

DOI: [https://doi.org/10.17353/2070-5379/8\\_2017](https://doi.org/10.17353/2070-5379/8_2017)

УДК 549.742.113:552.578.14(282.256.341.1)

**Крылов А.А.**

Санкт-Петербургский Государственный Университет, Институт Наук о Земле, Санкт-Петербург, Россия; Федеральное государственное бюджетное учреждение «Всероссийский научно-исследовательский институт геологии и минеральных ресурсов Мирового океана им. академика И.С. Грамберга» (ФГБУ «ВНИИОкеангеология»), Санкт-Петербург, Россия, [akrylow@gmail.com](mailto:akrylow@gmail.com)

**Хлыстов О.М.**

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Лимнологический институт Сибирского отделения Российской академии наук», Иркутск, Россия, [khloleg45@yandex.ru](mailto:khloleg45@yandex.ru)

**Хачикубо А., Минами Х.**

Технологический институт Китами, Китами, Япония, [hachi@mail.kitami-it.ac.jp](mailto:hachi@mail.kitami-it.ac.jp), [minamihr@mail.kitami-it.ac.jp](mailto:minamihr@mail.kitami-it.ac.jp)

**Погодаева Т.В., Земская Т.И.**

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Лимнологический институт Сибирского отделения Российской академии наук», Иркутск, Россия, [tatyana@lin.irk.ru](mailto:tatyana@lin.irk.ru), [tzema@lin.irk.ru](mailto:tzema@lin.irk.ru)

**Кржижановская М.Г., Музафарова Л.Э., Атанязов Р.Ж.**

Санкт-Петербургский Государственный Университет, Институт Наук о Земле, Санкт-Петербург, Россия, [krzhizhanovskaya@mail.ru](mailto:krzhizhanovskaya@mail.ru), [lejkaa@mail.ru](mailto:lejkaa@mail.ru)

## **МЕХАНИЗМ ФОРМИРОВАНИЯ АУТИГЕННОГО РОДОХРОЗИТА В ПРИПОВЕРХНОСТНЫХ ОСАДКАХ ГАЗОГИДРАТОНОСНОЙ СТРУКТУРЫ САНКТ-ПЕТЕРБУРГ-2 В ЦЕНТРАЛЬНОЙ КОТЛОВИНЕ ОЗЕРА БАЙКАЛ**

*Газогидратоносные очаги разгрузки углеводородных флюидов, как правило, маркируются аутигенными карбонатами. Последние могут образовываться за счет окисления или генерации метана, деструкции органического вещества, либо в результате смешения перечисленных процессов. Формирование карбонатов в большинстве случаев уверенно реконструируется по изотопным данным.*

*Рассмотрен механизм кристаллизации родохрозита, впервые обнаруженного в приповерхностных осадках газогидратоносных структур озера Байкал (структура Санкт-Петербург-2). Установлено, что причиной его формирования явились микробные процессы деструкции органического вещества в зоне метаногенерации.*

**Ключевые слова:** аутигенные карбонаты, родохрозит, зона метаногенерации, газогидратоносные структуры, озеро Байкал.

### **Введение**

Аутигенные карбонаты являются важнейшими диагенетическими образованиями и широко распространены в осадках и осадочных породах. Их формирование считается одной из главных составляющих цикла углерода в океане ([Лисицын, 1978; Кулешов, 2001; Ridgwell, Zeebe, 2005] и др.). Карбонатная система океана контролирует количество углекислого газа, выделяемого в атмосферу (или поглощаемого из атмосферы) и поэтому

представляет собой важнейший элемент управления климатом на нашей планете ([Леин, 2004; Honisch et al., 2012; Millero, 2007] и др.). В частности, в зонах фокусированной разгрузки углеводородных флюидов они связывают значительное количество углерода, выделяемого при окислении метана – наиболее эффективного парникового газа, что влияет на снижение парникового эффекта ([Judd et al., 2007] и др.). В целом механизмы формирования раннедиагенетических биохомогенных карбонатов в океане известны и сводятся к деструкции органического вещества либо окислению/генерации метана [Леин, 2004; Крылов, Логвина, 2012] при активном участии микробных процессов. Исходя из этого проводятся реконструкции условий формирования карбонатов в различных регионах с использованием изотопных ( $\delta^{13}\text{C}$  и  $\delta^{18}\text{O}$ ) данных.

Озеро Байкал является крупнейшим в мире пресным водоемом. Оно расположено в Центральной Азии и образовано в ходе внутриконтинентального рифтогенеза. Одной из особенностей озера является наличие газовых гидратов в его южной и центральной котловинах ([Кузьмин и др., 1998; Клеркс и др., 2003; Хлыстов, 2006; Khlystov et al., 2013; Matveeva et al., 2003] и др.), а также участков дна с выходами нефти [Конторович и др., 2007; Хлыстов и др., 2007]. Разгружающийся метан представлен различными генетическими типами: бактериальным, термогенным и эндогенным [Калмычков и др., 2006].

Традиционно считалось, что пресноводные условия озера предопределяют невозможность формирования раннедиагенетических карбонатов [Князева, 1964; Мизандронцев, 1975]. Поступающие с берегов терригенные карбонаты должны иметь тенденцию к растворению. Тем не менее, в ряде обстановок появляются благоприятные условия для кристаллизации сидеритов ( $\text{FeCO}_3$ ) и родохрозитов ( $\text{MnCO}_3$ ). Микрогранулы родохрозита обнаружены в районе обогащенного бикарбонат-ионом подводного гидротермального источника в бухте Фролиха на северной оконечности озера [Гранина и др., 2007]. Карбонаты сидеритового и родохрозитового составов размером менее 1 мм (микроконкреции или микритовый цемент) также найдены в интервале 100-600 м при бурении скв. ВDP-98 на Академическом хребте, разделяющем Центральную и Северную котловины [Коллектив участников..., 2000]. Изотопные ( $\delta^{13}\text{C}$  и  $\delta^{18}\text{O}$ ) исследования сидеритов на глубине 600 м показали, что они образованы в результате процессов генерации метана [Sapota, Aldahan, Al-Aasm, 2006].

Неожиданными оказались многочисленные находки аутигенных сидеритов в приповерхностных отложениях газогидратоносных очагов разгрузки флюидов (сипов и грязевых вулканов) озера [Крылов и др., 2008; Krylov et al., 2008, 2010]. Размеры конкреций варьировали от 2-3 мм до 5-7 см. Обогащение изученных образцов тяжелым изотопом  $^{13}\text{C}$  ( $\delta^{13}\text{C}$  до +22‰ VPDB и более) позволили предположить их кристаллизацию за счет

генерации метана, несмотря на близкое к поверхности дна залегание: от 8 до 260 см [Крылов и др., 2008; Krylov et al., 2008, 2010].

Настоящая статья посвящена результатам исследований родохрозита, найденного в приповерхностных осадках структуры «Санкт-Петербург-2» в экспедиции МНР-II-2014. Это первая находка родохрозита в газогидратоносных очагах разгрузки флюидов озера Байкал.

### Материалы и методы

Образцы газов и аутигенных конкреций отбирались в рамках Российско-Японской экспедиции МНР-II-2014, посвященной изучению газовых гидратов озера Байкал [Minami et al., 2015]. Структура «Санкт-Петербург-2» расположена в центральной котловине с глубинами около 1410-1412 м (рис. 1).

Пробоотбор осуществлялся с помощью ударной гравитационной трубки длиной 3 м. Родохрозит размером 0,3x0,7x0,9 мм обнаружен в газогидратоносной колонке 2014St15GC8. Его минералогический анализ проводили посредством порошкового рентгеновского дифрактометра D2 Phaser *Bruker AXS GmbH* (излучение  $\text{CuK}\alpha$ , 30кВ/10мА, интервал углов  $3-85^\circ 2\theta$ , экспозиция в точке 2 сек и шаг измерений  $0,02^\circ$ ). Образец изготовляли сухим прессованием в стандартную кювету. Для оценки процентного соотношения фаз применяли полнопрофильный анализ, реализованный в программе TOPAS 4.2 (*Bruker AXS GmbH*).

Химический анализ в точках получен на сканирующем электронном микроскопе Quanta 3D DualBeam<sup>®</sup>. При проведении анализа использовалось углеродистое напыление.

Изотопный состав газов, отобранных по разрезу колонки методом «head space» [Sakagami, Takahashi, Nachikubo, 2012], а также родохрозита ( $\delta^{13}\text{C}$  и  $\delta^{18}\text{O}$ ), измерен на масс-спектрометре CF-IRMS, DELTAplus XP, Thermo Fisher Scientific, Waltham, MA, USA. В качестве стандарта использовался известняк NBS-19.

Поровые воды получали на борту судна сразу после пробоотбора, центрифугируя пробу осадка 20 мин со скоростью 8000 оборотов в минуту. Для окончательного отделения поровой воды от микрочастиц осадка применялось последующее ультрацентрифугирование растворов 10 мин при 14000 оборотов в минуту. Далее полученные растворы фильтровались с помощью одноразовых шприцев через фильтры 0,20 мкм и помещались в холодильник. Концентрацию анионов измеряли методом жидкостной хроматографии на хроматографе «Милихром-2А» с относительной погрешностью 5-7% (для хлоридов до 10%). Концентрацию катионов определяли на спектрофотометре AAS-30 Carl Zeiss Jena методами атомной абсорбции и пламенной эмиссии с относительной погрешностью 3-5%.

Коэффициенты насыщения поровых вод (SI – saturation index) относительно карбонатов (арагонита, доломита, кальцита, родохрозита и сидерита) рассчитывались по формуле:

$$SI = \lg \frac{[Me^{2+}] \cdot [CO_3^{2-}]}{Ksp},$$

где  $[Me^{2+}]$  и  $[CO_3^{2-}]$  - активности ионов, являющиеся функцией их концентраций в поровой воде и ионной силы раствора при измеренной *in situ* температуре (4°C) и давлению, соответствующему глубине воды 1407 м;  $Me^{2+}$  - катионы, входящие в кристаллическую решетку карбонатов;  $Ksp$  – произведение растворимости карбонатов. Кристаллизация карбонатов возможна при  $SI > 0$ . Указанные выше расчеты выполнены с помощью специализированной компьютерной программы PHREEQC-3.3.8.11728 [Parkhurst, Appelo, 2013]. Использовались вариации pH от 6,9 до 7,4, как наиболее часто встречающиеся в раннедиагенетических восстановленных глубоководных осадках озера Байкал [Мизандронцев, 1975].

### Результаты

Колонка 2014St15GC8 отобрана в пределах газогидратоносного очага разгрузки углеводородных флюидов «Санкт-Петербург-2» в точке с глубиной 1407 м. Мощность вскрытого разреза составила 255 см. Осадки представлены оливково-черным (7.5Y3/1 и 7.5Y3/2 – коды цветовой таблицы) диатомовым илом (0-50 см), сменяющимся вниз по разрезу оливково-черной (10Y3/1) песчанисто-алевритовой глиной (50-255 см). Маломощные прослои (0,5-2 см) тонко-, мелкозернистого песка наблюдаются по всему разрезу. Текстура осадка линзовидно-пятнистая за счет включений гидротроилита. Отложения газонасыщенные, с трещинами дегазации. Пять прослоев газовых гидратов мощностью от 2 см до 6 см отобраны в интервале 88-252 см и один обломок на горизонте 250 см. Карбонаты в виде плотных плитчатых образований размером < 1 см расположены на уровнях 136-139 см и 150-152 см (см. рис. 1). Для последующих исследований выбран наиболее представительный образец из интервала 136-139 см. В случае нестехиометричности карбонатов рентгеноструктурный анализ не всегда может дать корректное название карбонатной фазы. Величина смещения рефлекса d(104) не несет прямой информации о том, какой именно двухвалентный катион вошел в кристаллическую решетку. Результаты рентгеноструктурной съемки желательны подтверждать данными химических анализов.

Расчеты индексов насыщения поровых вод относительно различных карбонатов показали теоретическую возможность кристаллизации в разрезе колонки 2014St15GC8 арагонита (при pH > 7,1), кальцита (при pH > 6,9), доломита (при pH > 7,0), сидерита (при pH = 6,9 и выше) и родохрозита (при pH = 6,9 и выше). При этом в отличие от остальных карбонатов кристаллизация родохрозита возможна в пределах всего вскрытого разреза. Сидериты же в интервале отбора образца (136-139 см) кристаллизоваться не могут (рис. 2).

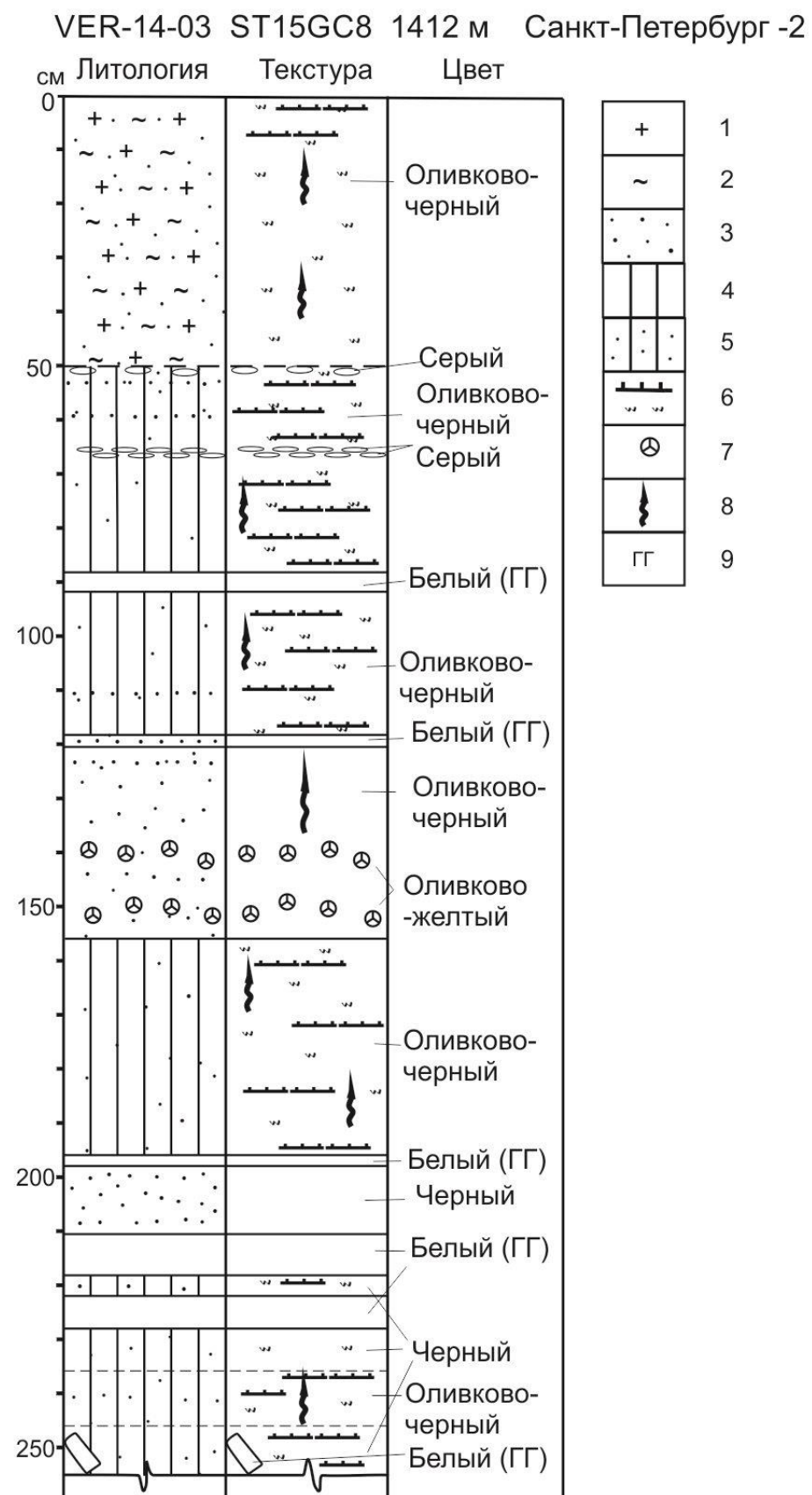


Рис. 1. Положение станции 2014St15GC8 и литологическое описание осадков (структура Санкт-Петербург-2)

1 – диатомовый ил, 2 – пелит, 3 – песок и алеврит, 4 – глина, 5 – алевритовая глина, 6 – гидротроилит (слой, вкрапления), 7 – родохрозит, 8 – газонасыщение, 9 – газовые гидраты.

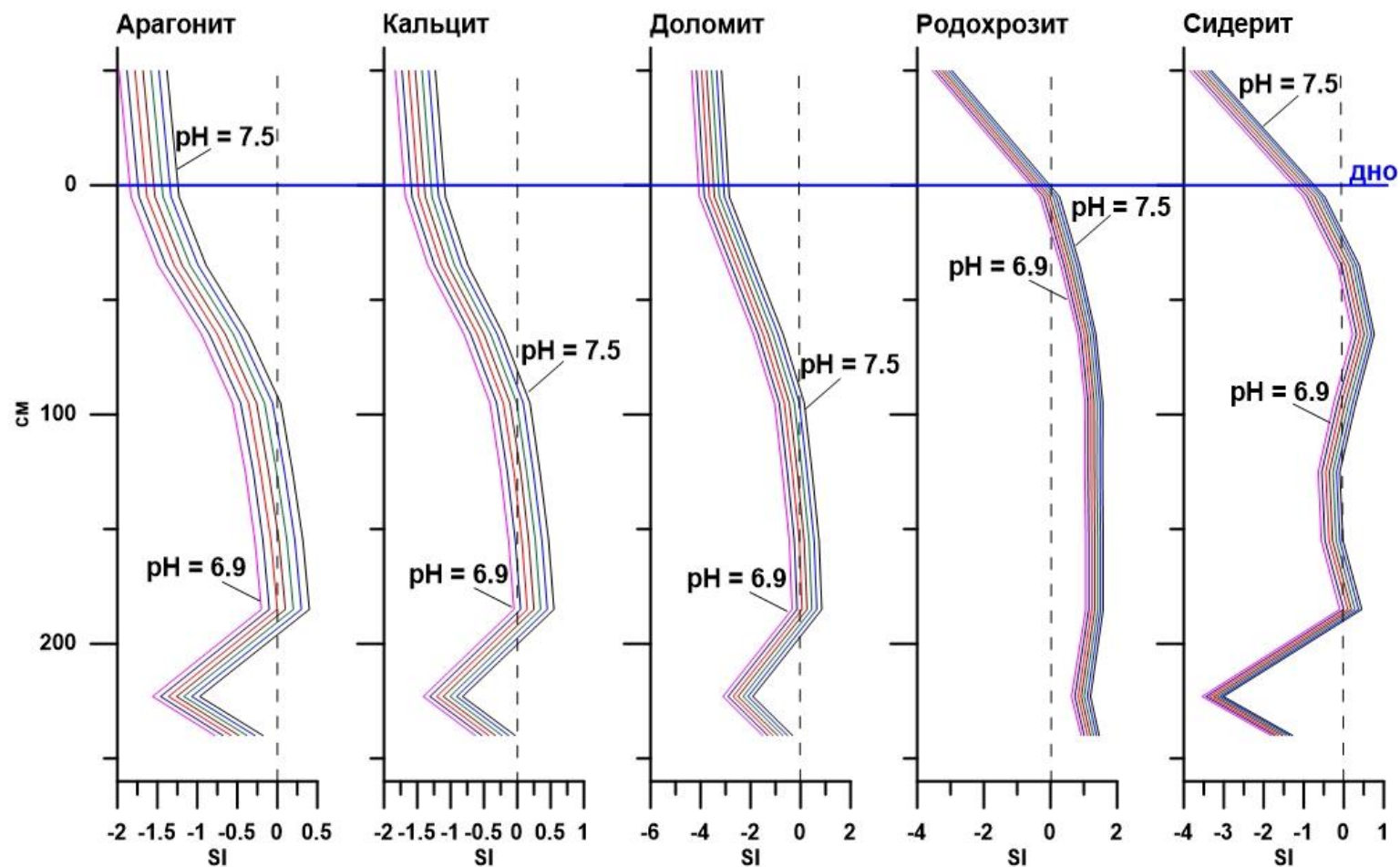


Рис. 2. Коэффициенты насыщения поровых вод относительно карбонатов для значений pH от 6,9 (левая линия) до 7,5 (правая линия) с шагом 0,1 для колонки 2014St15GC8

*SI* – saturation index. Кристаллизация карбонатов теоретически возможна при значениях  $SI > 0$ .

Несмотря на то, что коэффициент насыщения поровых вод относительно родохрозита показывает теоретическую возможность его формирования на всем протяжении вскрытых осадков (см. рис. 2), находка этого минерала сделана авторами в узком диапазоне разреза (см. рис. 1). Однако положительные значения SI свидетельствуют лишь о наличии благоприятных (обязательных, но не всегда достаточных) условий для минералообразования. Появление центров кристаллизации в том или ином участке разреза может быть связано с активностью микробных сообществ, распределением газовых гидратов, особенностями состава органического вещества. Нельзя исключить вероятность того, что редкие микроконкреции родохрозита размером до 1 мм рассеяны и в других интервалах, но в силу небольших размеров и малого количества пропущены при литологическом описании.

Результаты рентгенофазового анализа показали, что количество карбонатной фазы в образце составляет 53 вес. %, из которых 36% представлено родохрозитом, а 17% - сидеритом. Также определены кварц (11%), полевые шпаты (19%), хлорит (10%) и мусковит-2M1 (7%).

Для подтверждения присутствия родохрозитовой фазы проведены исследования химического состава на сканирующем электронном микроскопе. На рис. 3 видны пики Mn и Fe, причем Mn преобладает, что свидетельствует о преимущественно родохрозитовом составе изученной карбонатной конкреции.

Изотопные исследования образца показали, что он обогащен легкими изотопами  $^{12}\text{C}$  и  $^{16}\text{O}$  со значениями  $\delta^{13}\text{C} = -23,3\text{‰ VPDB}$  и  $\delta^{18}\text{O} = -7,9\text{‰ VPDB}$ , соответственно. Теоретически, источниками изотопно-легкого углерода являются метан и органическое вещество, а кислород унаследован от пресной воды Байкала.

По разрезу колонки изучены изотопные составы  $\delta^{13}\text{C}$  метана и углекислого газа (рис. 4). В интервале 70-250 см значения  $\delta^{13}\text{C}-\text{CH}_4$  практически не меняются и варьируют в узком диапазоне от -63,2 до -63,9‰ VPDB. Однако, в верхней части колонки (10-50 см) происходит незначительное облегчение  $\delta^{13}\text{C}-\text{CH}_4$  от -65,1 до -67,8‰ VPDB. Величины  $\delta^{13}\text{C}-\text{CO}_2$  меняются от +3,8 до -16,1‰ VPDB, наиболее изотопно-легкое значение измерено в верхней части разреза.

Тренды распределения  $\delta^{13}\text{C}$  в  $\text{CH}_4$  и  $\text{CO}_2$  по разрезу колонки схожи. Изотопное разделение ( $\epsilon_c$ ) между  $\delta^{13}\text{C}-\text{CO}_2$  и  $\delta^{13}\text{C}-\text{CH}_4$  уменьшается вверх по разрезу и варьирует от 67,7 до 51,7‰.

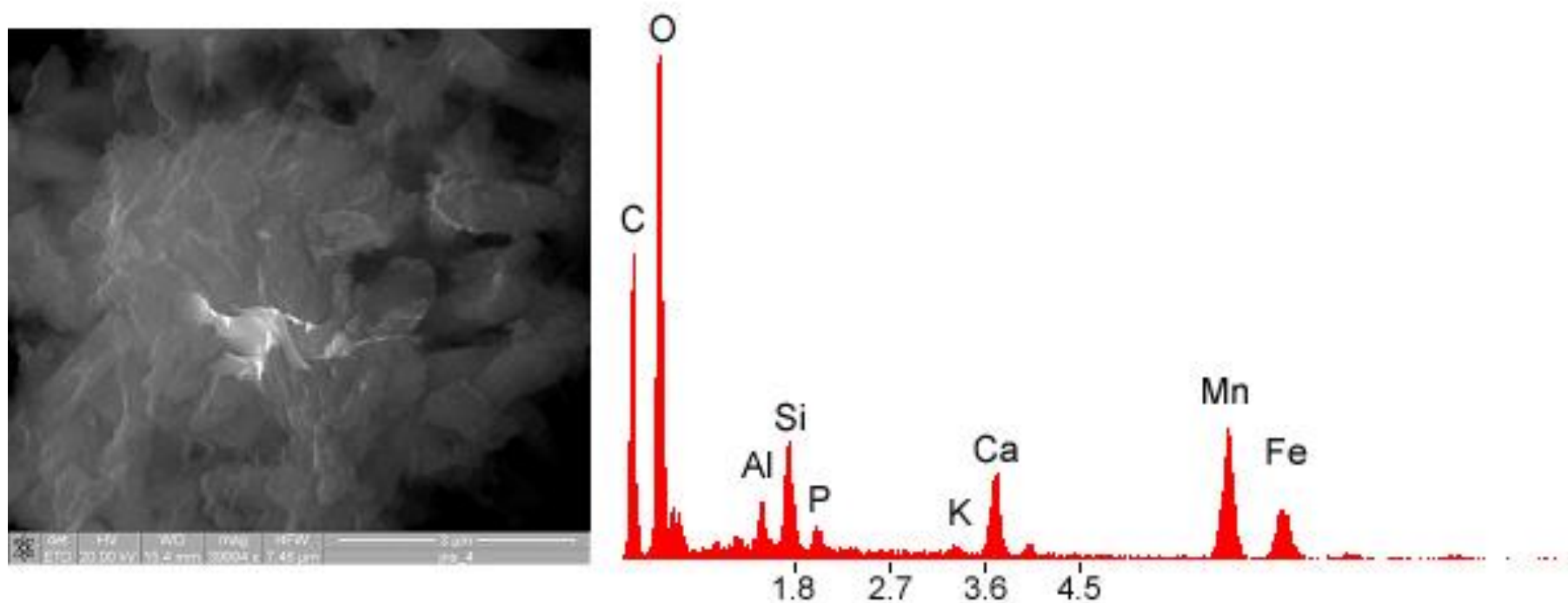
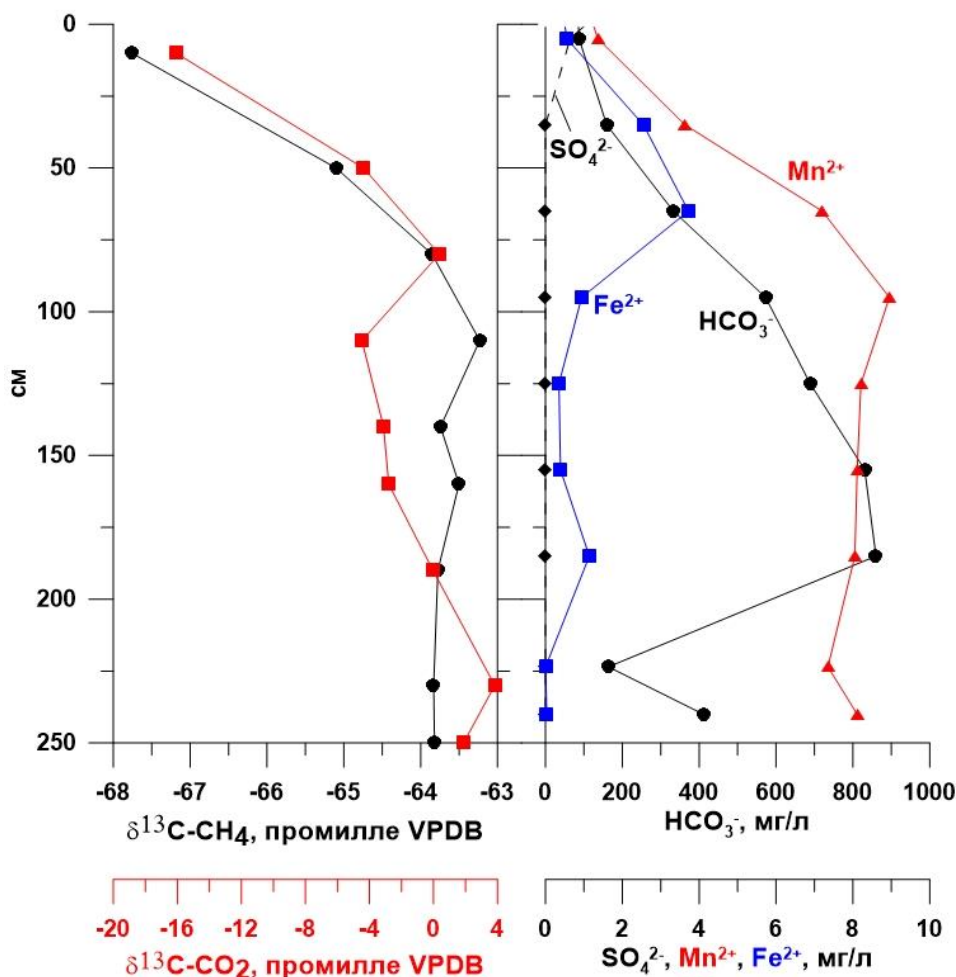


Рис. 3. Результаты микрондовых исследований родохрозита колонки 2014St15GC8 из интервала 136-139 см





**Рис. 4. Изотопный состав газов  $\delta^{13}\text{C-CO}_2$  и  $\delta^{13}\text{C-CH}_4$  (слева) и химический состав некоторых анионов и катионов поровых вод (справа) для колонки 2014St15GC8**

В поровых водах изучен состав следующих ионов:  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  и  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ . Сульфат-ион обнаружен только в самом верхнем интервале 0-10 см в количестве 0,64 мг/л (см. рис. 4). Количество бикарбонат-иона варьирует от 87,16 до 859,96 мг/л, максимальные концентрации зафиксированы в диапазоне 180-190 см (см. рис. 4). Содержание хлор-иона меняется от 0,56 до 1,12 мг/л. Катионы  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  измерены в количествах 4,48-31,1 мг/л, 1,11-5,76 мг/л, 17,8-122,4 мг/л и 3,45-67,2 мг/л, соответственно. Приведенные значения соответствуют таковым для газогидратоносных структур озера Байкал [Клеркс и др., 2003; Погодаева и др., 2007; Matveeva et al., 2003]. Следует отметить высокие концентрации  $\text{Fe}^{2+}$  (до 3,72 мг/л), особенно  $\text{Mn}^{2+}$  (1,36-8,95 мг/л) (см. рис. 4). Нитрат-ион и ацетат не обнаружены. Эти данные использованы для расчетов индексов насыщения поровых вод (SI) относительно карбонатных фаз.

### Обсуждение результатов

Обнаружение родохрозита в колонке 2014St15GC8 является первой находкой данного минерала в газогидратоносных очагах разгрузки флюидов (сипах/грязевых вулканах) озера Байкал. Причинами кристаллизации родохрозита являются высокие содержания марганца и бикарбонат-иона в поровых водах. Известны разнообразные принципиальные механизмы поступления марганца при формировании Mn-карбонатов [Кулешов, 2011]. Учитывая, что концентрации Mn в водах озера [Гранина и др., 2001] значительно ниже измеренных авторами в колонке 2014St15GC8, можно предположить его привнос в приповерхностные отложения вместе с газонасыщенным флюидом.

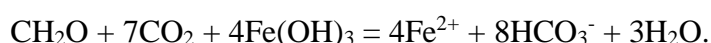
Существует несколько возможных причин повышения содержаний бикарбонат-иона с глубиной. Высокие концентрации метана, а также присутствие газовых гидратов в разрезе колонки являются потенциальными источниками высокой щелочности за счет анаэробного окисления метана (АОМ) либо генерации последнего. Окисление метана должно приводить к закономерному утяжелению значений  $\delta^{13}\text{C}-\text{CH}_4$  вверх по разрезу, однако, на рис. 4 видно, что происходит обратный процесс: значения  $\delta^{13}\text{C}-\text{CH}_4$  становятся легче. Более того, величина изотопного разделения ( $\epsilon_c$ ) между  $\delta^{13}\text{C}-\text{CO}_2$  и  $\delta^{13}\text{C}-\text{CH}_4$  при АОМ, как правило, не превышает 30‰ [Whiticar, 1999], тогда как в данном случае варьирует от 51,7 до 67,7‰. Таким образом, процессы АОМ не являются ведущей причиной повышения щелочности в изученной колонке.

Наблюдаемый тренд распределения изотопов  $\delta^{13}\text{C}-\text{CH}_4$  объясняется генерацией метана вплоть до самой верхней части разреза. На первый взгляд это звучит парадоксально, так как метан в приповерхностных осадках, как правило, интенсивно окисляется по схеме  $\text{CH}_4 + \text{SO}_4^{2-} = \text{HCO}_3^- + \text{HS}^- + \text{H}_2\text{O}$ , что доказано на примере многочисленных исследований цикла метана в морях и океанах ([Леин, Иванов, 2009; Reeburgh, 2007; Whiticar, 1999] и др.). Однако в пресноводных озерах при отсутствии сульфат-ионов интенсивность анаэробных метанотрофных процессов значительно снижена. Одним из объяснений причины подповерхностного облегчения изотопного состава  $\delta^{13}\text{C}-\text{CH}_4$  в самой верхней части зоны метаногенерации (см. рис. 4) является процесс так называемого « $\text{CH}_4$ -рециклинга». При этом изотопно-легкий растворенный неорганический углерод (DIC – dissolved inorganic carbon), продуцируемый чуть выше в результате АОМ, возвращается в процесс метаногенерации за счет механизма  $\text{CO}_2$ -редукции:  $\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 = \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ , что показано ранее на примере газонасыщенных отложений хребта Блейк [Borowski, Paull, Ussler, 1997]. Такая же модель использовалась для объяснения необычного профиля  $\delta^{13}\text{C}-\text{CH}_4$  в разрезах гидратоносных сипов Охотского моря [Nachikubo et al., 2010]. Если указанный механизм «рециклинга метана» верен, то в самой верхней части разреза должно обязательно наблюдаться

утяжеление значений  $\delta^{13}\text{C}-\text{CH}_4$ . Отсутствие этого «механизма» в колонке 2014St15GC8, вероятно, связано с недостаточно высокой детальностью опробования интервала 0-10 см, что обусловлено технической сложностью работы с обводненными поверхностными илами. Результаты предшествующих микробиологических исследований показали, что бактериальное потребление метана в ряде структур озера Байкал наиболее активно в поверхностном слое осадков (0-4 см), а на глубинах ниже 20 см становится незначительным или полностью отсутствует ([Гайнутдинова и др., 2005] и др.). На поверхности дна (над полями газовых гидратов) структуры Санкт-Петербург-2 обнаружены бактериальные маты и фауна, существующие за счет активного окисления метана [Zemskaya et al., 2012; 2015]. В местах формирования карбонатов микробные сообщества имеют особенности [Kadnikov et al., 2012]: в верхнем слое осадка археи насчитывают порядка двух третей микроорганизмов, среди них представители как ацетокластических, так и гидрогенотрофных метаногенов. Филогенетический анализ генов 16S рРНК и *mcrA* указывает на принадлежность этих микроорганизмов к метан-продуцирующим археям, а не к линиям анаэробных окислителей метана. В отличие от морских и других сред с высоким содержанием сульфата образование метана в Байкале может происходить даже в верхних слоях осадка.

Предположение о том, что зона генерации метана в пределах очагов разгрузки флюидов озера Байкал распространяется практически до поверхности дна, высказывалось авторами ранее на основании изучения стабильных изотопов в метане ( $\delta^{13}\text{C}$  и  $\delta\text{D}$ ), аутигенных карбонатах ( $\delta^{13}\text{C}$  и  $\delta^{18}\text{O}$ ) и DIC [Крылов и др., 2008; Krylov et al., 2010], а также подтверждено микробиологическими исследованиями [Павлова и др., 2014; Kadnikov et al., 2012; Zemskaya et al., 2010]. Установленное в предшествующих работах значительное фракционирование величин  $\delta^{13}\text{C}$  между метаном ( $\delta^{13}\text{C}$ , как правило, легче -50‰) и аутигенными сидеритами ( $\delta^{13}\text{C}$  тяжелее +3‰) может быть объяснено лишь формированием карбонатов за счет генерации метана. Однако, в случае родохрозита, обнаруженного в колонке 2014St15GC8, нельзя использовать механизм метаногенерации в качестве причины его кристаллизации. Ранее авторы показали разницу изотопного состава углерода в метане и сидерите в озере Байкал, которая составляет 59-74‰ для ацетокластического метаногенеза [Крылов и др., 2008] и более 68‰ для  $\text{CO}_2$ -редукции. При расчетах учитывались значения  $\epsilon_c$  ( $\text{CH}_4-\text{CO}_2$ ) [Whiticar, 1999] и фракционирование ( $10^3\ln\alpha$ ) между  $\text{CO}_2$  и карбонатом при кристаллизации последнего. Отсюда следует, что измеренному значению  $\delta^{13}\text{C}-\text{CH}_4 = -63,7\text{‰}$  соответствует сидерит тяжелее +4,3‰, так как согласно данным химии поровых вод ацетат в колонке 2014St15GC8 отсутствует. Вряд ли теоретические значения  $\delta^{13}\text{C}$  родохрозита будут сильно отличаться от приведенной выше цифры, и, конечно же, они далеки от реально измеренной (-23,3‰).

По-видимому, основным источником неорганического углерода, растворенного в поровой воде, является процесс окисления органического вещества, идущий параллельно с метаногенерацией. Возможно, что участники этого процесса - так называемые «байкальские линии» архей, выявленные в осадках исследуемого сипа [Kadnikov et al., 2012]. При этом интенсивность окисления органического вещества в интервале кристаллизации родохрозита, вероятно, выше процессов метаногенерации. Причиной является свежесть и более высокая доступность органики для микробных процессов. Учитывая отсутствие  $\text{NO}_3^-$  и  $\text{SO}_4^{2-}$  в поровых водах колонки, наиболее вероятными агентами окисления органического вещества остаются марганец и железо:



Следствием вышеприведенных реакций является кристаллизация родохрозита. Полученные результаты подтверждают предположение о ведущей роли биогеохимических процессов и деструкции органического вещества при формировании родохрозитов ряда древних месторождений марганца [Брусницын, Кулешов, Калугин, 2014; Кулешов, 2011; Старикова, Кулешов, 2016].

Следует отметить, что в отличие от предыдущих работ, в которых показана теоретическая невозможность кристаллизации аутигенных Са-карбонатов в донных осадках озера Байкал, в колонке 2014St15GC8 могут формироваться кальцит, арагонит и доломит, хотя результаты рентгеноструктурного анализа не подтвердили их присутствие.

### Заключение

Впервые в приповерхностных осадках газогидратоносных очагов разгрузки углеводородных флюидов озера Байкал обнаружен родохрозит.

Результаты изотопных исследований показали, что вероятным механизмом повышения щелочности, приведшей к кристаллизации родохрозита, является анаэробное окисление органического вещества микроорганизмами с участием железа и марганца, происходящее в зоне метаногенерации.

Расчеты коэффициентов насыщения поровых вод относительно Са-карбонатов (арагонита, кальцита и доломита) допускают теоретическую возможность их кристаллизации в данной колонке. Ранее считалось, что формирование аутигенных Са-карбонатов в озере Байкал невозможно.

*Рентгеноструктурные и микронзондовые анализы выполнены в ресурсных центрах СПбГУ «Рентгенодифракционные методы исследования» и «Центр микроскопии и микроанализа». Исследования поддержаны грантом РФФИ-16-05-00979, а также*

Мероприятием 6 СПбГУ (3.42.1039.2016). Полевые работы и анализ химии поровых вод выполнен по проекту 0345-2014-009.

### Литература

Брусницын А.И., Кулешов В.Н., Калугин П.С. Генезис карбонатов Парнокского железомарганцевого месторождения (Полярный Урал) // Литология и полезные ископаемые. - 2014. - № 4. - С. 336-353.

Гайнутдинова Е.А., Ешиниматов Б.Ц., Цыренжапова И.С., Дагурова О.П., Сузина Н.Е., Хмеленина В.Н., Намсараев Б.Б., Троценко Ю.А. Аэробные метанотрофные сообщества донных осадков озера Байкал // Микробиология. - 2005. - Т. 74. - № 4. - С.562-571.

Гранина Л.З., Каллендер Е., Ломоносов И.С., Мац В.Д., Голобокова Л.П. Аномалии состава поровых вод донных осадков Байкала // Геология и геофизика. - 2001. - Т. 42. - № 1-2. - С. 362-372.

Гранина Л.З., Клеркс Ж., Каллендер Е., Леермакерс М., Голобокова Л.П. Особенности донных осадков и поровых вод в районе гидротермального проявления на Байкале (бухта Фролиха) // Геология и геофизика. - 2007. - Т. 48. - № 3. - С. 305-316.

Калмычков Г.В., Егоров А.В., Кузьмин М.И., Хлыстов О.М. Генетические типы метана озера Байкал // Доклады Академии Наук. - Т. 411. - № 5. - С. 672-675.

Клеркс Я., Земская Т.И., Матвеева Т.В., Хлыстов О.М., Намсараев Б.Б., Дагурова О.П., Голобокова Л.П., Воробьева С.С., Погодаева Т.В., Гранин Н.Г., Калмычков Г.В., Пономарчук В.А., Шоджи Х., Мазуренко Л.Л., Каулио В.В., Соловьев В.А., Грачев М.А. Гидраты метана в поверхностном слое глубоководных осадков озера Байкал // Доклады Академии Наук. - 2003. - Т. 393. - № 6. - С. 822-826.

Князева Л.М. Вивианит в донных илах озера Байкал // Доклады АН СССР. - 1964. - Т.97. - № 3. - С. 519-522

Коллектив участников проекта «Байкал-бурение». Позднекайнозойская палеоклиматическая запись в осадках озера Байкал (по результатам исследования 600-м керна глубокого бурения) // Геология и геофизика. - 2000. - Т. 41. - № 1. - С. 3-32.

Конторович А.Э., Каширцев В.А., Москвин В.И., Буриштейн Л.М., Земская Т.И., Костырева Е.А., Калмычков Г.В., Хлыстов О.М. Нефтегазоносность отложений озера Байкал // Геология и геофизика. - 2007. - Т. 48. - № 12. - С. 1346-1357.

Крылов А.А., Логвина Е.А. Механизмы формирования аутигенных карбонатов в условиях субаквального диагенеза // Ленинградская школа литологии: материалы Всероссийского литологического совещания, посвященного 100-летию со дня рождения Л.Б. Рухина: (г. Санкт-Петербург, 25-29 сентября 2012 г.). - СПб: СПбГУ, 2012. - Т. II. - С.59-

60.

*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.

*Кузьмин М.И., Калмычков Г.В., Гелетий В.А., Гнилуша В.А., Горегляд А.В., Хахаев Б.Н., Певзнер Л.А., Каваи Т., Иошида Н., Дучков А.Д., Пономарчук В.А., Конторович А.Э., Бажин Н.М., Махов Г.А., Дядин Ю.А., Кузнецов Ф.А., Ларионов Э.Г., Манаков А.Ю., Смоляков Б.С., Мандельбаум М.М., Железняков Н.К.* Первая находка газовых гидратов в осадочной толще озера Байкал // *Доклады Академии Наук*. - 1998. - Т. 362. - № 4. - С. 541-543.

*Кулешов В.Н.* Месторождения марганца. Сообщение 1. Генетические модели марганцевого рудогенеза // *Литология и полезные ископаемые*. - 2011. - № 5. - С. 527-550.

*Кулешов В.Н.* Эволюция изотопных углекислотно-водных систем в литогенезе. Сообщение 1. Седиментогенез и диагенез // *Литология и полезные ископаемые*. - 2001. - № 5. - С. 491-508.

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

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

*Лисицын А.П.* Процессы океанской седиментации. - М.: Наука, 1978. - 391 с.

*Мизандронцев И.Б.* К геохимии грунтовых растворов // *Динамика Байкальской впадины*. - Новосибирск: Наука. Сиб. Отделение, 1975. - С. 203-231.

*Павлова О.Н., Букин С.В., Ломакина А.В., Калмычков Г.В., Иванов В.Г., Морозов И.В., Погодаева Т.В., Пименов Н.В., Земская Т.И.* Образование углеводородных газов микробным сообществом донных осадков оз. Байкал // *Микробиология*. - 2014. - Т. 83. - № 6. - С. 694-702.

*Погодаева Т.В., Земская Т.И., Голобокова Л.П., Хлыстов О.М., Минами Х., Сакагами Х.* Особенности химического состава поровых вод донных отложений различных районов озера Байкал // *Геология и геофизика*. - 2007. - Т. 48. - № 11. - С. 1144-1160.

*Старикова Е.В., Кулешов В.Н.* Изотопный состав ( $\delta^{13}\text{C}$ ,  $\delta^{18}\text{O}$ ) и генезис карбонатов Фаменской марганценоносной формации Пай-Хоя // *Литология и полезные ископаемые*. - 2016. - № 3. - С. 233-252.

*Хлыстов О.М.* Новые находки газовых гидратов в донных осадках озера Байкал // *Геология и геофизика*. - 2006. - Т. 47. - № 8. - С. 979-981.

*Хлыстов О.М., Горшков А.Г., Егоров А.В., Земская Т.И., Гранин Н.Г., Калмычков Г.В., Воробьева С.С., Павлова О.Н., Якуп М.А., Макаров М.М., Москвин В.И., Грачев М.А.* Нефть в озере Мирового наследия // *Доклады Академии Наук*. - 2007. - Т. 414. - № 5. - С. 656-659.

*Borowski W.S., Paull C.K., Ussler III W.* Carbon cycling within the upper methanogenic zone of continental rise sediments: An example from the methane-rich sediments overlying the Blake Ridge gas hydrate deposits // *Marine Chemistry*. - 1997. - V. 57. - P. - 299-311. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0304-4203\(97\)00019-4](https://doi.org/10.1016/S0304-4203(97)00019-4)

*Hachikubo A., Krylov A., Sakagami H., Minami H., Nunokawa Y., Shoji H., Matveeva T., Jin Y.K., Obzhirov A.* Isotopic composition of gas hydrates in subsurface sediments from offshore Sakhalin Island, Sea of Okhotsk // *Geo-Mar Lett.* - 2010. - V. 30. - P. 313-319. DOI: <https://doi.org/10.1007/s00367-009-0178-y>

*Honisch B., Ridgwell A., Schmidt D.N., Thomas E., Gibbs S.J., Sluijs A., Zeebe R., Kump L., Martindale R.C., Green S.E., Kiessling W., Ries J., Zachos J.C., Royer D.L., Barker S., Marchitto T.M.* The geological record of Ocean acidification // *Science*. - 2012. - V. 335. - P. 1058-1063. DOI: <https://doi.org/10.1126/science.1208277>

*Judd A., Croker P., Tizzard L., Voisey C.* Extensive methane-derived authigenic carbonates in the Irish Sea // *Geo-Mar Lett.* - 2007. - V. 27. - P. 259-267. DOI: <https://doi.org/10.1007/s00367-007-0079-x>

*Kadnikov V.V., Mardanov A., Beletsky A.V., Shubenkova O.V., Pogodaeva T.V., Zemskaya T.I., Ravin N.V., Skryabin K.G.* Microbial community structure in methane hydrate-bearing sediments of freshwater Lake Baikal // *FEMS microbiology ecology*. - 2012. - V. 79. - P. 348-358. DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1574-6941.2011.01221.x>

*Khlystov O., De Batist M., Shoji H., Hachikubo A., Nishio S., Naudts L., Poort J., Khabuev A., Belousov O., Manakov A., Kalmychkov G.* Gas hydrate of Lake Baikal: Discovery and varieties // *Journal of Asian Earth Sciences*. - 2013. - V. 62. - P. 162-166. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jseaes.2012.03.009>

*Krylov A., Khlystov O., Zemskaya T., Minami H., Hachikubo A., Kida M., Shoji H., Naudts L., Poort J., Pogodaeva T.V.* First discovery and formation process of authigenic siderite from gas hydrate-bearing mud volcanoes in fresh water: Lake Baikal, Eastern Siberia // *Geophysical Research Letters*. - 2008. - V. 35. - L05405. DOI: <https://doi.org/10.1029/2007GL032917>

*Krylov A.A., Khlystov O.M., Hachikubo A., Minami H., Nunokawa Yu., Shoji H., Zemskaya T.I., Naudts L., Pogodaeva T.V., Kida M., Kalmychkov G.V., Poort J.* Isotopic composition of dissolved inorganic carbon in the subsurface sediments of gas hydrate-bearing mud volcanoes, Lake Baikal: Implications for methane and carbonate origin // *Geo-Marine Letters*. - 2010. - V. 30. - P. 427-437. DOI: <https://doi.org/10.1007/s00367-010-0190-2>

*Matveeva T.V., Mazurenko L.L., Soloviev V.A., Klerkx J., Kaulio V.V., Prasolov E.M.* Gas hydrate accumulation in the subsurface sediments of Lake Baikal (Eastern Siberia) // *Geo-Mar Lett.* - 2003. - V. 23. - P. 289-299. DOI: <https://doi.org/10.1007/s00367-003-0144-z>

- Millero F.J.* The Marine Inorganic Carbon Cycle // Chem. Rev. - 2007. - V. 107. - P. 308-341. DOI: <https://doi.org/10.1021/cr0503557>
- Minami H., Shoji H., Khlystov O.* Operation report of multy-phase Gas Hydrate Project II 2014 (MHP II-14), R/V G.U. Vereschagin Cruise, VER-14-03, Environmental and Energy Resources Research Center. – Kitami: Kitami Institute of Technology, 2015, 166 p.
- Parkhurst, D.L., and Appelo, C.A.J.* Description of input and examples for PHREEQC version 3-A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations: U.S. Geological Survey Techniques and Methods, book 6, chap. A43, 2013, 497 p., available only at <http://pubs.usgs.gov/tm/06/a43>.
- Reeburgh W.S.* Oceanic Methane Biogeochemistry // Chem. Rev. - 2007. - V.107. - P.486-513. DOI: <https://doi.org/10.1021/cr050362v>
- Ridgwell A., Zeebe R.E.* The role of the global carbonate cycle in the regulation and evolution of the Earth system // Earth Planet Sci Lett. - 2005. - V. 234. - P. 299-315. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2005.03.006>
- Sakagami X., Takahashi N., Hachikubo A.* Molecular and isotopic composition of hydrate-bound and dissolved gases in the southern basin of Lake Baikal, based on an improved headspace gas method // Geo-Mar Lett. - 2012. - V. 32. - P. 465-472. DOI: <https://doi.org/10.1007/s00367-012-0294-y>
- Sapota T., Aldahan A., Al-Aasm I.S.* Sedimentary facies and climate control on formation of vivianite and siderite microconcretions in sediments of Lake Baikal, Siberia // J. Paleolimnology. - 2006. - V. 36. - P. 245-257. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10933-006-9005-x>
- Whiticar M.J.* Carbon and hydrogen isotope systematic of bacterial formation and oxidation of methane // Chemical Geology. - 1999. - V.161. - P.291-314. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(99\)00092-3](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(99)00092-3)
- Zemskaya T.I., Lomakina A.V., Shubenkova O.V., Pogodaeva T.V., Morozov I.V., Chernitsina S.M., Sitnikova T.Y., Khlystov O., Egorov A.V.* Jelly-like Microbial Mats over Subsurface Fields of Gas Hydrates at the St. Petersburg Methane Seep (Central Baikal) // Geomicrobiology Journal. - 2015. - V. 32. - P. 89-100. DOI: <https://doi.org/10.1080/01490451.2014.910572>
- Zemskaya T.I., Pogodaeva T.V., Shubenkova O.V., Chernitsina S.M., Dagurova O.P., Buryukhaev S.P., Namsaraev B.B., Khlystov O., Egorov A.V., Krylov A.A., Kalmychkov G.V.* Geochemical and microbiological characteristics of sediments near the Malenky mud volcano (Lake Baikal, Russia), with evidence of Archaea intermediate between the marine anaerobic methanotrophs ANME-2 and ANME-3 // Geo-Mar Lett. - 2010. - V. 30. - P. 411–425. DOI: <https://doi.org/10.1007/s00367-010-0199-6>



*Zemskaya T.I., Sitnikova T.Y., Kiyashko S.I., Kalmychkov G.V., Pogodaeva T.V., Mekhanikova I.V., Naumova T.V., Shubenkova O.V., Chernitsina S.M., Kotsar O.V., Chernyaev E.S., Khlystov O.M.* Faunal communities at sites of gas- and oil-bearing fluids in Lake Baikal // *Geo-Mar Lett.* - 2012. - V. 32. - P. 437–451. DOI: <https://doi.org/10.1007/s00367-012-0297-8>

**Krylov A.A.**

St.Petersburg State University, Institute of Earth Science, St. Petersburg, Russia; The All-Russia Scientific Research Institute for Geology and Mineral Resources of the World Ocean named after I.S. Gramberg (VNIIOkeangeologia), St. Petersburg, Russia, akrylow@gmail.com

**Khlystov O.M.**

Limnological Institute Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Irkutsk, Russia, khloleg45@yandex.ru

**Hachikubo A., Minami H.**

Kitami Institute of Technology, Kitami, Japan, hachi@mail.kitami-it.ac.jp, minamihr@mail.kitami-it.ac.jp

**Pogodaeva T.V., Zemskaya T.I.**

Limnological Institute Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Irkutsk, Russia, tatyana@lin.irk.ru, tzema@lin.irk.ru

**Krzhizhanovskaya M.G., Muzafarova L.E., Atanyazov R.Zh.**

St.Petersburg State University, Institute of Earth Science, St. Petersburg, Russia, krzhizhanovskaya@mail.ru, lejkaa@mail.ru

**MECHANISM OF AUTHIGENIC RHODOCHROSITE FORMATION  
IN THE NEAR-BOTTOM SEDIMENTS OF THE SAINT-PETERSBURG-2  
GAS-HYDRATE-BEARING STRUCTURE (CENTRAL BASIN OF THE BAIKAL LAKE)**

*Gas-hydrate-bearing fluid discharge areas are generally marked with authigenic carbonates. The latter can be formed in result of methane oxidation/generation, destruction of organic matter or the mixing of these processes. In most cases, the history of carbonates generation can be steadily reconstructed based on the isotopic data. This article discussed the mechanism of rhodochrosite crystallization, rhodochrosite which was discovered for the first time in the near-bottom sediments of the Baikal Lake gas-hydrate-bearing structures (the St. Petersburg-2 structure). The rhodochrosite formation is related to the cause of its formation were the microbial degradation of organic matter in the zone of methane generation.*

**Keywords:** *authigenic carbonates, rhodochrosite, the methane, gas-hydrate-bearing structure, Lake Baikal.*

### References

Borowski W.S., Paull C.K., Ussler III W. Carbon cycling within the upper methanogenic zone of continental rise sediments: An example from the methane-rich sediments overlying the Blake Ridge gas hydrate deposits. *Marine Chemistry*, 1997, vol. 57, p. 299-311. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0304-4203\(97\)00019-4](https://doi.org/10.1016/S0304-4203(97)00019-4)

Brusnitsyn A.I., Kuleshov V.N., Kalugin P.S. *Genesis karbonatov Parnokskogo zhelezo-margantsevoogo mestorozhdeniya (Polyarnyy Ural)* [Genesis of carbonates from the Parnok ferromanganese deposit, Polar Urals]. *Litologiya i Poleznye Iskopaemye*, 2014, no. 4, p. 336-353.

Gaynutdinova E.A., Eshinimaev B.Ts., Tsyrenzhapova I.S., Dagurova O.P., Suzina N.E., Khmelenina V.N., Namsaraev B.B., Trotsenko Yu.A. *Aerobnye metanotrofnye soobshchestva donnykh osadkov ozera Baykal* [Aerobic methanotrophic communities in the bottom sediments of Lake Baikal]. *Mikrobiologiya*, 2005, vol. 74, no. 4, p. 562-571.

Granina L.Z., Kallender E., Lomonosov I.S., Mats V.D., Golobokova L.P. *Anomalii sostava porovykh vod donnykh osadkov Baykala* [Anomalies in the composition of Baikal Lake bottom sediments pore water]. *Geologiya i geofizika*, 2001, vol. 42, no. 1-2, p. 362-372.

Granina L.Z., Klerks Zh., Kallender E., Leermakers M., Golobokova L.P. *Osobennosti donnykh osadkov i porovykh vod v rayone gidrotermal'nogo proyavleniya na Baykale (bukhta Frolikha)* [Bottom sediments and pore waters near a hydrothermal show in Lake Baikal (Frolikha Bay)]. *Geologiya i geofizika*, 2007, vol. 48, no. 3, p. 305-316.

Hachikubo A., Krylov A., Sakagami H., Minami H., Nunokawa Y., Shoji H., Matveeva T.,

Jin Y.K., Obzhirov A. Isotopic composition of gas hydrates in subsurface sediments from offshore Sakhalin Island, Sea of Okhotsk. *Geo-Mar Lett*, 2010, vol. 30, p. 313-319. DOI: <https://doi.org/10.1007/s00367-009-0178-y>

Honisch B., Ridgwell A., Schmidt D.N., Thomas E., Gibbs S.J., Sluijs A., Zeebe R., Kump L., Martindale R.C., Green S.E., Kiessling W., Ries J., Zachos J.C., Royer D.L., Barker S., Marchitto T.M. The geological record of Ocean acidification. *Science*, 2012, vol. 335, p. 1058-1063. DOI: <https://doi.org/10.1126/science.1208277>

Judd A., Croker P., Tizzard L., Voisey C. Extensive methane-derived authigenic carbonates in the Irish Sea. *Geo-Mar Lett*, 2007, vol. 27, p. 259-267. DOI: <https://doi.org/10.1007/s00367-007-0079-x>

Kadnikov V.V., Mardanov A., Beletsky A.V., Shubenkova O.V., Pogodaeva T.V., Zemskaya T.I., Ravin N.V., Skryabin K.G. Microbial community structure in methane hydrate-bearing sediments of freshwater Lake Baikal. *FEMS microbiology ecology*, 2012, vol. 79, p. 348-358. DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1574-6941.2011.01221.x>

Kalmychkov G.V., Egorov A.V., Kuz'min M.I., Khlystov O.M. *Geneticheskie tipy metana ozera Baykal* [Genetic methane types from Lake Baikal]. *Doklady Akademii Nauk*, 2006, vol. 411, no. 5, p. 672-675.

Khlystov O., De Batist M., Shoji H., Hachikubo A., Nishio S., Naudts L., Poort J., Khabuev A., Belousov O., Manakov A., Kalmychkov G. Gas hydrate of Lake Baikal: Discovery and varieties. *Journal of Asian Earth Sciences*, 2013, vol. 62, p. 162-166. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jseaes.2012.03.009>

Khlystov O.M. *Novye nakhodki gazovykh gidratov v donnykh osadkakh ozera Baykal* [New findings of gas hydrates in the Baikal bottom sediments]. *Geologiya i Geofizika*, 2006, vol. 47, no.8, p. 979-981.

Khlystov O.M., Gorshkov A.G., Egorov A.V., Zemskaya T.I., Granin N.G., Kalmychkov G.V., Vorob'eva S.S., Pavlova O.N., Yakup M.A., Makarov M.M., Moskvina V.I., Grachev M.A. *Neft' v ozere Mirovogo naslediya* [Oil in the lake of world heritage]. *Doklady Akademii Nauk*, 2007, vol. 414, no. 5, p. 656-659.

Klerks Ya., Zemskaya T.I., Matveeva T.V., Khlystov O.M., Namsaraev B.B., Dagurova O.P., Golobokova L.P., Vorob'eva S.S., Pogodaeva T.V., Granin N.G., Kalmychkov G.V., Ponomarchuk V.A., Shodzhi Kh., Mazurenko L.L., Kaulio V.V., Solov'ev V.A., Grachev M.A. *Gidraty metana v poverkhnostnom sloe glubokovodnykh osadkov ozera Baykal* [Methane hydrates in the bottom sediments of Baikal Lake]. *Doklady Akademii Nauk*, 2003, vol. 393, no. 6, p. 822-826.

Knyazeva L.M. *Vivianit v donnykh ilakh ozera Baykal* [Vivianite in bottom muds of Baikal Lake (in Russian)]. *Doklady AN SSSR*, 1964, vol. 97, no. 3, p. 519-522.

*Kollektiv uchastnikov proekta «Baykal-burenie». Pozdnekaynozoyanskaya paleoklimaticheskaya zapis' v osadkakh ozera Baykal (po rezul'tatam issledovaniya 600-m kerna glubokogo bureniya)* [Drilling Project Group. Paleoclimatic record in the late Cenozoic sediments of Baikal Lake (by 600 m deep-drilling data)]. *Geologiya i geofizika*, 2000, vol. 41, no. 1, p. 3-32.

Kontorovich A.E., Kashirtsev V.A., Moskvina V.I., Burshteyn L.M., Zemskaya T.I., Kostyreva E.A., Kalmychkov G.V., Khlystov O.M. *Neftegazonosnost' otlozheniy ozera Baykal* [Petroleum potential of Baikal deposits]. *Geologiya i Geofizika*, 2007, vol. 48, no. 12, p. 1346-1357.

Krylov A., Khlystov O., Zemskaya T., Minami H., Hachikubo A., Kida M., Shoji H., Naudts L., Poort J., Pogodaeva T.V. First discovery and formation process of authigenic siderite from gas hydrate-bearing mud volcanoes in fresh water: Lake Baikal, Eastern Siberia. *Geophysical Research Letters*, 2008, p. 35, L05405. DOI: <https://doi.org/10.1029/2007GL032917>

Krylov A.A., Khlystov O.M., Hachikubo A., Minami H., Nunokawa Yu., Shoji H., Zemskaya T.I., Naudts L., Pogodaeva T.V., Kida M., Kalmychkov G.V., Poort J. Isotopic composition of dissolved inorganic carbon in the subsurface sediments of gas hydrate-bearing mud volcanoes, Lake Baikal: Implications for methane and carbonate origin. *Geo-Marine Letters*, 2010, vol. 30, p. 427-437. DOI: <https://doi.org/10.1007/s00367-010-0190-2>

Krylov A.A., Logvina E.A. *Mekhanizmy formirovaniya autigennykh karbonatov v usloviyakh subakval'nogo diagenеза* [Mechanisms of authigenic carbonates formation during diagenesis]. Proceedings of the All-Russia sedimentological conference, devoted to 100-years of L.B. Rukhin: Leningrad school of lithology. (St. Petersburg, 25-29 September 2012). St. Petersburg: SPbGU, 2012, vol. II, p. 59-60.

Krylov A.A., Khlystov O.M., Zemskaya T.I., Minami Kh., Khachikubo A., Shodzhi Kh., Kida M., Pogodaeva T.P., Naudts L., Poort D. *Formirovanie autigennykh karbonatov v gryazevykh vulkanakh ozera Baykal* [Crystallization of Authigenic Carbonates in Mud Volcanoes at Baikal Lake]. *Geokhimiya*, 2008, no. 10, p. 1051-1062.

Kuleshov V.N. *Evolutsiya izotopnykh uglekislotno-vodnykh sistem v litogeneze. Soobshchenie 1. Sedimentogenez i diagenез* [Evolution of isotopic carbon dioxide – water system in lithogenesis: Communication 1. Sedimentogenesis and diagenesis]. *Litologiya i Poleznye Iskopaemye*, 2001, no. 5, p. 491-508.

Kuleshov V.N. *Mestorozhdeniya margantsa. Soobshchenie 1. Geneticheskie modeli margantseвого rudogeneza* [Manganese deposits: Communication 1. Genetic models of manganese ore formation]. *Litologiya i Poleznye Iskopaemye*, 2011, no. 5, p. 527-550.

Kuz'min M.I., Kalmychkov G.V., Geletiy V.A., Gnilusha V.A., Goreglyad A.V., Khakhaev B.N., Pevzner L.A., Kawai T., Ioshida N., Duchkov A.D., Ponomarchuk V.A., Kontorovich A.E., Bazhin N.M., Makhov G.A., Dyadin Yu.A., Kuznetsov F.A., Larionov E.G., Manakov A.Yu., Smolyakov B.S., Mandel'baum M.M., Zheleznyakov N.K. *Pervaya nakhodka gazovykh gidratov v osadochnoy tolshche ozera Baykal* [The first find of gas hydrates in the sedimentary rocks of Baikal Lake]. *Dokl. Akademii Nauk*, 1998, vol. 362, no. 4, p. 541-543.

Lein A.Yu. *Autigennoe karbonatoobrazovanie v okeane* [Authigenic carbonate formation in the ocean]. *Litologiya i Poleznye Iskopaemye*, 2004, no. 1, p. 3-35.

Lein A.Yu., Ivanov M.V. *Biogeokhimicheskiy tsikl metana v okeane* [Biogeochemical cycle of methane in the Ocean (in Russian)]. Moscow: Nauka, 2009, 576 s.

Lisitsyn A.P. *Protsessy okeanskoy sedimentatsii* [Ocean sedimentation processes]. Moscow: Nauka, 1978, 391 s.

Matveeva T.V., Mazurenko L.L., Soloviev V.A., Klerkx J., Kaulio V.V., Prasolov E.M. Gas hydrate accumulation in the subsurface sediments of Lake Baikal (Eastern Siberia). *Geo-Mar Lett*, 2003, vol. 23, p. 289-299. DOI: <https://doi.org/10.1007/s00367-003-0144-z>

Millero F.J. The Marine Inorganic Carbon Cycle. *Chem. Rev*, 2007, V. 107, P. 308-341. DOI: <https://doi.org/10.1021/cr0503557>

Minami H., Shoji H., Khlystov O. Operation report of multy-phase Gas Hydrate Project II 2014 (MHP II-14), R/V G.U. Vereschagin Cruise, VER-14-03, Environmental and Energy Resources Research Center. Kitami: Kitami Institute of Technology, 2015, 166 p.

Mizandroutsev I.B. *K geokhimii gruntovykh rastvorov. Dinamika Baykal'skoy vpadiny* [About geochemistry of the pore solutions (in Russian)]. Novosibirsk: Nauka. Sib. Otdelenie, 1975, p. 203-231.

Parkhurst, D.L., and Appelo, C.A.J. Description of input and examples for PHREEQC version 3 - A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations: U.S. Geological Survey Techniques and Methods, book 6, chap. A43, 2013, 497 p., available only at <http://pubs.usgs.gov/tm/06/a43>.

Pavlova O.N., Bukin S.V., Lomakina A.V., Kalmychkov G.V., Ivanov V.G., Morozov I.V., Pogodaeva T.V., Pimenov N.V., Zemskaya T.I. *Obrazovanie uglevodorodnykh gazov mikrobnym soobshchestvom donnykh osadkov oz. Baykal* [Production of gaseous hydrocarbons by microbial communities of Lake Baikal bottom sediments]. *Mikrobiologiya*, 2014, vol. 83, no. 6, p. 694-702.

Pogodaeva T.V., Zemskaya T.I., Golobokova L.P., Khlystov O.M., Minami Kh., Sakagami Kh. *Osobennosti khimicheskogo sostava porovykh vod donnykh otlozheniy razlichnykh rayonov ozera Baykal* [Chemical composition of pore waters of bottom sediments in different Baikal areas]. *Geologiya i geofizika*, 2007, vol. 48, no. 11, p. 1144-1160.

Reeburgh W.S. Oceanic Methane Biogeochemistry. *Chem. Rev*, 2007, vol. 107, p. 486-513.

DOI: <https://doi.org/10.1021/cr050362v>

Ridgwell A., Zeebe R.E. The role of the global carbonate cycle in the regulation and evolution of the Earth system. *Earth Planet Sci Lett*, 2005, vol. 234, p. 299-315. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2005.03.006>

Sakagami X., Takahashi N., Hachikubo A. Molecular and isotopic composition of hydrate-bound and dissolved gases in the southern basin of Lake Baikal, based on an improved headspace gas method. *Geo-Mar Lett*, 2012, vol. 32, p. 465-472. DOI: <https://doi.org/10.1007/s00367-012-0294-y>

Sapota T., Aldahan A., Al-Aasm I.S. Sedimentary facies and climate control on formation of vivianite and siderite microconcretions in sediments of Lake Baikal, Siberia. *J. Paleolimnology*, 2006, vol. 36, p. 245-257. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10933-006-9005-x>

Starikova E.V., Kuleshov V.N. *Izotopnyy sostav ( $\delta^{13}S$ ,  $\delta^{18}O$ ) i genezis karbonatov Famenskoy margantsenosnoy formatsii Pay-Khoya* [Isotopic composition ( $\delta^{13}C$  and  $\delta^{18}O$ ) and genesis of carbonates from the famennian manganiferous formation of Pai-Khoi]. *Litologiya i Poleznye Iskopaemye*, 2016, no. 3, p. 233-252.

Whiticar M.J. Carbon and hydrogen isotope systematic of bacterial formation and oxidation of methane. *Chemical Geology*, 1999, vol.161, p. 291-314. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(99\)00092-3](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(99)00092-3)

Zemskaya T.I., Lomakina A.V., Shubenkova O.V., Pogodaeva T.V., Morozov I.V., Chernitsina S.M., Sitnikova T.Y., Khlystov O., Egorov A.V. Jelly-like Microbial Mats over Subsurface Fields of Gas Hydrates at the St. Petersburg Methane Seep (Central Baikal). *Geomicrobiology Journal*, 2015, vol. 32, p. 89-100. DOI: <https://doi.org/10.1080/01490451.2014.910572>

Zemskaya T.I., Pogodaeva T.V., Shubenkova O.V., Chernitsina S.M., Dagurova O.P., Buryukhaev S.P., Namsaraev B.B., Khlystov O., Egorov A.V., Krylov A.A., Kalmychkov G.V. Geochemical and microbiological characteristics of sediments near the Malenky mud volcano (Lake Baikal, Russia), with evidence of Archaea intermediate between the marine anaerobic methanotrophs ANME-2 and ANME-3. *Geo-Mar Lett*, 2010, vol. 30, p. 411-425. DOI: <https://doi.org/10.1007/s00367-010-0199-6>

Zemskaya T.I., Sitnikova T.Y., Kiyashko S.I., Kalmychkov G.V., Pogodaeva T.V., Mekhanikova I.V., Naumova T.V., Shubenkova O.V., Chernitsina S.M., Kotsar O.V., Chernyaev E.S., Khlystov O.M. Faunal communities at sites of gas- and oil-bearing fluids in Lake Baikal. *Geo-Mar Lett*, 2012, vol. 32, p. 437-451. DOI: <https://doi.org/10.1007/s00367-012-0297-8>

© Крылов А.А., Хлыстов О.М., Хачикубо А., Минами Х., Погодаева Т.В., Земская Т.И., Кржижановская М.Г., Музафарова Л.Э., Атанязов Р.Ж., 2017