022.02.003

Schultz B.P., Huggett J., Ullmann C.V., Kassens H., Kölling M. Links between ikaite morphology, recrystallised ikaite petrography and glendonite pseudomorphs determined from polar and deep-sea ikaite // Minerals. 2023. Vol. 13. Is. 7. 841. doi: 10.3390/min13070841

Shearman D., McGugan A., Stein C., Smith A. 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. doi: 10.1130/0016-7606(1989)101<0913:ICOPOT>2.3.CO;2

Stein C.L., Smith A.J. Authigenic carbonate nodules in the Nankai Trough, Site 583 // Init. Repts. DSDP. 1986. Vol. 87. P. 659–668. doi: 10.2973/dsdp.proc.87.115.1986

Stockmann G., Tollefsen E., Skelton A., Bruchert V., Balic-Zunic T., Langhof J., Skogby H., Karlsson A. Control of a calcite inhibitor (phosphate) and temperature on ikaite precipitation in Ikka Fjord, southwest Greenland // App. Geochem. 2018. Vol. 89. P. 11–22. doi: 10.1016/j.apgeochem.2017.11.005

Stockmann G.J., Seaman P., Balic-Zunic T., Peternell M., Sturkell E., Liljebladh B., Gyllencreutz R. Mineral Changes to the Tufa Columns of Ikka Fjord, SW Greenland // Minerals. 2022. Vol. 12. Is. 11. 1430. doi: 10.3390/min12111430

Swainson I.P. and Hammond R.P. Ikaite, $\text{CaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: Cold comfort for glendonites as paleothermometers // Am. Min. 2001. Vol. 86. P. 1530–1533. doi: 10.2138/am-2001-11-1223

Tollefsen E., Stockmann G., Skelton A., Lundqvist L., Sturkell E. Secondary alteration of the Grønødal-Ika igneous complex and the genesis of ikaite, $\text{CaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, SW Greenland // Chemical Geology. 2019. Vol. 510. P. 18–30. doi: 10.1016/j.chemgeo.2019.02.009

Tollefsen E., Balic-Zunic T., Morth C.-M., Bruchert V., Lee C.C., Skelton A. Ikaite nucleation at 35°C challenges the use of glendonite as a paleotemperature indicator // Sci. Rep. 2020. Vol. 10. P. 1–10. doi: 10.1038/s41598-020-64751-5

Vickers M.L., Vickers M., Rickaby R.E.M., Wu H., Bernasconi S.M., Ullmann C.V., Bohrmann G., Spielhagen R.F., Kassens H., Schultz B.P., Alwmark C., Thibault N., Korte Ch. The ikaite to calcite transformation: Implications for palaeoclimate studies // Geochimica et Cosmochimica Acta. 2022. Vol. 334. P. 201–216. doi: 10.1016/j.gca.2022.08.001

Whiticar M.J., Suess E. The Cold Carbonate Connection Between Mono Lake, California and the Bransfield Strait. Antarctica // Aqu. Geochem. 1998. Vol. 4. P. 429–454. doi: 10.1023/A:1009696617671

Zabel M., Schulz H.D. Importance of submarine landslides for non-steady state conditions in pore water systems—lower Congo (Congo) deep-sea fan // Marine Geology. 2001. Vol. 176. P. 87–99. doi: 10.1016/S0025-3227(01)00164-5

IKAITE IN THE KARA SEA SEDIMENTS: FINDINGS ON THE R/V FRITJOF NANSEN CRUISE

Logvina E.A.¹, Krylov A.A.^{1,2}, Gusev E.A.¹, Zykov E.A.¹, Urvantsev D.M.¹, Semenov P.B.¹,
Yarzhembovsky Ya.D.¹, Malyshev S.A.¹

¹VNIOkeangeologia, St. Petersburg, Russia

²Institute of Earth Sciences, St. Petersburg State University, St. Petersburg, Russia

The paper presents the results of studies of ikaite samples collected in sediments of the Yenisei River delta in the Kara Sea. Based on the oxygen isotope composition data, water sources and the temperature of its formation were determined, and a statistical analysis of the $\delta^{18}\text{O}$ values of ikaite from various areas and geochemical settings was carried out.

Keywords: *ikaite, oxygen isotopes, Kara Sea, early diagenesis*

REFERENCES

- Belov N.A., Lapina N.N.* Bottom sediments of the central part of the Arctic Ocean // Collection of articles on the geology of the Arctic. Vol. 9. Proceedings of NIIGA. Volume 85. 1958. pp. 90-116.
- Hydrometeorological conditions of the shelf zone of the USSR seas. Volume 7. Kara Sea. Leningrad: Gidrometeoizdat. 1980. pp. 6-90.
- Gusev E.A., Matyushev A.P., Rudoy A.S., Usov A.N.* Quaternary sediments of the central part of the Kara Sea // In the book: Experience of systemic oceanological research in the Arctic (edited by A.P. Lisitsyn, M.E. Vinogradov, E.A. Romankevich). M.: Scientific world. 2001. pp. 553-558.
- Dubinina E.O., Kossova S.A., Miroshnikov A.Y., Fyaizullina R.V.* Isotope parameters (δD , $\delta^{18}O$) and sources of freshwater input to Kara sea // *Oceanology*. 2017. Vol. 57. № 1. P. 31-40. doi: 10.1134/S0001437017010040
- Kossova S.A., Dubinina E.O., Chizhova Yu.N.* Assessment of isotopic parameters (δD , $\delta^{18}O$) of river runoff under conditions of multicomponent desalination using the example of the Ob and Yenisei rivers // *Geology of the Seas and Oceans: Proceedings of the XXV International Scientific Conference (School) on Marine Geology*. T.I.M.: IO RAS. 2023. P.88-90.
- Krylov A.A., Logvina E.A., Zykov E.A., Urvantsev D.M., Semenov P.B., Malyshev S.A., Gusev E.A.* Mechanisms of ikaite formation in bottom sediments of the Arctic shelf // *Geology of seas and oceans: Proceedings of the XXV International Scientific Conference (School) on Marine Geology*. T. I. - M.: IO RAS. 2023. pp. 92-95.
- Krylov A.A., Logvina E.A., Matveeva T.V., Prasolov E.M., Sapega V.F., Demidova A.L., Paramonova M.S., Chudakova D.V.* Ikaite ($CaCO_3 \cdot 6H_2O$) in bottom sediments of the Laptev Sea and the role of anaerobic oxidation of methane in the process of its formation // *Notes of the Russian Mineralogical Society*. 2015. No. 4. pp. 61-75.
- Lein A.Yu., Miller Yu.M., Namsaraev B.B., Pavlova G.A., Pimenov N.V., Rusanov I.I., Savvichev A.S., Ivanov M.V.* Biogeochemical processes of the sulfur cycle in the early stages of sediment diagenesis on the Yenisei River – Kara Sea profile // *Oceanology*. 1994. Vol. 34. No. 5. P. 681-692.
- Romankevich E.A., Danyushevskaya A.I., Belyaeva A.N.* and others. Biogeochemistry of organic matter of the Arctic seas // M.: Nauka. 1982. pp. 61-79.
- Strakhov N.M., Brodskaya N.G., Knyazev L.M., Razzhivina L.N., Rateev M.A., Sapozhnikov D.G., Shishova E.E.* Formation of sediments in modern reservoirs. Ed. Academy of Sciences of the USSR. 1954. 792 p.
- Shakirov R.B., Sorochinskaya A.V., Yatsuk A.V., Aksentov K.I., Karabtsov A.A., Vovna V.I., Osmushko I.S., Korochentsev V.V.* Ikaite in the zone of methane anomaly on the continental slope of the Sea of Japan // *Bulletin of Kamchatka Regional Ass.* 2020. No. 2 (46). pp. 72–84. doi: 10.31431/1816-5524-2020-2-46-72-84
- Dahl K., Buchardt B.* Monohydrocalcite in the Arctic Ikka Fjord, SW Greenland: First Reported Marine Occurrence // *Journal of Sedimentary Research*. 2006. 76(3), P.460–471. doi: 10.2110/jsr.2006.035
- Galimov E.M., Kodina L.A.* Biogeochemistry of the Russian Arctic. Kara Sea: Research Results under the SIRRO Project, 1995–2003 // *Geochemistry International*. 2006. Vol. 44. P. 1053–1104. doi: 10.1134/S0016702906110012
- Global Ocean Physics Reanalysis. E.U. Copernicus Marine Service Information (CMEMS). Marine Data Store (MDS). doi: 10.48670/moi-00021 (Дата обращения 16-11-2023)
- 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. 204(1), P. 129-144. doi: 10.1016/S0025-3227(03)00354-2
- Hays P.D., Grossman E. L.* Oxygen isotopes in meteoric calcite cements as indicators of continental paleoclimate // *Geology*. 1991. Vol. 19. P. 441–444. doi:10.1130/0091-7613(1991)019<0441:OIIICC>2.3.CO;2
- Hu Y.-B., Wolf-Gladrow D. A., Dieckmann G. S., Volker C., Nehrke G.* A laboratory study of ikaite ($CaCO_3 \cdot 6H_2O$) precipitation as a function of pH, salinity, temperature and phosphate concentration // *Marine Chemistry*. 2014. Vol. 162. P. 10–18. doi:10.1016/j.marchem.2014.02.003
- Kim S.T., O'Neil J.R.* Equilibrium and nonequilibrium oxygen isotope effects in synthetic carbonates // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1997. Vol. 61. Is. 16. P. 3461–3475. doi:10.1016/S0016-7037(97)00169-5
- 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. doi: 10.1594/PANGAEA.804557

Larsen D. Origin and paleoenvironmental significance of calcite pseudomorphs after ikaite in the Oligocene Creede Formation, Colorado // Journal of Sedimentary Research. 1994. Vol. 64. Is. 3A. P. 593–603. doi: 10.1306/D4267E1A-2B26-11D7-8648000102C1865D

Last F.M., Last W.M., Halden N.M. Carbonate microbialites and hardgrounds from Manito Lake, an alkaline, hypersaline lake in the northern Great Plains of Canada // Sediment Geol. 2010. Vol. 225. P. 34–49. doi: 10.1016/j.sedgeo.2010.01.006

Last F.M., Last W.M., Fayek M., Halden N.M. Occurrence and significance of a cold-water carbonate pseudomorphin microbialites from a saline lake // J. Paleolimnol. 2013. Vol. 50. P. 505–517. doi: 10.1007/s10933-013-9742-6

Logvina E., Krylov A., Taldenkova E., Blinova V., Sapega V., Novikhin A., Kassens H., Bauch H.A. Mechanisms of Late Pleistocene authigenic Fe–Mn-carbonate formation at the Laptev Sea continental slope (Siberian Arctic) // Arktos. 2018. Vol. 4. doi: 10.1007/s41063-018-0036-0

Lu Z., Rickaby R. E., Kennedy H., Kennedy P., Pancost R. D., Shaw S., Lennie A., Wellner J., Anderson J. B. An ikaite record of late Holocene climate at the Antarctic Peninsula // EPSL. 2012. Vol. 325. P. 108–115. doi: 10.1016/j.epsl.2012.01.036

Lurio J.De, Lawrence A.F. Glendonites as a paleoenvironmental tool: implications for early Cretaceous high latitude climates in Australia // Geochimica et Cosmochimica Acta. 1999. Vol. 63. P. 1039-1048. doi: 10.1016/S0016-7037(99)00019-8

Mazurenko L.L., Matveeva T.V., Prasolov E.M., Shoji H., Obzhairov A.I., Jin Y.K., Poort J., Logvina E.A., Minami H., Sakagami H., Hachikubo A., Salomatin A.S., Salyuk A.N., Prilepsky E.B., and CHAOS 2003 Scientific Team Gas hydrate-forming fluids on the NE Sakhalin slope, Sea of Okhotsk // In: D. Long, M.A. Lovell, J.G. Rees & C.A. Rochelle (eds) Sediment-Hosted Gas Hydrates. New Insights on Natural and Synthetic Systems / The Geological Society, London, Special Publication, 2009. Vol. 319. P. 51-72. doi: 10.1144/SP319.5

Meteo.ru Воронцов А.А., Баталкина С.А., Нефедова Г.И. Коллектив Лаборатории баз морских данных Центра океанографических данных ФГБУ "ВНИИГМИ-МЦД" Дата обращения 15.11.2023

O'Neil J.R., Clayton R.N., Mayeda T.K. Oxygen isotope fractionation in divalent metal carbonates // J. Chemical Physics. 1969. Vol. 51. P. 5547–5558. doi: 10.1063/1.1671982

Omelson C.R., Pollard W.H., Marion G.M. Seasonal formation of ikaite (CaCO₃•6H₂O) in saline spring discharge at Expedition Fiord, Canadian High Arctic: Assessing conditional constraints for natural crystal growth // Geochim. Cosmochim. Acta. 2001. Vol. 65. P. 1429–1437. doi: 10.1016/S0016-7037(00)00620-7

Purgstaller B., Dietzel M., Baldermann A., Mavromatis V. Control of temperature and aqueous Mg²⁺/Ca²⁺ ratio on the (trans-) formation of ikaite // Geochim. Cosmochim. Acta. 2017. Vol. 217. P. 128–143. doi: 10.1016/j.gca.2017.08.016

Rickaby R., Shaw S., Bennitt G., Kennedy H., Zabel M., Lennie A. Potential of ikaite to record the evolution of oceanic δ¹⁸O // Geology. 2006. Vol. 34. P. 497–500. doi: 10.1130/G22413.1

Rogov M., Ershova V., Vereshchagin O., Vasileva K., Mikhailova K., Krylov A. Database of global glendonite and ikaite records throughout the Phanerozoic // Earth Syst. Sci. Data. 2021. Vol. 13. P. 343–356. doi: 10.5194/essd-13-343-2021

Rogov M., Ershova V., Gaina C., Vereshchagin O., Vasileva K., Mikhailova K., Krylov A. Glendonites throughout the Phanerozoic // Earth-Science Reviews. 2023. Vol. 241. 104430. doi: 10.1016/j.earscirev.2023.104430

Schubert C.J., Nürnberg D., Scheele N., Pauer F., Kriews M. ¹³C isotope depletion in ikaite crystals: evidence for methane release from the Siberian shelves? // Geo-Marine Letters. 1997. Vol. 17. P. 169–174. doi: 10.1007/s003670050023

Schultz B.P., Thibault N., Huggett J.M. The minerals ikaite and its pseudomorph glendonite: Historical perspective and legacies of Douglas Shearman and Alec K. Smith // Proc. Geol. Assoc. 2022. Vol. 133. P. 176–192. doi: 10.1016/j.pgeola.2022.02.003

Schultz B.P., Huggett J., Ullmann C.V., Kassens H., Kölling M. Links between ikaite morphology, recrystallised ikaite petrography and glendonite pseudomorphs determined from polar and deep-sea ikaite // Minerals. 2023. Vol. 13. Is. 7. 841. doi: 10.3390/min13070841

Shearman D., McGugan A., Stein C., Smith A. 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 Bull. 1989. Vol. 101. P. 913–917. doi: 10.1130/0016-7606(1989)101<0913:ICOPOT>2.3.CO;2

Stein C.L., Smith A.J. Authigenic carbonate nodules in the Nankai Trough, Site 583 // Init. Repts. DSDP. 1986. Vol. 87. P. 659–668. doi: 10.2973/dsdp.proc.87.115.1986

Stockmann G., Tollefsen E., Skelton A., Bruchert V., Balic-Zunic T., Langhof J., Skogby H., Karlsson A. Control of a calcite inhibitor (phosphate) and temperature on ikaite precipitation in Ikka Fjord, southwest Greenland // App. Geochem. 2018. Vol. 89. P. 11–22. doi: 10.1016/j.apgeochem.2017.11.005

Stockmann G.J., Seaman P., Balic-Zunic T., Peternell M., Sturkell E., Liljebladh B., Gyllencreutz R. Mineral Changes to the Tufa Columns of Ikka Fjord, SW Greenland // Minerals. 2022. Vol. 12. Is. 11. 1430. doi: 10.3390/min12111430

Swainson I.P., Hammond R.P. Ikaite, $\text{CaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: Cold comfort for glendonites as paleothermometers // Am. Min. 2001. Vol. 86. P. 1530–1533. doi: 10.2138/am-2001-11-1223

Tollefsen E., Stockmann G., Skelton A., Lundqvist L., Sturkell E. Secondary alteration of the Grønnedal-Ika igneous complex and the genesis of ikaite, $\text{CaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, SW Greenland // Chemical Geology. 2019. Vol. 510. P. 18–30. doi: 10.1016/j.chemgeo.2019.02.009

Tollefsen E., Balic-Zunic T., Morth C.-M., Bruchert V., Lee C. C., Skelton A. Ikaite nucleation at 35°C challenges the use of glendonite as a paleotemperature indicator // Sci. Rep. 2020. Vol. 10. P. 1–10. doi: 10.1038/s41598-020-64751-5

Vickers M.L., Vickers M., Rickaby R.E.M., Wu H., Bernasconi S.M., Ullmann C.V., Bohrmann G., Spielhagen R.F., Kassens H., Schultz B.P., Alwmark C., Thibault N., Korte Ch. The ikaite to calcite transformation: Implications for palaeoclimate studies // Geochimica et Cosmochimica Acta. 2022. Vol. 334. P. 201–216. doi: 10.1016/j.gca.2022.08.001

Whiticar M.J., Suess E. The Cold Carbonate Connection Between Mono Lake, California and the Bransfield Strait, Antarctica // Aqu. Geochem. 1998. Vol. 4. P. 429–454. doi: 10.1023/A:1009696617671

Zabel M. and Schulz H.D. Importance of submarine landslides for non-steady state conditions in pore water systems—lower Congo (Congo) deep-sea fan // Marine Geology. 2001. Vol. 176. P. 87–99. doi: 10.1016/S0025-3227(01)00164-5