

Федеральное государственное автономное  
образовательное учреждение высшего образования  
«Национальный исследовательский Томский политехнический университет»

*На правах рукописи*

Оберемок Ирина Андреевна

ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ЗОН РАЗГРУЗКИ МЕТАН-  
СОДЕРЖАЩИХ ФЛЮИДОВ НА ШЕЛЬФЕ МОРЕЙ ВОСТОЧНОЙ АРКТИКИ

Специальность: 1.6.4. – Минералогия, кристаллография. Геохимия,  
геохимические методы поисков полезных ископаемых (геолого-минералогические  
науки)

Диссертация  
На соискание учёной степени  
Кандидата геолого-минералогических наук

Научный руководитель  
д.г.-м.н., доцент  
Н.В. Гусева

Томск – 2024

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	3
1 ИЗУЧЕННОСТЬ НАУЧНОЙ ПРОБЛЕМЫ .....	11
1.1 История изучения газогидратов и эмиссии метана в Арктике.....	11
1.2 Геохимические процессы в местах разгрузки метан-содержащих флюидов	17
2 ХАРАКТЕРИСТИКА РАЙОНА ИССЛЕДОВАНИЯ.....	29
2.1 Море Лаптевых.....	29
2.1.1 Физико-географическое положение.....	29
2.1.2 Гидрологическая характеристика.....	31
2.1.3 Особенности геолого-тектонического строения .....	32
2.2 Восточно-Сибирское море .....	34
2.2.1 Физико-географическое положение.....	34
2.2.2 Гидрологическая характеристика.....	36
2.2.3 Особенности геолого-тектонического строения .....	37
2.3 Особенности шельфа морей Восточной Арктики .....	41
3 ОБЪЕКТ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	44
3.1 Объект исследования.....	44
3.2 Методы исследования вещественного состава.....	47
3.2.1 Состав органического вещества донных осадков .....	47
3.2.2 Элементный состав донных осадков .....	53
3.2.3 Состав поровых вод .....	59
4 ОРГАНИЧЕСКОЕ ВЕЩЕСТВО ДОННЫХ ОСАДКОВ .....	61
5 РАСПРОСТРАНЕННОСТЬ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В ДОННЫХ ОСАДКАХ .....	87
6 ФОРМЫ НАХОЖДЕНИЯ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В ДОННЫХ ОСАДКАХ .....	103
6.1 Особенности применения метода селективного выщелачивания для исследования донных осадков.....	103
6.2 Результаты селективного выщелачивания образцов донных осадков шельфа морей Восточной Арктики .....	107
7 ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ПОРОВЫХ ВОД.....	136

8 ПЕРЕРАСПРЕДЕЛЕНИЕ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ В СИСТЕМЕ «ПОРОВЫЕ ВОДЫ – ДОННЫЙ ОСАДОК» ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ РАЗГРУЗКИ МЕТАН-СОДЕРЖАЩИХ ФЛЮИДОВ .....	151
ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....	156
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	159

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность.** В последние десятилетия проблема оценки влияния парниковых газов на изменение климата стала одной из наиболее актуальных для мирового сообщества. Особое внимание уделяется уточнению потоков парниковых газов из естественных экосистем, в т.ч. из морских, а также оценкам их устойчивости в ответ на климатические изменения (Hoegh-Guldberg & Bruno, 2010).

Известно, что Арктика является регионом особого внимания в контексте климатических изменений, в котором темпы роста средней температуры превышают общемировые тенденции в 2 – 4 раза (IPCC, 2014, 2019, 2023; Jacobs et al, 2021; Rantanen et al., 2022), что запускает сложный каскад положительных обратных связей, одной из которых является приближение подводной мерзлоты и газогидратных скоплений к критическому состоянию (Andrews et al., 2015). За последние 15 лет на шельфе морей Восточной Арктики (МВА) было обнаружено более 2000 районов массивной разгрузки метана (сипов) (Shakhova et al., 2015; Baranov et al., 2020), которые влияют на локальные геохимические условия седиментации, диагенеза и процессы взаимодействия в системе «вода – донный осадок – органическое вещество».

Вопрос о возможности существования скоплений газа в криолитозоне в газогидратной форме впервые был поднят в середине 1950-х гг., (Мельников П.И. и др., 1989), а изучение эмиссии метана (растворенного  $\text{CH}_4$  в водах) на шельфе МВА в контексте вклада в климатические изменения впервые началось в 1994 г. (Shakhova, N. et al., 2019). Однако низкие пределы обнаружения аналитического оборудования, применяемого в то время, ограничивали решение данного вопроса. Впоследствии, к 2010 г. был оценен интегральный поток метана в атмосферу (~8 Тг/год) (Shakhova, N. et al., 2010), выделяемый шельфом МВА без точного понимания источников и происхождения выделяющегося газа: сочится ли он на поверхность по миграционным каналам из залежей термогенного газа или это газ, выделяемый при диссоциации газогидратов (Shakhova N. et al., 2014, 2015). На данный момент отсутствует единое мнение о генезисе метана, поступающего в воды шельфа. Биогенная теория опирается на уникальную палеоклиматическую

характеристику региона, состоящую из циклов трансгрессии-регрессии и на аккумулятивную геоморфологию морского дна. Однако сложная тектоника региона с обилием разломов не исключает их роль в качестве подводящих каналов для миграции термогенного газа (Сафронов и др. 2015). По изотопным соотношениям метан в прибрежной части является преимущественно биогенным (Sapart et al., 2017), а в зоне внешнего шельфа – термогенным (Steinbach et al., 2021).

Кроме этого, актуальными являются проблемы не только количественной оценки потоков эмиссии метана в атмосферу, но и геохимическая характеристика зон разгрузки метан-содержащих флюидов.

Ранее проведенные исследования охватывали вопросы поисков органических (Grinko et al., 2021) и неорганических индикаторов-трассеров разгрузки метан-содержащих флюидов (Haley et al., 2004; Sato et al., 2012; Kravchishina et al., 2021; Рубан и др., 2020, 2021 и др.), поведения редокс-чувствительных элементов как в донных осадках, так и в поровых водах (Smrzka et al., 2021; Guseva et al., 2021 и др.), а также фокусировались на исследовании процессов аутигенного минералообразования в зонах эмиссии (Kravchishina et al., 2021; Рубан и др., 2020, 2021; Ruban et al., 2022, 2024). Кроме этого, в местах фокусированной разгрузки метан-содержащих флюидов (сипах) интенсифицируются процессы анаэробного окисления метана (АОМ) и сульфатредукции, вызываемые жизнедеятельностью консорциумов метанотрофов и сульфатредуцирующих бактерий (Reeburgh, 2007; Voetius et al., 2000). В свою очередь, совместное течение этих двух процессов запускает аутигенное карбонат- и сульфидообразование.

Таким образом, в зонах разгрузки метан-содержащих флюидов формируются специфичные биогеохимические условия, влияющие на процессы перераспределения химических элементов в системе «вода – донный осадок – органическое вещество», что необходимо учитывать при обосновании принципов трассировки этих зон для оценки влияния эмиссии на экосистемную устойчивость в процессе климатических изменений.

**Цель исследования** – выявить особенности состава и взаимодействия компонентов системы «поровые воды – донные отложения – органическое вещество» на шельфе морей Восточной Арктики в условиях разгрузки метан-содержащих флюидов.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

(1) исследовать состав органической компоненты донных осадков с помощью пиролитического и биомаркерного анализа;

(2) выявить особенности элементного состава донных осадков и поровых вод в условиях разгрузки метан-содержащих флюидов и на фоновых участках;

(3) оценить формы нахождения химических элементов в донных осадках методом последовательной экстракции и выявить закономерности их изменения в зонах газовой разгрузки на шельфе МВА;

(4) выявить особенности перераспределения химических элементов в системе «поровые воды – донные осадки – органическое вещество», в том числе при разной интенсивности и способах разгрузки метан-содержащего флюида (преимущественно диффузионный или пузырьковый (конвекционный) тип разгрузки).

**Объектом исследования** являются донные осадки и поровые воды шельфа моря Лаптевых и Восточно-Сибирского моря.

**Фактический материал и методы исследования.** Фактическим материалом для написания данной работы послужили результаты анализа вещественного состава поровых вод (40 образцов) и донных осадков (24 образца), отобранных во время научно-исследовательской экспедиции на борту НИС «Академик М. Келдыш» осенью 2020 года из зон задокументированной разгрузки газового флюида (по данным гидроакустических аномалий) и зон вне метанового просачивания.

Состав органического вещества (ОВ) определен с использованием пиролитического метода на пиролизаторе Rock Eval 6 Turbo фирмы Vinci Technologies (режим Reservoir). Полученные хлороформенной экстракцией в аппаратах Сокслета битумоиды анализировались на тандемном квадруполь-

времяпролетном газовом хромато-масс-спектрометре Agilent 7890B (GC) – Agilent Q-TOF 7200 (MS) в режиме MS-MS в международной научно-образовательной лаборатории изучения углерода арктических морей НИ ТПУ. Определение форм нахождения химических элементов в донных осадках осуществлялось по методике BCR (Ure et al., 1993; Rauret et al., 1999). Растворенные микроэлементы в поровых водах и фракциях селективной экстракции из донных осадков определяли методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ICP-MS, NexIon 300D, Perkin Elmer, Waltham, MA, USA) в аккредитованной Проблемной научно-исследовательской лаборатории гидрогеохимии ТПУ, элементный состав донных осадков определялся методом инструментального нейтронно-активационного анализа (ИНАА) на исследовательском ядерном реакторе ИРТ- ИЯТШ ТПУ.

**Научные положения, выносимые на защиту:**

**Первое защищаемое положение.** Состав органического вещества донных осадков шельфа морей Восточной Арктики преимущественно определяется естественными условиями осадконакопления, нежели чем разгрузкой метан-содержащих флюидов. Для моря Лаптевых характерен устойчивый латеральный перенос терригенного органического вещества от прибрежной зоны к внешнему шельфу. В прибрежной зоне и на срединном шельфе моря Лаптевых происходит обогащение донных осадков Ca, As, Sr, La, Ce, Nd, Sm, Tb, Au, и Th, что в большей степени обусловлено влиянием береговой эрозии и стока р. Лена.

**Второе защищаемое положение.** Разгрузка метан-содержащих флюидов влияет на элементный состав поровых вод и незначительно отражается на их ионном составе. В поровых водах зон разгрузки метана на шельфе Моря Лаптевых наблюдается увеличение концентрации P, Fe, W, Ba, B, Ag, Sb, Cr, а в характеристических точках Восточно-Сибирского моря – P, Fe, Pb, Sn, Th. В этих же зонах в поровых водах отмечается снижение концентраций U, Ti, Mo, PЗЭ, Pb, Zn, и U, Ti, Sb, Au, соответственно. При этом P, Fe, U, Ti могут рассматриваться как универсальные индикаторы разгрузки метан-содержащих флюидов в рассматриваемых поровых водах.

**Третье защищаемое положение.** В условиях разгрузки метан-содержащих

флюидов в значительной степени происходит изменение в соотношении форм нахождения химических элементов в донных осадках на шельфе моря Лаптевых, в меньшей степени в характерных точках срединного шельфа Восточно-Сибирского моря. На шельфе моря Лаптевых в зонах разгрузки флюида отмечается значимый рост доли обменной формы для Mg, Ca, Sr, Mn и окисляемой – для Fe, Cu, Mn.

**Научная новизна.** Получены новые данные о вещественном составе поровых вод, донных осадков и ОВ донных осадков шельфа МВА. Установлена распространенность 28 химических элементов в донных осадках и 59 элементов в поровых водах. По геохимическим маркерам оценен вклад терригенного ОВ в составе донных осадков исследуемых акваторий, а также выявлены элементы-трассеры терригенного сноса. Установлена зависимость между типом разгрузки метан-содержащих флюидов на шельфе моря Лаптевых и Восточно-Сибирского моря и геохимическими характеристиками донных отложений и поровых вод. Впервые установлены соотношения форм химических элементов в донных отложениях и закономерности их изменения в зонах газовой разгрузки на шельфе МВА. Установлены элементы в составе поровых вод, реагирующие на эмиссию метана. На основе анализа величины коэффициента геохимической подвижности продемонстрированы особенности перераспределения химических элементов в система «поровая вода – донные осадки».

**Достоверность результатов работы.** Достоверность результатов исследования обеспечена достаточным объемом фактического материала, анализом образцов проб поровых вод и донных осадков в аккредитованной лаборатории с использованием современного оборудования и аттестованных методик. Помимо этого, проведен детальный анализ фактического материала и литературы по теме исследования в парадигме современных представлений о формировании вещественного состава донных осадков, ОВ и поровых вод. Результаты исследования многократно апробированы на различных международных и всероссийских конференциях, а также опубликованы в рецензируемых российских и зарубежных журналах.

**Практическая значимость работы.** Установленные автором



геохимические особенности поровых вод и донных осадков моря Лаптевых и Восточно-Сибирского моря представляют ценность для обоснования фоновых характеристик среды для дальнейшего экологически ответственного и эффективного освоения арктических акваторий как ключевого приоритета научно-технологического развития Российской Федерации (Указ Президента № 164 от 05.03.2020 г.). Более того, анализ зон разгрузки метан-содержащих флюидов в сравнении с участками, не подвергнутыми эмиссии газа, важен с точки зрения трассирования георисков, как в аспекте укрепления энергетического потенциала России, так и расширения логистических возможностей.

Кроме этого, полученные данные о молекулярном составе органической компоненты, элементном составе и формах нахождения химических элементов могут быть использованы для уточнения региональных закономерностей седиментации, диагенеза для комплексной оценки устойчивости экосистемы в условиях изменения климата, что соответствует одному из приоритетных направлений научно-технологического развития – «Адаптация к изменениям климата, сохранение и рациональное использование природных ресурсов» – и важнейшим наукоемким технологиям, согласно Указу Президента №529 от 18.06.2024.

**Апробация работы и публикации.** В ходе работы была опубликована 21 работа (1 тезис в процессе опубликования), включая 5 статей, индексируемых базами данных SCOPUS и Web of Science.

Результаты работ были представлены на международных и всероссийских конференциях и форум-конкурсах, где были удостоены дипломами: Международного научного симпозиума студентов, аспирантов и молодых ученых имени академика М.А. Усова «Проблемы геологии и освоения недр» (г. Томск, 2019 – 2024), International Forum-Contest of Students and Young Researchers «Topical Issues of Rational Use of Natural Resources» (г. Санкт-Петербург, 2020, 2021), Международной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов» (г. Москва, 2020, 2023), International Youth scientific and practical Congress «OIL & GAS HORIZONS» (г. Москва, 2020), Всероссийской

конференции-конкурсе студентов и аспирантов «Актуальные проблемы недропользования» (г. Санкт-Петербург, 2021), Международной научно-практической конференция, (г. Севастополь, 2024), Международной научно-практической конференции «Морские исследования и образование (MARESEDU – 2024)» (г. Москва, 2024).

За данную работу автор был удостоен гранта «Лучший молодой ученый 2020» (UNESCO, г. Санкт-Петербург).

Отдельные разделы работы были выполнены в рамках гранта РФФИ № 19-77-00067 «Уточнение механизмов переноса и трансформации наземного органического углерода на шельфе Восточно-Сибирской Арктики», гранта РФФИ №24-17-20030 «Характерные особенности геохимии системы вода-осадок в зонах активных газопроявлений Черного моря и арктических морей», также данное исследование было поддержано Министерством науки и высшего образования Российской Федерации (Соглашение 075-10-2021-093) и Государственное Задание РФ «Наука» проект FSWW-2023-0008). Результаты получены при финансовой поддержке работы, реализуемой в рамках государственной программы федеральной территории «Сириус» «Научно-технологическое развитие федеральной территории «Сириус» (Соглашение №18-03 от 10.09.2024).

**Личный вклад автора.** Автор собственноручно осуществлял подготовку образцов донных осадков и поровых вод для проведения дальнейших исследований. Выполнял хлороформенную экстракцию из донных отложений, подготовку экстрактов к хромато-масс-спектрометрическому анализу. Прорабатывал идеологию и осуществлял планирование и проведение работ по селективному выщелачиванию, а также комплекс сопутствующих работ по подготовке образцов к исследованиям. Автором лично проведена статистическая обработка и интерпретация полученных результатов и сформулированы защищаемые положения, представленные в диссертационной работе, на основе комплексного системного анализа полученного фактического материала.

**Структура и объем диссертации.** Диссертация объемом 193 страницы машинописного текста состоит из введения, 8 глав, заключения, списка литературы

из 298 наименований, содержит 68 рисунков и 28 таблиц.

**Благодарности.** Автор выражает глубокую признательность научному руководителю д.г.-м.н. профессору Гусевой Наталье Владимировне и к.г.-м.н. Гершелис Елене Владимировне, а также д.г.-м.н. Арбузову Сергею Ивановичу за формирование фундамента знаний по геохимии и д.г.н Семилетову Игорю Петровичу за идейное лидерство и вдохновение. За помощь и определяющий вклад в работу автор благодарит коллектив Лаборатории геологии месторождений нефти и газа ТПУ в лице Смирновой Н.А., Чекменевой Д.В., Терехова Д.И. и Кашапова Р.С. За помощь в предоставлении недостающего оборудования особую благодарность автор выражает к.ф.-м.н. Пестереву А.В. и Захарову А.С., а также коллективу ПНИЛ гидрогеохимии ТПУ за определение химического состава поровых вод и селективных вытяжек. Также автор выражает признательность Космачу Д.А. за предоставленные данные по содержанию метана. За ценные советы и поддержку автор выражает глубокую признательность к.г.-м.н. Рубану А.С., к.г.-м.н. Пургиной Д.В., к.г.-м.н. Моисеевой Ю.А., к.х.н. Гринько А.А., Полтавской Н.А. и к.м.н. Караваевой Е.М.

## 1 ИЗУЧЕННОСТЬ НАУЧНОЙ ПРОБЛЕМЫ

### 1.1 История изучения газогидратов и эмиссии метана в Арктике

Вопрос о возможности существования скоплений газа в криолитозоне в иной форме, чем в состоянии свободного газа, впервые был поднят в середине 1950-х гг., когда при освоении природных ресурсов в криолитозоне России произошли выбросы газа, причинившие вред людям, нанесшие ущерб оборудованию и ставшие серьезной проблемой, требующей немедленного решения (Мельников П.И. и др., 1989). На Аляске и в северных районах Канады также были зафиксированы аналогичные выбросы газа (Dallimore & Collett, 1995), для которых были характерны следующие особенности (Истомин и др., 2006, 2009; Ершов и др., 1991):

- 1) Небольшая глубина первых проявлений (с глубины 20 м);
- 2) Эмиссия газа происходила в районах, где под многолетнемерзлыми породами (ММП) не прогнозировалось значительных ресурсов газа/нефти;
- 3) Эмиссия из разновозрастных отложений различного литологического состава (песка, ила, глины);
- 4) Объемы выделяющегося газа значительно превосходили объемы порового пространства.

Проведение детальных геологоразведочных работ на Крайнем Севере расширило фактическую базу для анализа данного явления и формирования первых гипотез. Так во второй половине XX века в российской Арктике были проведены геологоразведочные исследования со значительным объемом бурения. Толщина ММП на всех участках исследования превышала несколько сотен метров, что исключало возможность поступления термогенного газа к скважинам из газовых залежей. На тот момент считалось, что «вечная мерзлота», связанная льдом, гарантирует герметичность, то есть является почти непроницаемой для миграции термогенных углеводородов. Анализ проб газа показал, что образцы преимущественно состоят из метана (78,3–99,8 %), а более тяжелые углеводороды обнаружены только на двух участках (0,01–0,07%) (Yakushev & Chuvilin, 2000).

Изотопная сигнатура  $\text{CH}_4$  в большинстве проб указывала на биогенное (микробное) происхождение газа ( $\delta^{13}\text{C}$  от  $-70,4\%$  до  $-74,6\%$ ); в некоторых пробах термогенный  $\text{CH}_4$  идентифицировали по наличию более тяжелых углеводородов, таких как этан (2 – 5%), пропан и бутан (0,5 – 3%), битум.

За залповыми выбросами последовали непрерывные потоки газа с дебитом от 500 до 500000  $\text{м}^3/\text{сут}$ , которые в некоторых районах продолжались до семи месяцев. В одной наблюдаемой скважине за 11 месяцев было выброшено  $5 \cdot 10^7$   $\text{м}^3$  метана (Istomin et al., 2009).

Было высказано предположение, что выбросы газа инициированы разрушением гидратов из-за снижения давления, а также за счет термического воздействия, сопровождающего бурение скважин.

Арктический регион – максимально чувствительный реципиент климатических изменений (IPCC, 2023), которые в т.ч. отражаются на направленности осадочных процессов. В первую очередь это выражается в изменении объема и состава поставляемого в бассейн седиментации осадочного материала, его пространственном распределении в акватории, скоростях осадконакопления, активизации различных биохимических процессов и т.д., что потенциально смещает окислительно-восстановительные процессы в системе «донные осадки – поровая вода – ОВ» (Рубан А. С. et al, 2021).

В циркумарктическом регионе сосредоточен высокий углеводородный потенциал, включающий колоссальные ресурсы жидких углеводородов и газа в свободном и гидратном состояниях (Богоявленский и др., 2018). Огромные запасы термолабильных шельфовых гидратов сосредоточены на шельфе морей Восточной Арктики, которые последние 30 лет деградируют с удвоенной скоростью (Shakhova et al., 2019, Romanovskii et al., 2005, Mestdagh et al, 2017).

Изучение эмиссии метана (растворенного  $\text{CH}_4$  в водах) на шельфе морей Восточной Арктики (МВА) впервые началось в 1994 году. Аналитические методы, применявшиеся в тот период, имели предел обнаружения около 15 нМ растворенного  $\text{CH}_4$  в морской воде (Semiletov I.P., 1999). Из-за этого ограничения  $\text{CH}_4$  не был обнаружен в большинстве (из более чем 400) проб морской воды,

взятых в ходе трех экспедиций, поэтому первоначально был сделан вывод, что шельфовые воды не служат источником  $\text{CH}_4$  в атмосферу (Semiletov I.P., 1999).

В последующие годы непрерывные измерения растворенного  $\text{CH}_4$  вдоль траектории судна проводились в поверхностных водах не только на шельфе МВА, но и в поверхностных водах других российских арктических и субарктических морей, включая Баренцево море, Карское море, Берингово море, Охотское море и Японское море (Kosmach D. et al., 2015). Выборка по морям уже на тот момент показала, что по сравнению с остальными морями, моря Восточной Арктики характеризуются повышенными концентрациями растворенного метана (Shakhova et al, 2015).

На базе накопленных данных (за 2003-2008 гг.) и предварительного понимания факторов, контролирующих интегральные выбросы (площадь ледяного покрова в летний и зимний период; диффузионный или пузырьковый механизм переноса  $\text{CH}_4$  в толще воды; фоновая или сиповая точка), была предпринята попытка оценить общий годовой поток  $\text{CH}_4$ , выделяемый шельфом МВА, и он составил  $\sim 8$  Тг  $\text{C}-\text{CH}_4$  в атмосферу (Shakhova, N. et al., 2010, 2019).

Однако, на тот момент ещё не было точного понимания, какой природы выделяющийся метан: сочится ли он на поверхность по миграционным каналам из залежей термогенного газа или это газ, выделяемый при диссоциации газогидратов. Иными словами, был оценен интегральный поток (Shakhova N. et al., 2014, 2015).

В 2009 году впервые были гидроакустически зафиксированы структуры, похожие на вспышки, месторасположение которых совпадало с локальными максимумами метана в приповерхностной воде.

Во время экспедиций 2009-2010 гг. была количественно оценена эмиссия метана из «горячей точки» (сипа) и составила  $290 \text{ мг/м}^2$  в сутки. Эти цифры в 10 раз превышали прогнозы. Данные работы позволили скорректировать количество ежегодно выделяемого метана с шельфа МВА в атмосферу до 17 Тг  $\text{CH}_4$  в год.

Для количественной оценки потоков  $\text{CH}_4$ , переносимых пузырьками, поднимающимися с морского дна, в 2011 – 2012 годах впервые использовали гидролокатор с пузырьковыми изображениями (Рисунок 1.1.1).

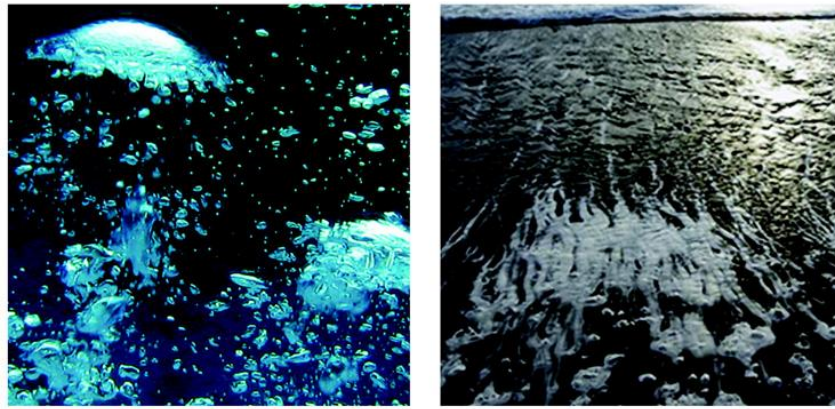


Рисунок 1.1.1 – Снимки с гидролокатора в водной толще (слева) и снимок с поверхности (справа) пузырьков метана в «горячих точках» - сипах (Shakhova et al., 2019)

По различию в диаметре сочащихся пузырьков, было выявлено, что площадной поток варьируется в зависимости от количества выходов в пределах зоны фильтрации. Было рассчитано, что средние потоки  $\text{CH}_4$  из малых, средних и крупных сипов составили  $30,8 \text{ г CH}_4/\text{м}^2$  в день,  $88 \text{ г CH}_4/\text{м}^2$  и  $176 \text{ г CH}_4/\text{м}^2$  в день, соответственно (Shakhova et al., 2015).

Цикл метана является важным компонентом биогеохимического цикла углерода в океане (Семилетов, 2017). Метан может поступать в морские бассейны либо из глубоких гидротермальных источников, грязевых вулканов и метановых просачиваний (сипов), либо синтезироваться *in situ* в осадках и толще воды пелагическими микроорганизмами (Samyulina et al., 2021).

Изменения баланса метана в морских отложениях отражается на глобальном климате и вызывает изменения окружающей среды (Meng Jin et al., 2024). Во многих научных работах высказываются предположения, что ряд глобальных событий в геологической истории могут быть связаны с массивной эмиссией метана в результате крупномасштабного разложения гидратов морском дна, такие как: окончание Мариноского оледенения на Земле (Jiang et al., 2003); пермско-триасовое глобальное потепление и массовое вымирание (Bernier, 2002), повышение температуры воды во время «последнего палеоценового термического максимума» (Dickens et al., 1995; 2011), быстрое изменение климата на границе олигоцена и миоцена (Kim and Zhang, 2022).

На данный момент на шельфе МВА задокументировано более 2000 очагов инфильтрации метана различной интенсивности (сипы – «cold seeps») (Shakhova et al., 2015; Baranov et al., 2020). Концентрации растворенного метана в придонной воде в зонах выхода метановых сипов достигают 300 – 650 нМ, а иногда достигают 5000 нМ (Shakhova et al., 2010; Savvichev et al., 2018). В среднем, концентрации метана в верхних горизонтах водной толщи над метановыми сипами и на удалении от них имеют сопоставимые значения в пределах 25,9–50,4 нМ (Samylina et al., 2021), что свидетельствует о значительном перенасыщении метаном поверхностных вод шельфа МВА, относительно равновесных к атмосфере вод Тихого (5-7 нМ) и Атлантического океанов (3,5 – 4 нМ) (Damm et al., 2010).

Оценки потоков метана в атмосферу с шельфа МВА разнятся и варьируются от 2 до 17 Тг/год (Shakhova et al., 2010, 2014; Thornton et al., 2016; Malakhova & Golubeva, 2022). Однако преобладающая часть  $\text{CH}_4$  окисляется микробной активностью, а также сдерживается за счет стратификации водной толщи и ледового покрова, в результате только 5-10 % метана поступает в атмосферу (Samylina et al., 2021; Malakhova & Golubeva, 2022).

Изучено, что первичным барьером для  $\text{CH}_4$  являются аэробные метанотрофные бактерии и анаэробные консорциумы бактерий (Savvichev et al., 2018), а также, предположительно, процесс аутигенного карбонатообразования (Кравчишина и др., 2021) и сульфидообразования (Рубан и др., 2021), протекающие в сульфат-метановой транзитной зоне. Диффузионный метан практически полностью изымается из обращения на сульфат-редукционном биофильтре, а массивный выброс пузырькового метана (со средним радиусом пузырей в 0,7 см, (Shakhova et al., 2015)) в районах мегасипов происходит по сквозным каналам разгрузки – газовыводящим путям (Шахова и др., 2009; Shakhova et al., 2010). Метан, прошедший первый «фильтр», диффундирует в водную толщу и окисляется метанотрофным бактериопланктоном, образующим второй биофильтр (Кравчишина и др., 2021).

На данный момент отсутствует единое мнение о генезисе метана на шельфе МВА. Биогенная теория опирается на уникальную климатическую характеристику



региона, состоящую из циклов трансгрессии-регрессии и на аккумулятивную геоморфологию морского дна. Однако, сложная тектоника региона с обилием разломов не исключает их роль в качестве подводящих каналов для миграции термогенного газа (Сафронов и др. 2013).

Легкий изотопный состав углерода растворенного в воде метана указывает на микробный источник генерации (Кравчишина и др., 2021). Однако, часто микробные процессы в донных осадках маскируют геохимические трассеры термогенного флюида. Так, изотопный состав углерода карбонатных корок, образованных в местах эмиссии метана, указывает на преимущественно термогенный источник углерода карбонатов (Кравчишина и др., 2021).

Шельф МВА имеет статус перспективной нефтегазоносной провинции (Григоренко и др., 2007). По данным многоканальной сейсморазведки (Богоявленский и др., 2018), на шельфе моря Лаптевых были обнаружены потенциальные залежи/ловушки газа. Более того, спорадическое распространение многолетнемерзлых пород в зоне внешнего шельфа (Cramer et al, 2005; Varanov et al., 2020), также может служить аргументом в пользу миграции глубинных углеводородов (Кравчишина и др., 2021).

В работе (Севастьянов В.С. и др., 2021) проводился анализ генезиса метана зоны, массивированный разгрузки близ хр. Гаккеля и системы разломов на внешнем шельфе моря Лаптевых. Было обнаружено, что на некоторых сиповых станциях концентрации предельных углеводородов (УВ) превосходят концентрацию непредельных УВ, что указывает на преимущественно термогенную генерацию газа. Также был зафиксирован биогенный диметилсульфид на глубинах до 50 см (до 138 мкг/л), являющийся следствием работы микроорганизмов. Был сделан вывод, что на некоторых сиповых полигонах в ходе вертикальной миграции термогенный газ смешивается с биогенным газом разрушающихся газогидратов (Севастьянов В.С. и др., 2021, 2023).

В целом, по изотопным сигнатурам, метан в прибрежной части имеет преимущественно биогенный генезис и подпирается газовым фронтом (Sapart et al.,

2017), а в зоне внешнего шельфа – термогенный, выходящего по трубам разгрузки (Steinbach et al., 2021).

## **1.2 Геохимические процессы в местах разгрузки метан-содержащих флюидов**

Говоря прицельно о влиянии разгрузки метан-содержащих флюидов на геохимическую обстановку среды осадконакопления, в том числе на изменении в химическом составе и формах нахождения элементов, следует осветить базовые факторы формирования химического состава донных осадков.

Физические, химические и биологические факторы оказывают влияние на формирование химического состава донных отложений. Эти факторы тесно взаимосвязаны и действуют в совокупности (Лукашин, 1981; Мизандронцев, 1990; Даувальтер, 2012).

К физическим факторам относят гранулометрический состав пород, удельную площадь поверхности зерен, емкость катионного обмена (ЕКО), поверхностный заряд, плотность, пористость, водопроницаемость. Так, существует тесная обратная корреляция между уменьшением размерности зерен и увеличением концентраций химических элементов.

За биологическими факторами стоит жизнедеятельность гидробионтов, заключающаяся как в продуцировании катализаторов, ингибиторов (энзимы, ферменты), так и в потреблении и перераспределении элементов с последующим захоронением.

Химические факторы отождествлены с фазовыми ассоциациями (поровая вода, сульфиды, карбонаты, ОВ) и выражены в адсорбции, комплексообразовании, диффузии.

ЕКО – это способность удерживать на своей поверхности катионы, предположительно, благодаря сорбционным возможностям анионов (СООН, ОН, FeOH, SiOH). Главными коллекторами микроэлементов в донных отложениях являются оксиды и гидроксиды Fe и Mn, ОВ, глинистые минералы. Фернер У. (Förstner et al., 1982) строил следующий ряд по аккумулятивной способности

коллекторов микроэлементов: окислы и гидроокислы Mn > ОВ > окислы и гидроокислы Fe > глинистые минералы (Лукашин, 1981; Мизандронцев, 1990; Даувальтер, 2012).

Так оксиды и гидроксиды Fe и Mn являются прекрасными коллекторами тяжелых металлов в системе «поровая вода – донные осадки» (Horowitz & Cronan, 1976), что выражается в широком распространении железомарганцевых конкреций и покровных пленок на различных минералах и частицах.

Для глинистых минералов также характерна высокая аккумуляционная емкость, за счет малого размера зерна, большой площади поверхности, отрицательного заряда на поверхности за счет замещения  $Si^{4+}$  на  $Al^{3+}$ . Также сорбционная способность зависит от разновидности глинистых минералов: монтмориллонит > иллит > хлорит.

Для ОВ характерна высокая адсорбционная способность из-за значительного отрицательного заряда на поверхности, способности к физическому улавливанию, в том числе за счет стабильности органо-минеральных комплексов. Так, ОВ может концентрировать от 1 до 10 % сухого веса Co, Cu, Fe, Pb, Mn, Mo, Ni, Ag, V, Zn (Swanson et al., 1966; Himer et al., 1990).

Водные системы являются динамическими как механически, так и химически. При изменении физико-химических условий (рН, Eh и др.) возможен выход тяжелых металлов из донных отложений и их диффузия из поровых вод. Селективное выщелачивание определяет фазовый подход к оценке содержания химических элементов, то есть сфокусировано на идентификации субстратов или «коллекторов», на которых происходит аккумуляция элементов (карбонаты, ОВ, сульфиды, силикаты и т.д.). Данный подход информативен, когда элементы могут быть связаны с различными фазами одновременно.

Исследования Д. Сексби (Saxby, 1969) показали, что силы атомных и молекулярных связей тяжелых металлов и коллоидов, взвешенных веществ и донных отложений могут быть от легкоразрушаемых (адсорбция) до устойчивых (химически связанных).

Геохимическая изменчивость отражается в непостоянстве состава

минеральных индивидов, химических элементов и их совокупностей, которое является следствием меняющихся условий внешней среды и внутренних факторов самоорганизации вещества. Она предстает в качестве одного из проявлений общей изменчивости геологических объектов как их важнейшего свойства (Гавриленко В.В., 1998).

Для предсказания поведения элементов в компонентах окружающей среды, их подвижности и доступности для живых организмов, процессов захоронения или эмиссии из донных отложений или почв необходимы знания о существующих формах нахождения элементов и физико-химических процессах, происходящих на границе раздела «вода – твердое вещество» (Алексеев В.А., 2000).

Формы нахождения химических элементов напрямую зависят от геохимической обстановки среды (рН, Eh, содержание ОВ и т.д.). Следовательно, по изменению фракционного состава химических элементов можно сделать вывод о геохимической изменчивости среды.

В целом, форма нахождения элемента напрямую влияет на миграционную способность химических элементов, например, поведение загрязняющих веществ в ландшафте характеризуется не столько уровнем их валового содержания в депонирующей среде, сколько их фракционным составом. Формы нахождения характеризуют способность элементов к миграции из депонирующей среды в сопредельные среды, а также позволяют оценить величину и направление миграционных потоков, опасность загрязнения или истощения депонирующей среды (в особенности, почв) биологически важными элементами для растений, животных, человека. Так, например, подвижные формы (обменная и восстанавливаемая) вовлекаются в биогеохимический цикл и в водную миграцию.

Формы нахождения определяются как прямыми, так и косвенными методами. К прямым методам относятся сканирующая электронная микроскопия, микрозондовый анализ, оптическая микроскопия, рентгеноструктурный анализ и т.д.

К косвенным методам относят селективное выщелачивание, корреляционный, факторный, кластерный анализ с выделением ассоциаций

элементов и взаимосвязей между компонентами, а также экспериментальное моделирование сорбции и деструкция ОВ с анализом фракций.

До 1980-х годов в науке преобладали косвенные методы определения форм нахождения, однако с развитием инструментальной базы на первый план стали выходить прямые методы из-за высокой неопределенности и сложности в интерпретации результатов косвенного идентификации (Арбузов С.И., 2012).

В местах массивированной разгрузки метана (сипах), выделяющийся метан интенсифицирует и смещает устоявшиеся биогеохимические процессы в системе «донный осадок – поровая вода – ОВ».

В сипах господствуют процессы анаэробного окисление метана (АОМ) и сульфатредукции, вызываемые жизнедеятельностью консорциумов метанотрофов и сульфат-редуцирующих бактерий (Reeburgh, 2007; Voetius et al., 2000). В свою очередь, совместное течение этих двух процессов запускает аутигенное карбонато- и сульфидообразование.

В очагах разгрузки метан-содержащих флюидов реакция АОМ является преобладающей (АОМ:  $\text{CH}_4 + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{HCO}_3^- + \text{HS}^- + \text{H}_2\text{O}$ ) в осадках (Reeburgh, 2007). В условиях малодебитных сипов, весь просачивающийся метан расходуется в результате процесса АОМ. Однако при особенно высоком потоке метана неизвестная часть метана ускользает от потребления АОМ и метан выбрасывается в гидросферу. При этом метан частично разлагается аэробными метанооксиляющими бактериями, использующими молекулярный кислород в качестве акцептора электронов и выделяющими углекислый газ (Voetius, Wenzhöfer, 2013). Последнее может привести к океанической аноксии и закислению морской воды, влияя на стабильность морских экосистем (Feely et al., 2004; Orr et al., 2005; Garcia-Tigreros et al., 2021).

При протекании реакции сульфатредукции ( $2\text{CH}_2\text{O} + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow 2\text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{S}^-$ ) из вод заимствуется растворимый сульфат-ион, что отражается на процессе раннего диагенеза морских отложений. В местах просачивания метана в совокупности процессы АОМ и сульфатредукции усиливают щелочность среды, что приводит к интенсификации процессов аутигенного синтеза карбонатов, уменьшению

содержания кальция в поровых и придонных водах и образованию карбонатов (Guseva et al., 2021).

Помимо этого, тандемное протекание АОМ и сульфатредукции благотворно влияет на обильное образование сероводорода, что активизирует осаждение аутигенных сульфидов. Также на метановых сипах не исключена деятельность бесцветных серобактерий, которые могут дополнительно вносить вклад в накопление элементарной серы в осадках (Dworkin et al., 2006). Например, эти бактерии были обнаружены в Норвежском море на холодных метановых сипах (Леин и др., 2000). Графическое представление процессов, протекающих в местах разгрузки метан-содержащих флюидов, представлено на рисунке 1.2.1.

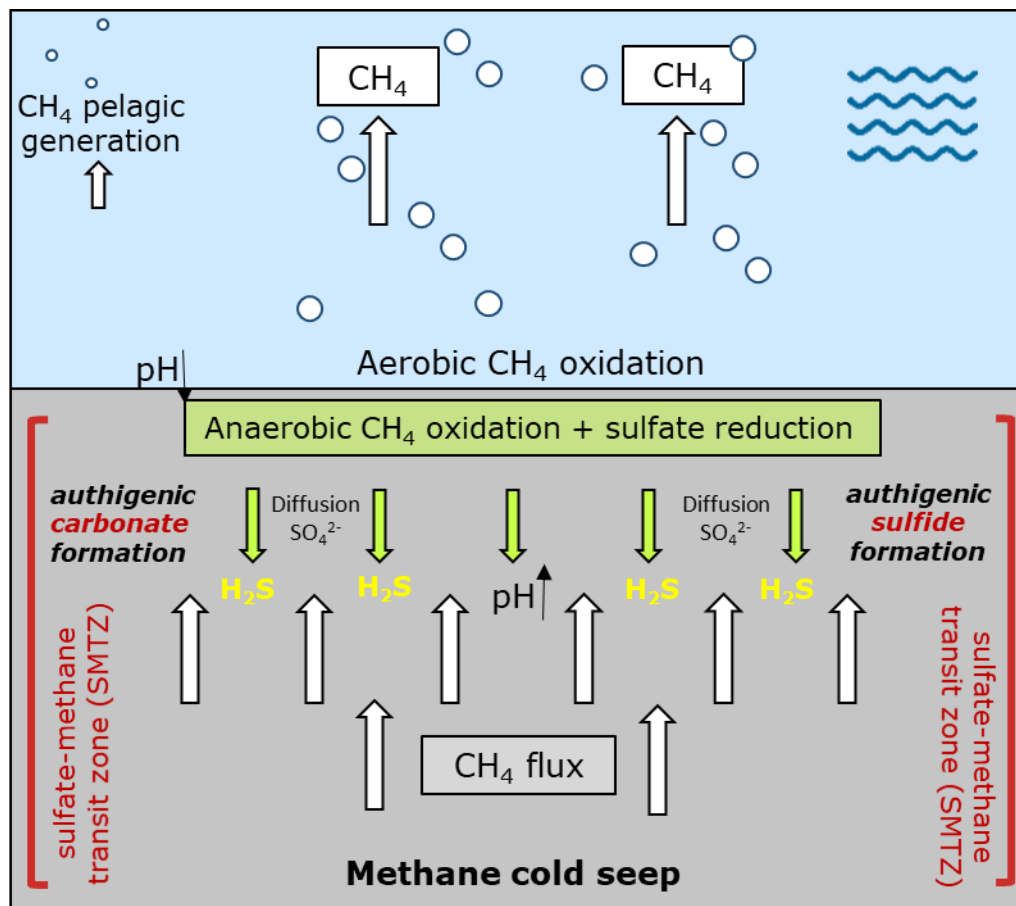


Рисунок 1.2.1 – Условная схема процессов, протекающих в местах рагрузки метан-содержащих флюидов

При столкновении восходящего потока метана и нисходящего диффузионного потока сульфата из морской воды создается сульфат-метановая

транзитная зона (СМТЗ), положение которой в разрезе контролируется интенсивностью потока метан-содержащего флюида.

При высоких флюидных потоках АОМ часто протекает в верхних горизонтах или даже непосредственно на границе донных осадков и морской воды (Ketzer et al., 2019). Активность сульфатредуцирующих бактерий приводит к истощению сульфата не только в поровых, но и в придонных водах и, как следствие, способствует продуцированию сероводорода (Hu et al., 2017). Это приводит к изменению окислительно-восстановительных условий седиментации, что влияет на биогеохимические циклы ряда редокс-чувствительных элементов (например, Mn, Mo, U, Ba, Cd и др.), поскольку их накопление в морских осадках контролируется в первую очередь концентрациями кислорода (Scholz et al., 2011). Поведение таких элементов, как Mo, U, Ba, характеризующихся обогащением в аноксических условиях, детально изучено на примере метановых сипов различных акваторий Мирового океана, что отражено в многочисленных работах (Рубан и др., 2021; Hu et al., 2014, 2015; Chen et al., 2016; Dickens, 2001; McQuay et al., 2008; Sato et al., 2012).

Маркерами просачивания метана служат изотопы сульфида и сульфата серы,  $\delta^{18}\text{O}$ ,  $\delta^{13}\text{C}$  (Campbell K. A. et al., 2008; Li N. et al., 2018, Aharon P, 2000, 2003), а изотопный состав молибдена ( $\delta^{98}\text{Mo}$ ) в отложениях может потенциально реконструировать интенсивность потока метана в геологическом прошлом (Meng Jin et al., 2024).

Кроме того, в качестве геохимических индикаторов-трассеров потока метана, используются петрогенные и рассеянные элементы, а также редкоземельные элементы (РЗЭ). Такие редокс-чувствительные элементы как Mo и U (Algeo, 2009), содержание Ba (Feng et al., 2015; Vanneste et al, 2013), отношения Sr/Ca и Mg/Ca (Nöthen & Kasten, 2011; Bayon et al., 2007) и аномалии РЗЭ (Haley et al., 2004) могут быть использованы для индикации изменений окислительно-восстановительных условий и процессов аутигенного минералообразования.

Например, элементы Mo и U чутко реагируют на окислительно-восстановительный потенциал среды. В насыщенной кислородом морской воде (в

окислительных условиях) Мо существует, преимущественно, в форме молибдата ( $\text{MoO}_4^{2-}$ ) и адсорбируется на окислах и гидроокислах Mn. Кроме этого, Мо может активно захватываться органическим веществом (ОВ), в частности гуминовыми кислотами (Tribovillard et al., 2006; Helz et al., 1996). Точный механизм, с помощью которого растворенный Мо переходит в твердую фазу в восстановительных условиях, остается предметом обсуждения (Chappaz et al., 2014; Kuzyk et al 2017). Наиболее вероятно, что в сульфидной среде при высоких содержаниях сероводорода ( $\text{H}_2\text{S} \sim 10 - 100$  мкМ) молибдат  $\text{MoO}_4^{2-}$  трансформируется в тиомолибдат/тетратиомолибдат и быстро связывается с органической составляющей или осаждается с сульфидами в Fe-Mo-S фазах (Lin et al., 2017; Helz et al., 1996).

Сиповые отложения являются потенциальным стоком молибдена в мировой океан (Sato et al., 2012). Сероводород, образующийся из АОМ, облегчает превращение растворенного молибдата в тиомолибдаты (Algeo and Tribovillard, 2009, Hu et al., 2014). Эти тиомолибдаты могут быть удалены из раствора через сульфид железа или ОВ, что в конечном итоге приводит к обогащению Мо в осадках метановых сипов (Hu et al., 2014). Однако также было высказано предположение, что оксигидроксиды железа и марганца могут переносить Мо из морской воды в отложения посредством челночных процессов (Algeo и Tribovillard, 2009). Таким образом, как редокс-чувствительность Мо, так и перенос Мо посредством челночных процессов могут привести к обогащению Мо в отложениях и карбонатах в местах просачивания (Algeo и Tribovillard, 2009; Scholz et al., 2011, Hu et al., 2014). Дифференцировать данные процессы косвенно получилось по содержанию изотопа молибдена: более низкие значения  $\delta^{98}\text{Mo}$  ( $\approx <1,5$  ‰), коррелирующие с высокими значениями Fe/Al и Mn/Al в отложениях, интерпретируются как выделение Мо при восстановительном растворении оксидов/гидроксидов Fe/Mn, попадающих в осадок при челночных процессах из нижележащих горизонтов при интенсивном восходящем потоке метан-содержащих флюидов.



В целом, места разгрузки метан-содержащих флюидов являются «горячими» точками круговорота элементов с особой локальной биогеохимической спецификой, записывающей от типа просачивания и пространственного расположения, представляющие собой уникальные экосистемы оазисного типа на морском дне (Xianrong Zhang et al., 2021; Dickens et al., 2003; Boetius and Wenzhöfer, 2013; Suess et al., 2018; Crémière et al., 2016; Xu & Germanovich., 2006; Xu & Ruppel., 1999).

За последние 5 лет было опубликовано достаточно данных о растворенных микроэлементах и изотопах, дающих ценную информацию о процессах биогеохимического круговорота микроэлементов в арктических водах (Jensen et al., 2019; Kipp et al., 2018; Рубан и др., 2021).

В работах ученых (Li et al., 2021) подчеркивается, что биогеохимические обменные процессы в системе «вода-осадок» на шельфе интенсифицируются с усугублением климатических изменений. С одной стороны, наблюдается усиление вертикального перемешивания из-за сокращения ледового покрова (Rainville & Woodgate, 2009; Williams & Carmack, 2015), с другой стороны, повышение средней температуры в арктических широтах интенсифицирует процессы реминерализации ОУ в осадках, что сказывается на изменении редокс-потенциала среды на границе «вода-осадок» (Gobeil et al., 2001; Kipp et al., 2018).

При изучении донных осадков сиповых станций внешнего шельфа моря Лаптевых было выявлено, что АОМ не сказывается на геохимических циклах ТОС, Mn и Fe, а их содержание обусловлено региональной спецификой и терригенным сносом (Рубан и др., 2021). Причем для поверхностного горизонта донных осадков моря Лаптевых и Восточно-Сибирского моря характерно 2-3 кратное превышение содержания Mn относительно более погруженных горизонтов (Рубан и др., 2021; Li et al., 2021).

Как правило, в окислительной среде Mn осаждается в виде оксидов (например,  $MnO_2$  и  $MnO(OH)$ ), в восстановительной растворяется до ионов  $Mn^{2+}$  или  $MnCl^{2+}$  (Froelich et al., 1979). Во время раннего диагенеза в поверхностном горизонте донных осадков образуются оксиды марганца, которые в дальнейшем

захораниваются и, оказываясь ниже зоны восстановления Mn, мигрируют вверх и окисляются повторно (Sato et al., 2012). В итоге мощность обогащённого марганцем слоя зависит от мощности аэробного слоя и, преимущественно, не превышает 2 см.

В местах разгрузки метана выявлено обогащение поверхностных донных осадков некоторыми редокс-чувствительными элементами, такими как Mo, Ni и Cr, вызванное их переносом в растворенной форме из нижележащих горизонтов. Осаждение данных элементов в поверхностном горизонте, предположительно, обусловлено их сорбцией на ОВ и окислах/гидроксилах Fe-Mn (Рубан и др., 2021).

При анализе распространенности химических элементов в донных осадках шельфа Восточно-Сибирского моря выявлено, что осадки депонируют V, а также что содержание таких элементов как Cu, Co, Ni и Mo увеличивается по направлению от шельфа к материковому склону (Li et al., 2021). По данным селективного выщелачивания по методике BCR данные металлы связываются оксидами марганца из водной толщи. Данное исследование согласуется с информацией об относительно низкой концентрации растворенного V в арктических водах (Whitmore et al., 2019). Однако механизм накопления V, а также ряда других микроэлементов, таких как Cu, Co, Ni и Mo, которые в повышенных концентрациях были обнаружены в обогащенных марганцем поверхностном слое донных отложений (Marz et al., 2012; Meinhardt и др., 2014), до сих пор недостаточно изучены.

Касаемо процесса аутигенного карбонатообразования, проведенные ранее исследования показывают наличие аутигенных карбонатных стяжений в виде Mg-кальцита и арагонита в поверхностных осадках разгрузки метан-содержащих флюидов на внешнем шельфе моря Лаптевых (Kravchishina et al., 2021; Рубан и др., 2020, 2021). В исследованиях минералогического состава сиповых осадков внешнего шельфа моря Лаптевых был найден фрамбоидальный пирит в карбонатном цементе (Ruban et al., 2022), что указывает на высокую активность бактериальной сульфатредукции при АОМ и, в том числе, на tandemное протекание аутигенного карбонато- и сульфидообразования.

Исследованию органической компоненты донных осадков шельфа МВА посвящено много работ (Романкевич и Ветров, 2001; Vonk et al., 2012; Bröder et al. 2016, 2019; Salvadó et al., 2016, Gershelis et al., 2020; Гершелис Е.В. и др, 2023), прежде всего сфокусированных на цикле углерода, его транспорте и трансформации по направлению прибрежная зона – внешний шельф, а также выявлению генезиса терригенного ОВ (береговая эрозия, речной сток) по эндмэберам (endmember) пиролитической и биомаркерной принадлежности. Большинство работ объединяет факт, что терригенное ОВ является доминирующим как в прибрежной зоне, так и в зонах среднего и внешнего шельфа моря Лаптевых. Идентификация шла по распределению ряда n-алканов, где доминирование нечетных высокомолекулярных алканов  $C_{25}$  и выше указывает на вклад высшей наземной растительности (продукты декарбоксилирования естественных восков). При этом документировалось, что в зоне внешнего шельфа (например, северный полигон моря Лаптевых) повышается активности морской биоты по увеличению вклада n-алканов  $C_{15}$ - $C_{19}$ , не исключая, что более сглаженное распределение по  $m/z = 57$  является признаком миграции глубинных УВ.

В работе (Рубан и др., 2021) было выявлено, что содержание ТОС (общего органического углерода) в донных осадках зависит прежде всего от объема его потоков и от концентраций растворенного кислорода в водной толще (Sato et al., 2012). Для метановых осадков характерно незначительное снижение концентраций ТОС с глубиной, в то время как для фоновых осадков подобного снижения не наблюдается. По данным Гринько и др. 2020, содержание ОВ в местах эмиссии метана ниже по сравнению с фоновыми станциями, что может быть связано с выносом пелитовой фракции восходящим потоком метана.

Как правило, с ростом глубины наблюдается снижение содержания ТОС в составе ОВ, что вызвано его окислением в процессе раннего диагенеза. Однако, можно сказать, что миграция метан-содержащих флюидов не оказывает существенного влияния на содержание ТОС в донных осадках на количественном уровне.

На рисунке 1.2.2 отображено распределение ТОС в донных осадках шельфа МВА.

В работе (Grinko et al., 2021) с детальной проработкой масс-спектров, были сделаны выводы о том, что на станциях с зарегистрированным массивным выбросом пузырькового метана среднее содержание  $C_{30}$  гопанов в 2 раза,  $C_{32}$   $\alpha$ -гопанов в 1,5 раза, сквалена в 2,5 раза выше по сравнению с «фоновыми» станциями. Также было высказано предположение о миграции термогенных флюидов, аргументируя повышением  $C_{30}$   $\alpha$ -гопана, при уменьшении значения моретанового индекса  $H/(H+M)$  относительно  $C_{31}$  гопанового индекса. Кроме того, данное предположение подкрепилось идентификацией бифенила, классически нефтяного генезиса.

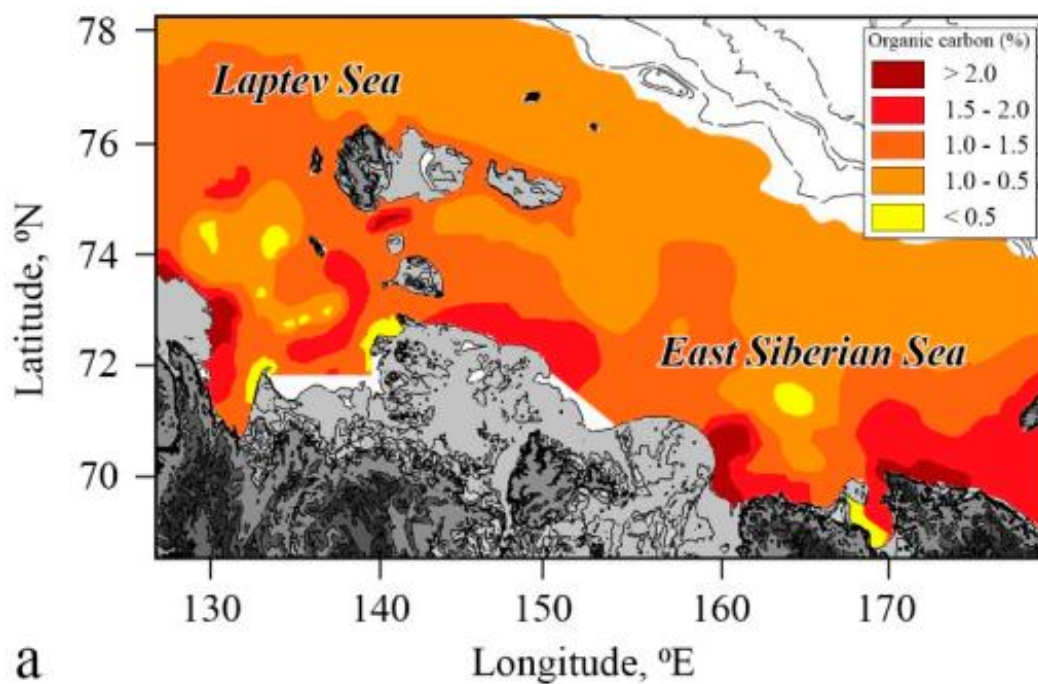


Рисунок 1.2.2 – Распределение содержания ТОС, % (Shakhova et al., 2019)

Также в экстрактах были идентифицированы фенилалканы, фенантрен и его алкилзамещенные гомологи, пирен, имеющие морской генезис, а также сквален, преимущественно терригенного происхождения. Также допускается, что сквален может синтезироваться метанотрофными микроорганизмами в зоне метановых эмиссий, что и объясняет его повышенное содержание на сиповых станциях.

Работа (Grinko et al., 2021) базировалась на образцах, отобранных с северного полигона на внешнем шельфе моря Лаптевых. Было выявлено, что в составе ОВ осадков на восточной части полигона преобладает более диагенетически преобразованный материал терригенного происхождения, что, вероятно, обусловлено транспортом эрозионного ОВ с острова Котельный, где широко распространен процесс термоабразии берегов (Fritz et al, 2017).

Существуют исследования влияния метановых сипов на геохимические циклы редокс-чувствительных элементов в Мировом океане (Sato H. et al., 2012; McQuay E.L. et al., 2008; Hu Y. et al; Dickens G.R., 2001; Chen F. et al., 2016; Hu Y., 2015), а также единичные исследования, затрагивающие шельф МВА (Рубан А. и др., 2021). Было зафиксировано, что для таких чувствительных элементов как Мо, U, Ва характерно обогащение в аноксических условиях. Вопрос поведения остального спектра элементов, включая РЗЭ, остается открытым, особенно на чувствительном шельфе МВА с точки зрения актуального вопроса климатических палеореконструкций и геологоразведочных работ на углеводородные полезные ископаемые (Рубан А. и др., 2021).

Таким образом, ранее проведенные исследования охватывали вопросы поисков органических (Grinko et al., 2021) и неорганических индикаторов-трассеров разгрузки метан-содержащих флюидов (Haley et al., 2004; Sato et al., 2012; Kravchishina et al., 2021; Рубан и др., 2020, 2021 и др.), поведения редокс-чувствительных элементов как в донных осадках, так и в поровых водах (Smrzka et al., 2021; Guseva et al., 2021 и др.), а также фокусировались на исследовании процессов аутигенного минералообразования в зонах эмиссии (Kravchishina et al., 2021; Рубан и др., 2020, 2021; Ruban et al., 2022, 2024).

В зонах разгрузки метан-содержащих флюидов формируются специфичные биогеохимические условия, влияющие на процессы перераспределения химических элементов в системе «вода – донный осадок – органическое вещество», что необходимо учитывать при обосновании принципов трассировки этих зон для оценки влияния эмиссии на экосистемную устойчивость в процессе климатических изменений.

## 2 ХАРАКТЕРИСТИКА РАЙОНА ИССЛЕДОВАНИЯ

### 2.1 Море Лаптевых

#### 2.1.1 Физико-географическое положение

Море Лаптевых является окраинным материковым морем Северного Ледовитого океана (СЛО) и лежит между Карским и Восточно-Сибирским морями. Пространственно моря Лаптевых расположено между полуостровом Таймыр, архипелагом Северная Земля на западе и Новосибирскими островами на востоке. Северная граница проведена по прямой от мыса Молотова до самой северной точки острова Котельный. Площадь поверхности моря составляет 672 тыс. км<sup>2</sup> (Рисунок 2.2.1.1).

В море Лаптевых находится несколько десятков островов, большая их часть сконцентрирована в западной части моря (острова Комсомольской правды, Вилькитского, остров Старокадомский и др.). Береговая линия МЛ является достаточно изрезанной. Вдоль побережья можно встретить многочисленные бухты, заливы, мысы и полуострова (губа Буор-Хая, бухта Кожевникова, полуостров Нордвик и т.д.).

Море Лаптевых является самым мелководным морем Арктического бассейна. Оно преимущественно расположено в зоне шельфа, поэтому 53% всей площади занимают глубины до 50 м. До горизонтали 76° с.ш. доминируют глубины, не превышающие 25 м. По направлению к северу наблюдается резкий переход от шельфовой зоны к материковому склону и, далее, к ложе океана с глубинами более 2000 м (22% площади моря). Ложе океана представлено желобом Садко, за которым следует котловина Нансена – самая глубокая часть МЛ (максимальная глубина: -3385 м) (Добровольский А.Д., 1982; Залогин Б.С., 1999; Айбулатов Н.А., 2001).

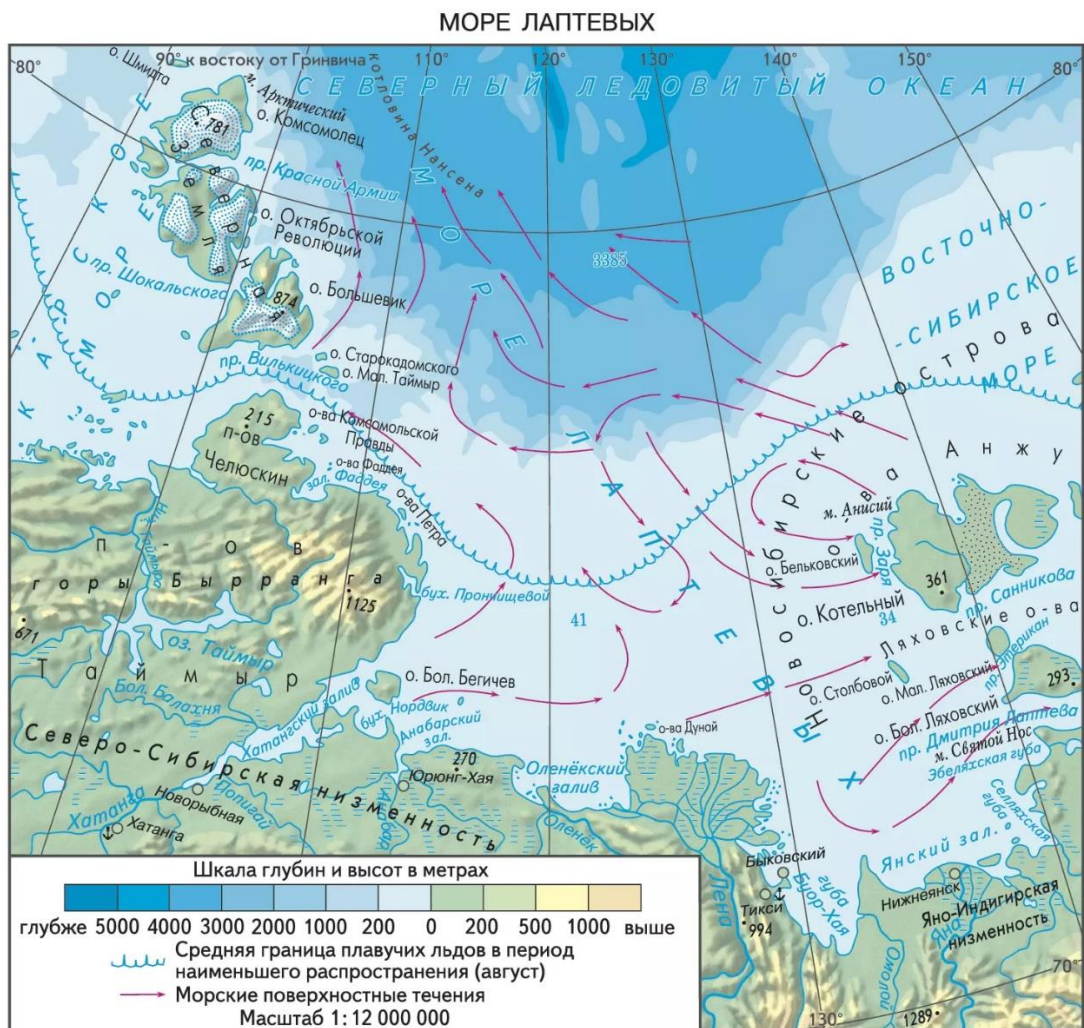


Рисунок 2.1.1.1 – Расположение моря Лаптевых на карте (Трешников и др., 1985)

Море Лаптевых более всех арктических морей удалено от вод Тихого и Атлантического океанов, что обосновывает климатическую суровость Лаптевоморского полигона. Климат – арктический континентальный. Основную часть года (9 – 11 месяцев в зависимости от широтного положения) температура воздуха отрицательна. Средняя температура января варьируется от  $-31$  до  $-34^{\circ}\text{C}$ . Абсолютный зафиксированный минимум составляет  $-50^{\circ}\text{C}$ . Для зимы типичны очень суровые метеорологические явления – шквалистые ветра, метели, снежные бури. Однако из-за преобладания антициклонного режима, для моря Лаптевых также характерна ясная погода. В июле температура поднимается выше  $+4^{\circ}\text{C}$ . На побережье моря Лаптевых близ Тикси зафиксирован абсолютный максимум  $+32,7^{\circ}\text{C}$ . Снег и туманы – частые явления для летнего времени года в регионе.

Зимой на море Лаптевых воздействуют три атмосферных центра: Сибирский антициклон (Ю-В часть), Полярный максимум (северная часть) и Исландский минимум (западная часть). Однако, доминирующим является Сибирский антициклон, поэтому преимущественно зимой дуют Ю и Ю-З ветра со средней скоростью 8 м/с. В конце зимы влияние Сибирского антициклона сводится к нулю, что ведет к господству штиля весной. В летнее время преобладают слабые северные ветра (3 – 4 м/с) (Добровольский А.Д., 1982; Залогин Б.С., 1999; Айбулатов Н.А., 2001).

### **2.1.2 Гидрологическая характеристика**

В море Лаптевых впадают несколько крупных рек. Самыми крупными являются: р. Лена (речной сток  $\approx 515 \text{ км}^3$ ), р. Хатанга ( $\approx 100 \text{ км}^3$ ) и р. Яна (более  $30 \text{ км}^3$ ). 90 % речного стока приходится на летний период. Пресная вода, в зависимости от ее количества, по-разному распространяется в море. Речной сток направляется или к северу-востоку, или уходит далеко на восток, вплоть до вод Восточно-Сибирского моря. По величине морского стока ( $\approx 730 \text{ км}^3$ ) море Лаптевых занимает второе место в мире после Карского моря.

Соленость морской воды колеблется от 34 ‰ на СЗ моря Лаптевых до 20 ‰ в южной части. Из-за повышающегося речного стока в летнее время, соленость морской воды достигает 10 ‰ близ устьев рек. Помимо речного стока, сильное влияние на опреснение морской воды оказывает таяние льда и сокращение ледового покрова. Кумулятивный эффект речного стока и таяния льда формирует на поверхности моря 135 см слой пресной воды.

Течения в пределах поверхностного слоя моря Лаптевых имеют циклонический характер, то есть движутся против часовой стрелки.

Суровые климатические условия обеспечивают стабильный ледовый покров основной площади моря Лаптевых. Развитию льда благоприятствуют низкая соленость морских вод и доминирующая мелководность моря Лаптевых. Море Лаптевых – максимальный продуцент льда среди арктических морей. Оно производит больше морского льда, чем Карское, Баренцево и Восточно-Сибирское моря вместе взятые.



Степень химического загрязнения вод моря Лаптевых не значительна. Однако оно является реципиентом загрязняющих веществ многочисленных заводов и горнодобывающих предприятия, находящихся по берегам рек Лена, Яна и Анабар. Также свой вклад в экологический урон территории

Ещё один крупный источник загрязнения – затонувшая и плавучая разлагающаяся древесина, оказавшаяся в воде в результате десятилетий постоянно осуществляемого лесосплава. Как итог, концентрация именно фенолов в море Лаптевых является наивысшей среди всех арктических водных бассейнов (Добровольский А.Д., 1982; Залогин Б.С., 1999; Айбулатов Н.А., 2001).

### **2.1.3 Особенности геолого-тектонического строения**

Лаптевоморский регион имеет особенное тектоническое положение, находящееся на сочленении крупнейших структурных элементов: Сибирского кратона, Центрально-Таймырского аккреционного пояса, ветвей Верхояно-Чукотской покровно-складчатой системы и хребта Гаккеля. Геологического строение Лаптевского шельфа представлено рифтогенной структурой террасированных грабенов и горстов, испытавших сдвиговые деформации. Таким образом, шельф моря Лаптевых имеет очень сложное геологическое строение (Скворцов и др., 2020; Семилетов и др., 2017).

Особенности геологического строения Лаптевского шельфа обусловлены рифтогенной структурой террасированных грабенов и горстов северо-западного простирания, испытавших сдвиговые деформации северо-восточного направления. На сейсмогеологическом разрезе с юго-запада на северо-восток вдоль профилей МАГЭ (Рисунок 2.2.3.1) прослежены главные структуры шельфа: Южно-Лаптевский прогиб, Усть-Ленская и Бельковско-Святоноская ветви рифтовой системы, разделенные Восточно-Лаптевским горстом. В состав осадочного чехла входят три главных сейсмостратиграфических подразделения, соответствующих мел-палеоцену, эоцену-среднему миоцену и верхнему миоцену-квартеру (Полякова и Борукаев, 2017; Дараган-Суцова и др., 2010).

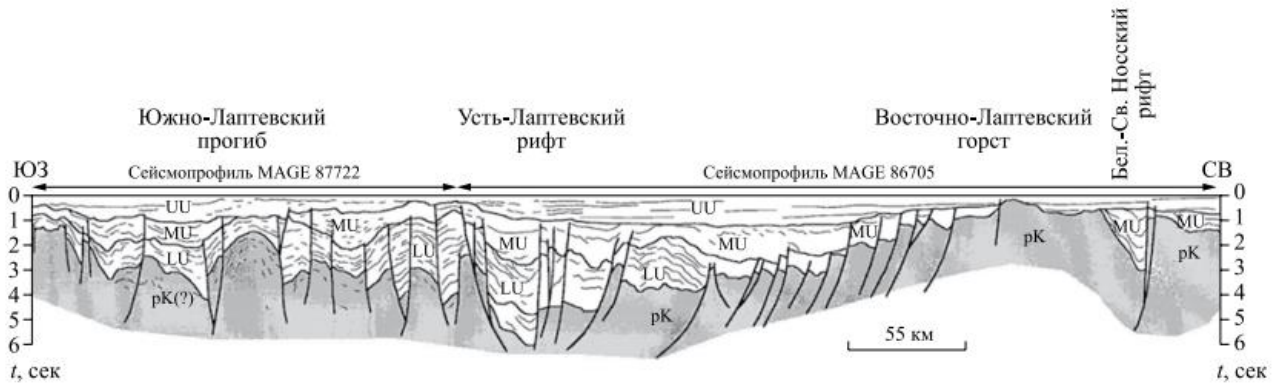


Рисунок 2.1.3.1 – Сейсмогеологический разрез рифтовой системы Лаптевского шельфа вдоль профилей 87722 и 86705. LU, MU и UU – нижний (мел–палеоцен), средний (эоцен–средний миоцен) и верхний (верхний миоцен–квартер) сейсмокомплексы (Полякова и Борукаев, 2017)

На Лаптевском шельфе установлены две фазы рифтогенеза – аптско-поздне меловая и кайнозойская (поздний палеоцен-средний миоцен).

Природа фундамента Лаптевского шельфа окончательно не установлена. Существуют различные представления о возрасте фундамента и осадочного чехла, которые можно сгруппировать в две главные концепции. С одной стороны, Сибирский кратон продолжается на шельф, вследствие чего в западной части последнего рифейско-фанерозойский осадочный чехол залегает на докембрийском фундаменте. В приподнятой восточной части шельфа грабен-рифты заполнены осадочными толщами средне мелового-четвертичного возраста, а фундамент образуют поздние киммериды складчатого Верхоянья (Граммберг и др., 1990). Согласно другой концепции, фундамент практически всего шельфа образуют мезозойские структуры Верхоянья, их перекрывают аптско-кайнозойские толщи осадочного чехла (Drachev et al., 2010; Шкарубо и Заварзина, 2011).

С позиции плитной тектоники формирование структуры Лаптевоморской плиты началось в конце палеозоя в результате сочленения Сибирского кратона с рядом террейнов, объединившихся в составе суперконтинента Пангея. На широком шельфе северной окраины суперконтинента накапливались терригенные осадки большой мощности. В среднем мелу они подверглись тектоническим деформациям

и гранитоидному вулканизму вследствие коллизионных событий, связанных с образованием Верхояно-Чукотской покровно-складчатой системы. Лено-Таймырские краевые поднятия поздних киммерид, расположенные на юге Лаптевского шельфа и протянувшиеся от северной оконечности Таймыра через устье Лены до залива Буор-Хая, представляют собой коллизионные структуры Верхоянского складчатого пояса. В строении осадочного чехла шельфа на сейсмопрофилях прослежены деформации разной степени сложности и наряду с коллизионными структурами отмечаются участки со спокойным, практически платформенным залеганием отложений верхоянского комплекса, датированного верхним палеозоем-нижним мелом. Позднемеловой рифтинг и последовавший за ним кайнозойский спрединг Северной Атлантики и Западной Арктики привели к формированию обширной рифтовой системы торцевой Лаптевоморской плиты с Усть-Ленским и Бельковско-Святоносским рифтами.

Таким образом, сложная тектоника Лаптевского шельфа возникла как результат последовательного действия ряда событий, главными из которых были пространственные взаимоотношения Сибирского кратона с древними террейнами в конце палеозоя – раннем мелу, среднемеловая складчатость и позднемеловой-кайнозойский рифтогенез.

Отсутствие бурения и, следовательно, достоверных данных о геологии и нефтегазоносности Лаптевского шельфа требует использования для сравнения материалов по более полно изученным акваториям и территориям Арктики. В этом отношении исключительно полезными являются данные по соседнему материковому и островному обрамлению, где выявлены главные геологические особенности строения и нефтегазоносности рифейско-мезозойских отложений (Полякова и Борукаев, 2017; Семилетов и др., 2017; Запивалов, 2009).

## **2.2 Восточно-Сибирское море**

### **2.2.1 Физико-географическое положение**

Восточно-Сибирское море является самым мелководным окраинным материковым морем СЛО, заключенным между Новосибирскими островами и

островом Врангеля (Рисунок 2.3.1.1). С запада проливами Дмитрия Лаптева, Этерикан и Санникова Восточно-Сибирское море соединяется с морем Лаптевых, с восточной стороны через пролив Лонга граничит с Чукотским морем. Преимущественно море расположено в шельфовой зоне, более 70% приходится на глубины меньше 50 м. Область малых глубин в западной части моря образует Новосибирскую отмель. Наибольшая глубина моря составляет 915 м. Площадь ВСМ составляет 913 тыс. км<sup>2</sup>.

Береговая линия характеризуется слабой изрезанностью с чередованием термоабразионных и аккумулятивных участков. По геоморфологическим характеристикам берега западной и восточной части Восточно-Сибирского моря отличны: в западной части доминируют пологие заболоченные тундровые участки, в восточной – гористые, термоабразионные. Подводный рельеф однородный, равнинный со слабым наклоном на северо-восток.

Восточно-Сибирское море находится в области обоюдного влияния атмосферного воздействия атлантических (Исландский минимум) и тихоокеанских воздушных масс (Алеутский минимум). Зимой доминирующее влияние оказывает идущий с юга Сибирский максимум, ослабляя действие северного Полярного антициклона.

В восточной части моря Лаптевых и в западной Восточно-Сибирского наиболее широко (на тысячи километров) распространен припай.

Главным портовым городом является Певек, стоящий на берегах Чаунской губы (Свешников и др., 2007).

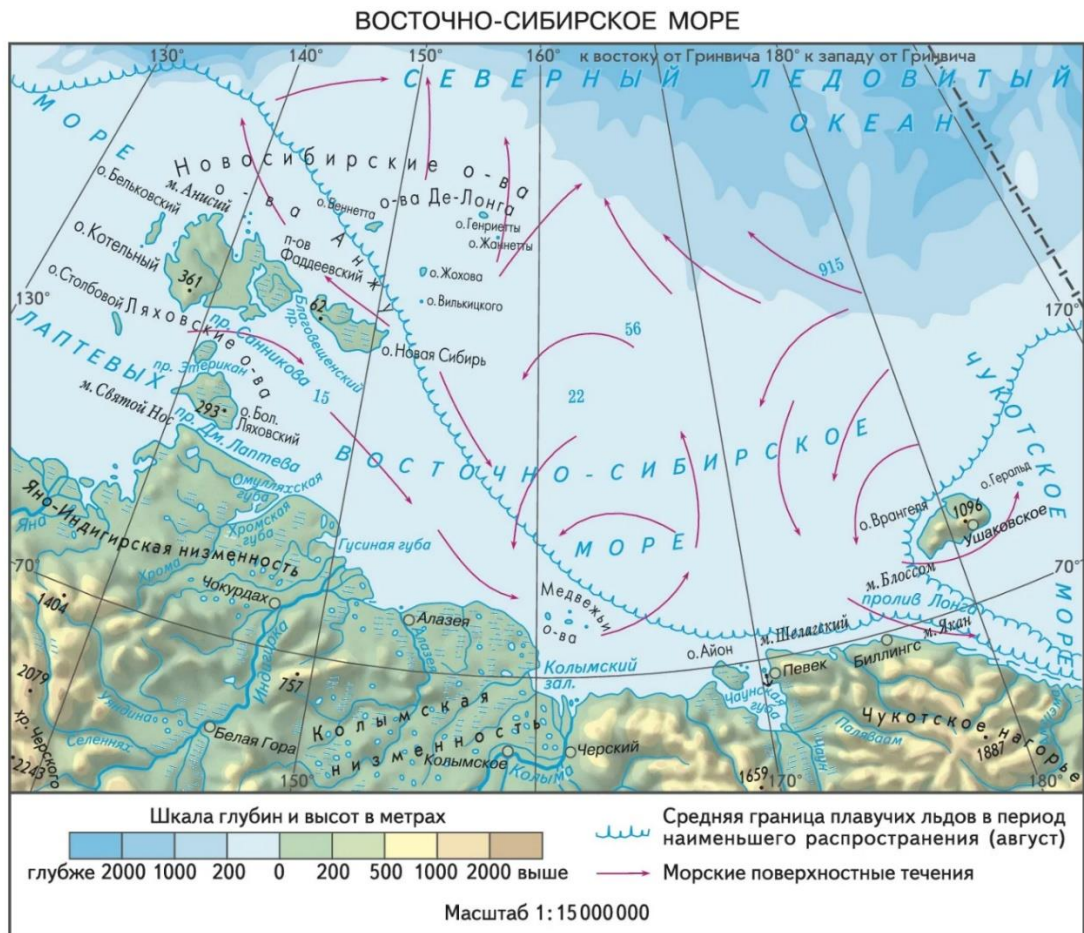


Рисунок 2.2.1.1 – Расположение Восточно-Сибирского моря (Трешников и др., 1985)

## 2.2.2 Гидрологическая характеристика

В сравнении с морем Лаптевых, речной сток в ВСМ значительно меньше и не превышает 250 км<sup>3</sup>/год. Наибольший вклад приходится на р. Колыма (132 км<sup>3</sup>/год) и р. Индигирка (59 км<sup>3</sup>/год). Речной сток поступает в летнее время и из-за своей величины существенного влияния на гидрологический режим акватории не производит.

Соленость моря имеет тенденцию к увеличению с юго-запада на северо-восток, т.е. атрибутирован с увеличением глубины. В зимнее время близ устьев рек соленость достигает 4-5‰, в северной части ВСМ соленость составляет порядка 28-30 ‰. В мелководных районах распределение охватывает всю водную толщу (до 25 м). Ветровая деятельность активно влияет на гидродинамическую конвекцию акватории на мелководье. На слабо стратифицированных мелководных участках ветры способны

перемешивать водный столб до 25 м. На участках со значительным градиентом плотности – до 10 – 15 м.

Ввиду своей мелководности и однородности рельефа, воды ВСМ можно охарактеризовать как поверхностные арктические воды в подавляющем распространении.

Для ВСМ типичны течения против часовой стрелки. Вдоль побережья воды движутся с запада на восток. На границе с Чукотским морем часть из них поворачивает на север и вливается в поток Трансарктического течения. В постоянные течения часто вмешиваются течения, вызванные ветрами. Влиянием приливно-отливных течений незначительное (колебания до 25 см).

Из-за активности ветров в летнее время на ВСМ образуются волны со средней высотой в 3-4 м. Западная часть ВСМ более подвержена волнениям, нежели восточная.

По гидрохимическим параметрам для вод ВСМ характерно повышенное содержание фосфатов (35-40 мкг/л) за счет слабой активности фитопланктона, потребляющего его в процессе жизнедеятельности (Добровольский А. Д., Залогин Б. С., 1982).

### **2.2.3 Особенности геолого-тектонического строения**

Все окраинные моря шельфа восточной Арктики характеризуются как геологически молодые и схожие по генезису. В геологическом прошлом данное пространство подверглось циклам трансгрессии и регрессии вод. Так, в ледниковое время на месте современных морей была суша, покрытая льдом. В результате послеледниковой трансгрессии ее низменные участки оказались затопленными водой, а возвышенные — остались над ее поверхностью в виде островов и полуостровов (Никишин и др., 2019).

Осадочный мегабассейн ВСМ, как и всего СЛО в целом, в тектоническом отношении является наложенным на гетерогенный геологический фундамент. Образование глубоководного Центрально-Арктического бассейна произошло в результате миоценового погружения (первая эпоха неогена, «золотой век» морских млекопитающих). Единая область континентального рифтогенеза и растяжения

коры оказалась разделенной поясом флексурно-разломного смещения на глубоководную и мелководную части, что обусловило широкое распространение шельфовой зоны в Восточной Арктике.

Несмотря на то, что сейсмическое изучение ВСМ проходило не одно десятилетие, море до сих пор характеризуется слабой геологической изученностью. В 2016 г. ОАО «Морская арктическая геолого-разведочная экспедиция» (ОАО «МАГЭ») по государственному заказу провела комплексные геофизические исследования северо-западной части ВСМ, что сделало данный участок самым изученным в ВСМ. В целом, на данный момент уровень изученность ВСМ находится на региональной стадии (Заварзина и др., 2016).

Для данного участка зафиксирован активный MZ-KZ рифтогенез. Мощность осадочного чехла на большей части площади превышает 2 км, достигая в области котловины Подводников и грабена Вилькицкого 11,5 км. Доминирующей областью прогибания и осадконакопления был грабен Вилькицкого.

К мелководной части относятся поднятие Де-Лонга, грабен-горстовая Восточно-Сибирская рифтовая система и Демидовская седловина (выявленная впервые); к глубоководной части – котловина Подводников (Рисунок 2.3.3.1).

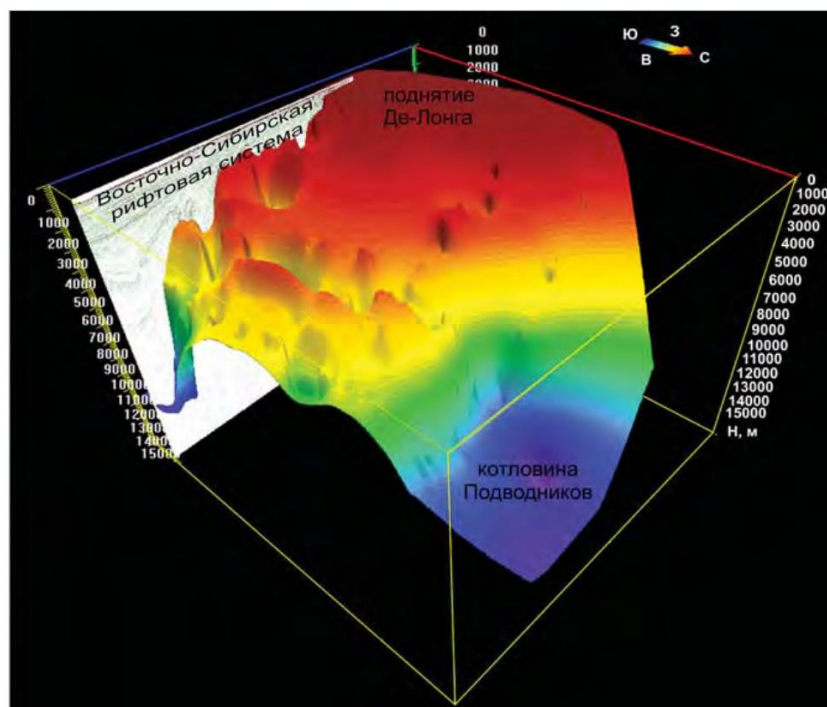


Рисунок 2.2.3.1 – Поверхность акустического фундамента (Казанин и др., 2017)

Следует отметить, что осадочный чехол в области контакта грабена Вилькицкого с Восточно-Сибирской рифтовой системой насыщен косвенными признаками УВ, приуроченных к разломным зонам, что позволяет предполагать развитие в осадочном чехле вдоль его борта перспективных на поиски УВ неструктурных ловушек.

Основные перспективы нефтегазоносности, по-видимому, связаны с зонами выклинивания комплексов и развития дельтовых и склоновых фаций, где возможно формирование неструктурных стратиграфических и литологических ловушек УВ.

В пострифтовых палеоценовых толщах кайнозоя определены области развития подводных конусов выноса терригенного материала, которые могут содержать пласты-коллекторы и флюидоупоры. Повсеместно на площади исследований обнаружены аномалии сейсмической записи типа «яркое пятно», приуроченные к сводам локальных поднятий и разрывным нарушениям. Самая крупная аномалия зарегистрирована в сводовой части Демидовской седловины, ее длина составляет 39,5 км.

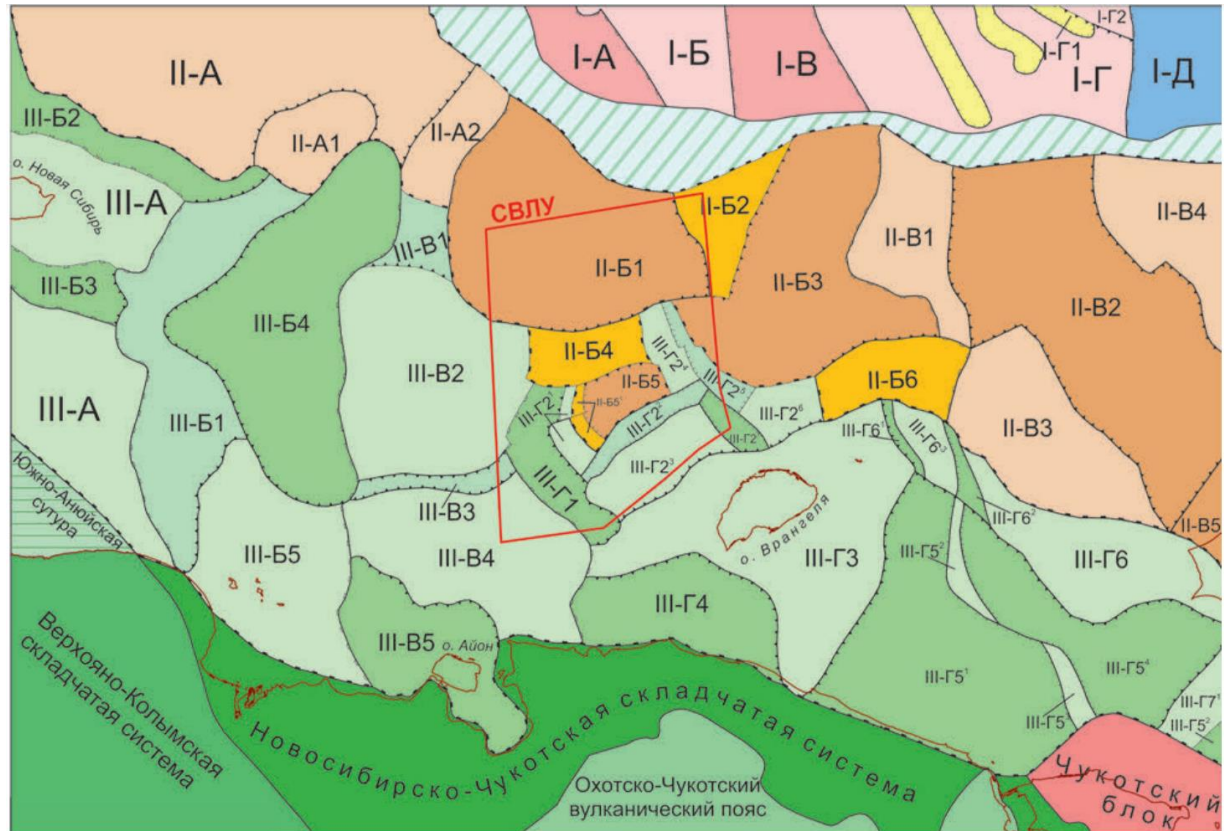
По эталону (море Бофорта, палеодельта р. Маккендзи) были оценены прогнозные ресурсы по верхней мел-кайнозойской части разреза исследованной части ВСМ в размере 0,45 млрд т у.т. с преобладанием газового фазового состава УВ.

Таким образом, по результатам изучения северо-западной части ВСМ можно подытожить, что осадочный чехол изучен до глубины 11,5 км с выделением отложений от  $C_1$  до  $Q$  возраста. Существующая структурная картина сформировалась в результате неотектонического погружения внутренних областей океана и дифференцированного проседания конседиментационных поднятий ранней океанической стадии. При этом ранее сформированная структура осадочного чехла осталась неизменной (Казанин и др., 2017).

Чуть слабее изучен восточная часть ВСМ, в границах Северо-Врангелевского лицензионного участка (на северо-восток от о. Врангеля). По результатам изучения которого было подтверждено, что складчатый фундамент Восточно-Арктической платформы сложен интенсивно дислоцированными осадочными, магматическими



и метаморфическими породами, относящимися предположительно к периоду от верхнего протерозоя до верхнего девона (Заварзина и др., 2016; Хаин и др., 2009; Глебовский и др., 2012) (Рисунок 2.3.3.2). Толщина чехла изменяется от 5-12 до 18-20 км, увеличиваясь с юга на север и с запада на восток. Преобладающая часть пород осадочного чехла представлена отложениями карбона С и кайнозоя Кз.



Границы тектонических элементов:

— региональные    — субрегиональные    ▲ 1 порядка    — 2 порядка

I – Центрально-Арктическая область реликтовых структур: I-A – впадина Подводников, I-B – поднятие Менделеева, I-B – рифт Чарли, I-Г – Чукотское поднятие - I-Г1 – рифт Нортвинд, I-Г2 – хребет Нортвинд, I-Д – Канадская котловина; II – Восточно-Арктическая платформа: II-A – поднятие Де-Лонга - II-A1 – Жаннетский горст, II-A2 – Восточно-Жоховский горст, II-B – Северо-Чукотский мегапрогиб - II-B1 – Западная впадина, II-B2 – Восточно-Сибирская ступень, II-B3 – Восточная впадина, II-B4 – Северо-Дремхедская ступень, II-B5 – Дремхедский грабен - II-B5<sup>1</sup> – Западно-Дремхедская ступень, II-B6 – Северо-Врангелевская ступень (прогиб), II-B – Чукотско-Бофортовская область, II-B1 – Северо-Чукотское поднятие, II-B2 – трог Ханна, II-B3 – Южно-Чукотское поднятие, II-B4 – свод Барроу, II-B5 – прогиб Колвилл; III – Новосибирско-Чукотская плита: III-A – Котельничское поднятие, III-B – Новосибирский мегапрогиб, III-B1 – Благовещенская терраса, III-B2 – Новосибирский грабен, III-B3 – Илин-Юрский грабен, III-B4 – Мельвилевская впадина, III-B5 – Медвежинское поднятие, III-B – Барановско-Певекская зона блоковых поднятий и впадин, III-B1 – Северная терраса, III-B2 – Барановское поднятие, III-B3 – Южно-Барановская седловина, III-B4 – Певекское поднятие, III-B5 – Айонская впадина, III-Г – Врангелевско-Геральдско-Брукская зона блоковых поднятий и впадин, III-Г1 – Пегтымельский прогиб, III-Г2 – Шелагско-Мамонтовское поднятие: III-Г2<sup>1</sup> – Западно-Врангелевский выступ, III-Г2<sup>2</sup> – Южно-Дремхедская ступень, III-Г2<sup>3</sup> – Шелагский свод, III-Г2<sup>4</sup> – Северо-Шелагский вал, III-Г2<sup>5</sup> – Западно-Мамонтовская ступень, III-Г2<sup>6</sup> – Мамонтовский свод, III-Г2<sup>7</sup> – Песцовый грабен, III-Г3 – поднятие Врангеля, III-Г4 – впадина Биллингса, III-Г5 – Южно-Чукотский прогиб: III-Г5<sup>1</sup> – впадина Шмидта, III-Г5<sup>2</sup> – выступ Лонга, III-Г5<sup>3</sup> – Энурминский свод, III-Г5<sup>4</sup> – впадина Хоуп, III-Г6 – поднятие Геральда: III-Г6<sup>1</sup> – неизвестный грабен, III-Г6<sup>2</sup> – грабен Эванса, III-Г6<sup>3</sup> – вал Тигара, III-Г7 – поднятие Брукса, III-Г7<sup>1</sup> – вал Коцебу, III-Г7<sup>2</sup> – впадина Коцебу

Рисунок 2.2.3.2 – Схема тектонического районирования Восточно-Сибирского и Чукотского морей (красным – границы Северо-Врангелевского лицензионного участка (СВЛУ) (Заварзина и др., 2017)

Также известно, что вся площадь Восточной Арктики подверглась интенсивному аплифту в кайнозой с амплитудой от 0,5 до 3,0 км (Косько М.К. др., 2003; Schenk et al, 2013; Заварзина и др., 2017), что могло сказаться на сохранности залежей УВ и образование ловушек. В ходе недавних исследований, было выявлено, что аплифт в границах СВЛУ был не значителен, что минимизирует геологические риски и увеличивает УВ потенциал. Помимо этого, на СВЛУ были обнаружены крупные перспективные структуры (с обилием структурно-литологических и литолого-стратиграфических ловушек верхнемелового и кайнозойского возраста) и благоприятные палеофациальные условия осадконакопления, обуславливающие перспективный УВ потенциал.

### **2.3 Особенности шельфа морей Восточной Арктики**

Огромные запасы гидратов сосредоточены на шельфе морей Восточной Арктики. В целом, шельф морей Восточной Арктики – самый обширный ( $2,1 \times 10^6$  км<sup>2</sup>) и мелководный (<50 м) шельф Мирового океана, большая часть которого (57%) вмещает в себя легко диссоциирующиеся термолабильные газогидратные скопления, которые последние 30 лет деградируют с удвоенной скоростью (Shakhova et al., 2019, Romanovskii et al., 2005, Mestdagh et al, 2017).

Шельф МВА имеет уникальную климатическую биографию: он постоянно подвергался колебаниям уровня моря, вызванными циклической похолодания и потепления. Иными словами, территория шельфа МВА находилась периодически то в обнаженном (терригенные условия), то в затопленном виде (морские условия) в условиях регрессии и трансгрессии моря (Романовский и др., 2001).

К тому же, геоморфология морского дна делает процессы биогеохимической рециркуляции более активными в отношении массообмена в системе «осадок-вода». Более того, это усугубляется тем, что шельф МВА является наиболее чувствительным реципиентом изменения климата (Shakhova et al., 2019), то есть окислительно-восстановительный потенциал среды также испытывает сдвиги (Gobeil. et al., 2001; Kipp et al., 2018, Li et al). Например, на шельфе МВА наблюдается значительное сокращение ледового покрова (Serreze et al., 2007) и

повышение средней температуры (Luchin et al., 2002; Proshutinsky et al., 2012; Stroh et al., 2015), ведущие к интенсификации процессов береговой эрозии (Rachold et al., 2000; Günther et al., 2013), увеличению речного стока, таянию мерзлоты и диссоциации газогидратов, которые в совокупности привели к вовлечению колоссальных количеств реликтового ремобилизованного углерода в современный биогеохимический цикл (Hugelius et al., 2014; Vonk et al., 2010, 2012).

В свою очередь, профицитный дисбаланс углерода может привести к серьезным экологическим последствиям: асидификации арктических вод, усугублению парникового эффекта, сдвигу биогеохимических условий седиментации (Семилетов, 1999; Шахова и др., 2009аб, 2010; Shakhova and Semiletov, 2009; Semiletov et al., 1996, 2004; Vonk et al., 2012, 2014; Capelle et al., 2020; Feely et al., 2009).

На данный момент поток терригенного ремобилизованного углерода на шельф МВА оценивается в более чем 20 Тг  $C_{org}$  в год (Vonk et al., 2012). Осадочный чехол шельфа МВА, достигающий мощности в 15 км – есть кумулятивный результат такого значительно поступления ОУ с сибирскими реками, помноженного на геологическое время в сотни тысяч лет. Вероятно, данное стечение обстоятельств создало благоприятную среду для формирования значительного количества метана в пределах осадочного чехла, то есть является причиной, объясняющей генезис превалирующей части метана в данной области (Shakhova et al., 2014, 2015, 2017; Романовский и др., 2001; Jakobsson et al, 2002).

Основным источником эмиссии метана, предположительно, считается деградация подводной мерзлоты. Миграция метана может происходить через сквозные талики, которые образуются под затопленными термокарстовыми озерами (Романовский и др., 2001). Кроме того, деградация подводной мерзлоты может способствовать продуцированию метана в талых отложениях (Shakhova N., Semiletov I., 2007).

Море Лаптевых лежит на стыке тектонических элементов, а также за свою геологическую историю испытало несколько циклов рифтогенеза, поэтому для данного района характерно обилие разломов с амплитудами смещения до 2 км

(Драчев, 2000; Sekretov 2002). Не исключено, что разломы могут служить подводными каналами для миграции термогенных углеводородов из глубинных залежей (Сергиенко и др., 2012; Бондур и Кузнецова, 2015). Возможно, эти разломы проникают глубже, что в какой-то мере может свидетельствовать в пользу гипотезы о глубинном источнике метана с аномально молодым радиоуглеродным возрастом (Sapart et al., 2017) массиванная разгрузка которого была документирована в северной части моря Лаптевых (Shakhova et al., 2015; Leifer et al., 2017; Рубан, 2021).

Особенностью МВА является их устойчивая седиментационная обстановка на протяжении всего обширного континентального шельфа, ввиду чего донные осадки повсеместно имеют тонкозернистую структуру (Павлидис и др., 2000; Gershelis et al., 2020).

### 3 ОБЪЕКТ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

#### 3.1 Объект исследования

Пробы донных осадков и поровых вод отобраны с восточной и северо-восточной части моря Лаптевых и западной части Восточно-Сибирского моря с участков разгрузки газовых флюидов, документированных по гидроакустическим исследованиям, а также из фоновых участков (Рисунок 3.1.1) в ходе рейса АМК-82 на борту НИС «Академик М. Келдыш» осенью 2020 года.

По локализации пунктов опробования от берега и глубине моря в пределах исследуемой акватории моря Лаптевых выделено три зоны: прибрежная зона (ст.6977), средний шельф (ст. 6981, 6984), внешний шельф (ст. 6991, 6948, 6958). Изученные станции Восточно-Сибирского моря относятся к среднему шельфу (ст. 6964, 6966).

Образцы донных осадков отбирались с использованием бокс-корера и нарезались послойно на горизонты. Для анализа были взяты образцы (0-1 см; 6-10 см; 12-17,5 см), соответствующие верхнему окисленному, промежуточному восстановленному и нижележащему более восстановленному горизонтам по данным Eh-pH. Образцы транспортировались и хранились при температуре -18 °С.

Образцы поровых вод отбирались *in situ* с интервалом 5 см с использованием пробоотборников Rhizon. Пористая полимерная трубка (0,2 мкм) пробоотборников Rhizon помещалась в донный осадок, а противоположный конец трубки соединялся с пробиркой объемом 5 мл. После отбора, образцы поровой воды хранились при температуре ~4°С до проведения дальнейших анализов.

Подробная характеристика пунктов опробования представлена в таблице 3.1.1

Ранее по изотопным соотношениям установлено, что разгружающийся метан на внешнем шельфе моря Лаптевых является преимущественно термогенным, выходящим по каналам разгрузки (Steinbach et al., 2021), а в придельтовой зоне – биогенным, подпираемым газовым фронтом (Sapart et al., 2017). Усредненные содержания общего метана в донных осадках, полученные по

методике «head-space» (метод парофазной экстракции) (Большаков и Егоров, 1987) (Рисунок 3.1.1), составляют от 0,11 до 44,1  $\mu\text{M}/\text{l}$   $\text{CH}_4$  на сиповых участках. На фоновых участках валовое содержание метана составляет от 0,005 до 0,028  $\mu\text{M}/\text{l}$ . Кроме того, на рассматриваемой территории прослеживаются различия не только в концентрации метана, но и в форме его переноса. На станции с активной эмиссией метана в Восточно-Сибирском море (ст.6964) по данным визуальных наблюдений фиксировались пузырьки газа, доходящие до границы раздела с атмосферой (Рисунок 3.1.1). Столь мощный поток свободного газа позволяет говорить о преобладании пузырькового (конвективного) переноса газа над диффузионным, что способствует снижению скорости протекания биогеохимических процессов в зоне разгрузки. В свою очередь, эмиссия метана на сиповых станциях моря Лаптевых осуществляется преимущественно за счет диффузионного переноса, что способствует интенсификации биохимических процессов, в частности формирования сульфат-метановой транзитной зоны.

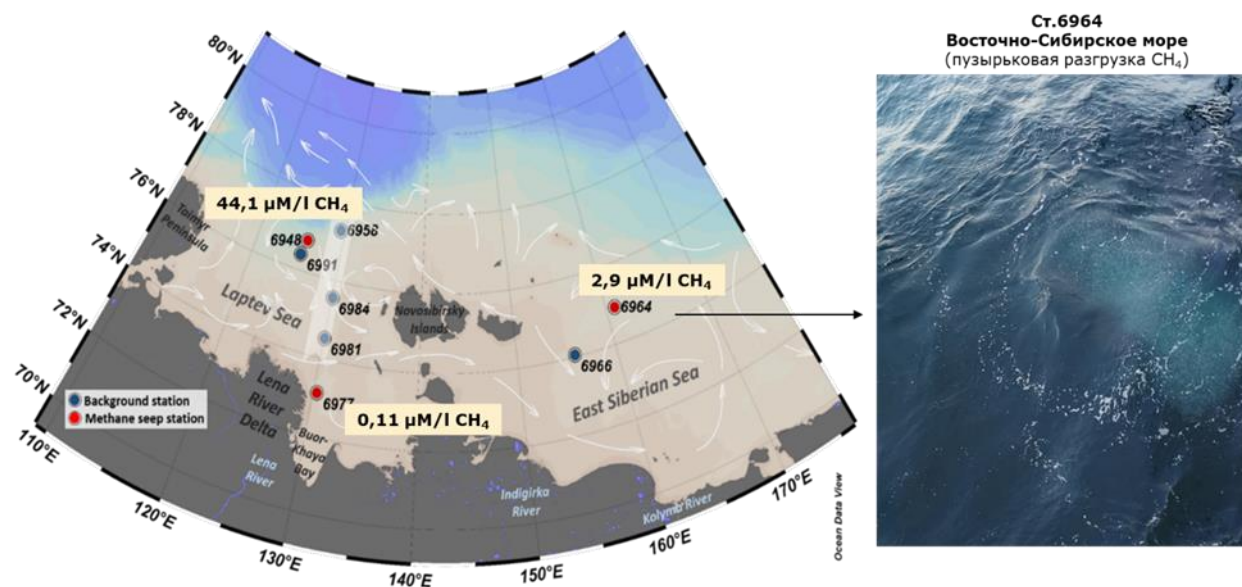


Рисунок 3.1.1 – Расположение станций отбора образцов донных отложений и поровых вод

(красный круг – станции в зонах разгрузки метан-содержащего флюида (выделены по данным гидроакустики); синий круг – фоновые станции; белые линии – поверхностные морские течения; полупрозрачная линия – трансполярный дрейф р. Лена)

Таблица 3.1.1 – Характеристика точек отбора

Станция	Горизонт отбора, см	Широта	Долгота	Море	Зона	CH <sub>4</sub> , μM/l
6948 Сип	0	76.77783 N	125.82117 E	Море Лаптевых	Внешний шельф	4 см – 25.83
	8					9 см – 32.86
	12					14 см – 73.6
6958 Фон	0	77.25333 N	129.49066 E	Море Лаптевых	Внешний шельф	-
	6					-
	12.5					-
6964 Сип Пузырьковый перенос	1	74.905 N	160.92767 E	Восточно-Сибирское море	Средний шельф	4 см – 0.43
	10					9 см – 1.271
	16					14 см – 2.043
	16					19 см – 5.369
6966 Фон	1	74.05317 N	155.80516 E	Восточно-Сибирское море	Средний шельф	24 см – 5.426
	7					1 см – 0.028
	13					6 см – 0.017
6977 Сип	0	73.11217 N	130.35617 E	Море Лаптевых	Прибрежная зона	-
	6					7 см – 0.024
	15					12 см – 0.188
6981 Фон	0	74.5133 N	130.0677 E	Море Лаптевых	Средний шельф под влиянием речного стока	1 см – 0.005
	6.5					-
	17					-
6984 Фон	1	75.5625 N	130.07651 E	Море Лаптевых	Внешний шельф	1 см – 0.003
	8.5					6 см – 0.004
	17,5					11 см – 0.012
6991 в экспозиции сипа Podcova	0	76.39484 N	125.42167 E	Море Лаптевых	Внешний шельф	16 см – 0.009
	6.5					3 см – 0.009
	15.5					8 см – 0.038

### 3.2 Методы исследования вещественного состава

#### 3.2.1 Состав органического вещества донных осадков

Органическая компонента донных осадков анализируется пиролитическим и хромато-масс-спектрометрическими методами.

Пиролиз Rock-Eval – метод, широко используемый в нефтяной геохимии для оценки генерационных свойств нефтегазоматеринских пород, их катагенетической зрелости (в режиме «Bulk Rock») (Trabelsi et al., 1994; Behar et al., 2001). Помимо традиционного назначения пиролиз в последние годы также применяется для исследования состава незрелого ОВ современных осадков и почв (Меленевский и др., 2019; Disnar et al., 2004), представляя информацию о компонентном составе углеводородов. С учетом значительно более низкой температурной стабильности соединений современного ОВ для анализа осадков был использован цикл «Reservoir».

Особенность цикла «Reservoir» заключается в низкой начальной температуре пиролиза. Она составляет 180 °С, и порода выдерживается при ней 10 минут (таблица 3.2.1.1). В течение этого времени формируется пик  $S_{1r}$ . Дальнейший нагрев от 180 до 650 °С позволяет получить сдвоенный пик  $S_2$  ( $S_{2a}$  и  $S_{2b}$ ). Касательно зрелого ОВ пики  $S_{1r}$  и  $S_{2a}$  соответствуют термическому испарению легких и тяжелых углеводородов. Пик  $S_{2b}$  соответствует крекингу смол и асфальтенов (рисунок 3.2.1.1). Однако если порода-коллектор содержит включения углистого детрита или другого нерастворимого органического вещества, то продукты их деструкции будут накладываться на пик  $S_{2b}$ , так как их пиролиз проходит в одном температурном интервале. Перечень пиролитических параметров цикла «Reservoir» представлен в таблице 3.2.1.2.

В настоящее время серийно выпускается Rock-Eval шестой серии, который помимо печи пиролиза оснащен печью окисления и одной или двумя инфракрасными (ИК) ячейками для регистрации выделяющихся в ходе пиролиза и окисления газов CO и CO<sub>2</sub>. Регистрация CO и CO<sub>2</sub> на стадии пиролиза в режиме реального времени позволяет получить информацию о степени окисленности



органического вещества. Дополнительная стадия окисления позволяет определять полное содержание в породе органического (ТОС) и минерального углерода (MinC).

Для сопоставимости параметров цикла «Reservoir» с ранее опубликованными исследованиями, было предпринято следующее обобщение значений  $S_1$  и  $S_2$ :  $S_1=S_{1r}+S_{2a}$  и  $S_2=S_{2b}$ .

В соответствии с ранее опубликованными результатами, были приняты следующие соответствия: пику  $S_1$  соответствует экстрагируемая часть ОВ (битумоид), пику  $S_2$  – относительно термолабильные соединения, обогащенные водородом – биополимеры, пику  $S_3$  – кислородосодержащее ОВ или геополимеры (т.н. протокероген) (Melenevskii et al., 2017; Меленевский и др., 2019).

Также в данной работе принято для характеристики общего органического углерода  $C_{орг}$  использовать синонимичный параметр ТОС (total organic carbon, %).

Таблица 3.2.1.1 – Профиль температуры для цикла «Reservoir»

Стадия	Начальная температура, °С	Конечная температура, °С	Скорость нагрева, °С/мин	Выдержка при нач. температуре, мин	Выдержка при конечной температуре, мин
Пиролиз	180	650	25	10	0
Окисление	300	850	20	1	5

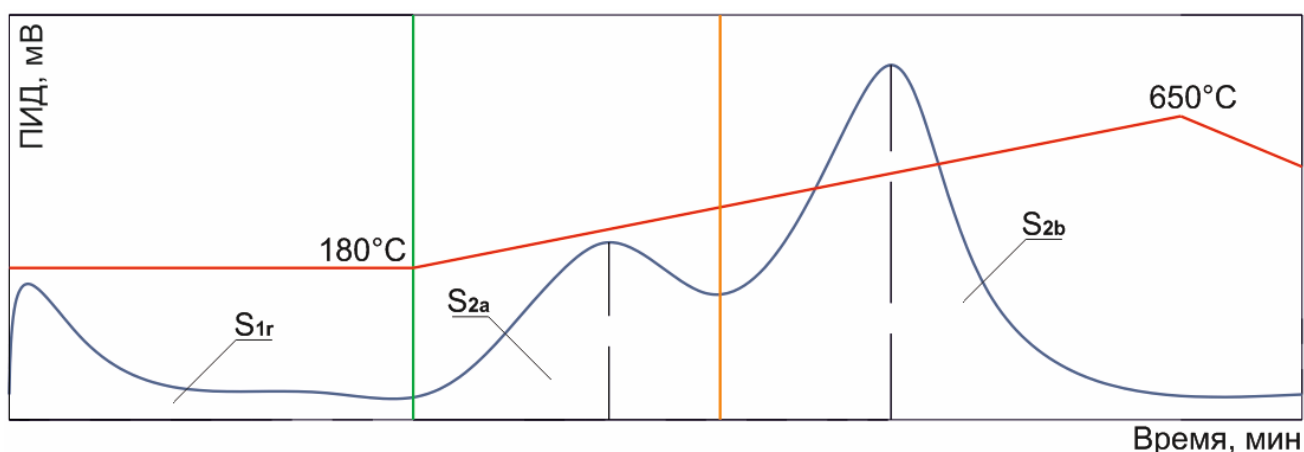


Рисунок 3.2.1.1 - График пиролиза в цикле «Reservoir»

Таблица 3.2.1.2 – Пиролитические параметры цикла «Reservoir» (Disnar et al., 2003; Меленевский и др., 2019)

Параметр	Ед. изм.	Формула	Примечание
S <sub>1</sub>	мг УВ/г породы		<i>Зрелое ОВ</i> : свободные легкие УВ <i>Современное ОВ</i> : экстрагируемая часть; лабильные липидные составляющие.
S <sub>2</sub>	мг УВ/г породы		<i>Зрелое ОВ</i> : свободные тяжелые углеводороды <i>Современное ОВ</i> : относительно; термолабильные соединения, обогащенные водородом – биополимеры.
S <sub>3</sub>	мг CO <sub>2</sub> /г		<i>Зрелое ОВ</i> : асфальто-смолистые вещества и (или) кероген; <i>Современное ОВ</i> : кислородосодержащее ОВ или геополимеры.
T <sub>peak</sub>	°С		Температура максимума пика S <sub>2</sub>
HI	мг УВ/г ТОС	$S_2 \times 100 / \text{ТОС}$	Водородный индекс
OI	мг CO <sub>2</sub> /г ТОС	$S_3 \times 100 / \text{ТОС}$	Кислородный индекс
PI		$S_1 / (S_1 + S_2)$	Коэффициент продуктивности
PCr	% вес.		Пиролизируемый органический углерод
RCr	% вес.		Остаточный органический углерод
ТОС	% вес.	PCr+RCr	Общий органический углерод
MinC	% вес.		Минеральный углерод

Для проведения биомаркерного анализа хромато-масс-спектрометрическим методом получение битумоидов осуществлялось методом экстракции органическим растворителем (хлороформ) в аппарате Сокслета. Продолжительность экстракции составляла не менее 16 часов. Окончание экстракции контролировалось визуально: растворитель в насадке НЭТ-150 абсолютно прозрачного цвета. Отгон растворителя выполнялся на ротационном испарителе при температуре водяной бани 40-45 °С. Выделенные битумоиды сушились в вытяжном шкафу и были доведены до постоянной массы при температуре 40 °С. Массу экстрактов определяли на лабораторных весах с точностью ±0.0003 г.

Для получения корректных результатов по выходу экстрактов, необходимо было удалить элементарную серу, которая могла присутствовать в исследуемых

образцах пород. Нередки такие случаи, когда содержание элементарной серы значительно превышает содержание самого битумоида.

Удаление из экстрактов элементарной серы проводили при помощи активированной меди, которую получали следующим образом:

Металлический нанопорошок меди с размером частиц 80 – 100 нм, которые покрыты тонким слоем оксида меди (II) восстанавливали в токе водорода при температуре 200 – 250 °С. После восстановления активированный медный порошок пересыпали в стеклянные бюксы и хранили в эксикаторе не более двух суток, после чего проводили повторное активирование.

При экстракции битумоидов из пород и образцов пород, активированную медь в количестве одного грамма добавляли непосредственно в круглодонную колбу перед сборкой аппарата Сокслета. Если в процессе экстракции вся добавленная порция активированной меди чернела, систему отключали, давали остыть, снова добавляют медь и включали нагрев. Медь добавляли до тех пор, пока окраска очередной порции останется без изменений.

Доведенные до постоянной массы неразделенные экстракты разбавлялись 1-2 мл гексана, переводились в виалки и с помощью автосамплера загружались в тандемный квадруполь-времяпролетный газовый хромато-масс-спектрометр Agilent 7890B (GC) – Agilent Q-TOF 7200 (MS), где анализировались в режиме MS-MS (колонка кварцевая капиллярная HP-1MS, длина 30 м, внутренний диаметр 0.25 мм, толщина фазы 0.25 мкм).

Идентификация компонентов осуществлялась по масс-спектрометрическим библиотекам NIST 14. Анализировались 57 и 74  $m/z$  (нормальные алканы, изопреноиды пристан и фитан, некоторые *n*-алкановые кислоты и метиловые эфиры жирных кислот), в том числе с использованием внутренних стандартов.

Пример хроматограммы представлен на рисунке 3.2.1.2.

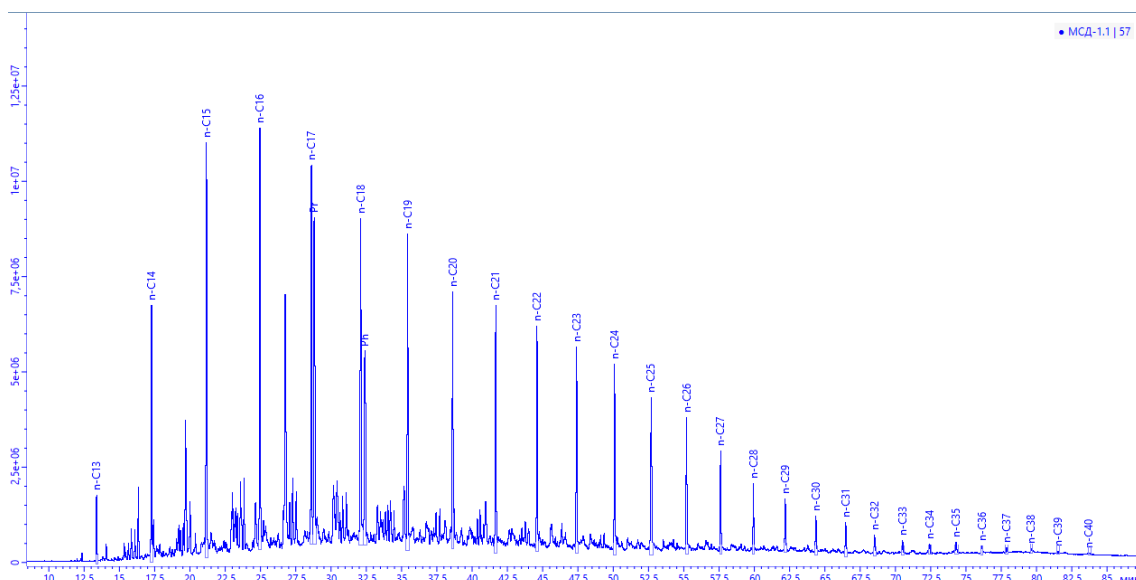


Рисунок 3.2.1.2 – Пример хроматограммы

По площадям выходов УВ были рассчитаны некоторые геохимические индексы, позволяющие делать вывод о степени диагенетической преобразованности органики (OEP<sub>17,19</sub>, K<sub>i</sub>), о типе исходного продуцента (CPI, HMW/LMW, Paq, TAR), а также об окислительно-восстановительном-потенциале среды накопления ОВ (Pr/Phy) (Таблица 3.2.1.3).

Таблица 3.2.1.3 – Расшифровка геохимических индексов

Индекс	Формула	Комментарии
<b>Тип исходного продуцента</b>		
HMW/LMW	$= (C_{17} + C_{18} + C_{19}) / (C_{20} + C_{34})$	
CPI (Carbon Preference Index)	$= \frac{1}{2} \left[ \frac{C_{25} + C_{27} + C_{29} + C_{31}}{C_{24} + C_{26} + C_{28} + C_{30} + C_{32}} + \frac{C_{27} + C_{29} + C_{31} + C_{33}}{C_{26} + C_{28} + C_{30} + C_{32}} \right]$	В классическом смысле отражает степень преобразованности органики, но в случае с современным ОВ – тип исходного продуцента (вклад высшей наземной растительности)
TAR (terrigenous to aquatic ratio)	$= (C_{27} + C_{29} + C_{31}) / (C_{15} + C_{17} + C_{19})$	Вклад терригенной и автохтонной органики
Paq	$= (C_{23} + C_{25}) / (C_{23} + C_{25} + C_{29} + C_{31})$	Вклад водных макрофитов (водные цветковые растения и некоторые высшие водоросли)
<b>Степень диагенетической преобразованности</b>		

Индекс	Формула	Комментарии
ОЕР <sub>17</sub>	$= \left( \frac{C_{15} + 6C_{17} + C_{19}}{4C_{16} + 4C_{18}} \right)$	
ОЕР <sub>19</sub>	$= \left( \frac{C_{17} + 6C_{19} + C_{21}}{4C_{18} + 4C_{20}} \right)$	
K <sub>i</sub>	$= (Pr + Phy)/(nC_{17} + nC_{18})$	Повышение с увеличением зрелости
Redox-потенциал среды		
Pr/Phy	= Pr/Phy	<ul style="list-style-type: none"> <li>•Отношение Pr/Ph &lt;1,0 – резко восстановительная среда;</li> <li>•Отношение Pr/Ph 1,0-1,5 – восстановительная среда;</li> <li>•Отношение Pr/Ph 1,5-2,0 – слабо восстановительная-окислительная (субокислительная) среда;</li> <li>•Отношение Pr/Ph &gt;2,0 – окислительные условия</li> </ul>

Нечетные высокомолекулярные алканы являются индикаторами высшей наземной растительности, поскольку воски, которые покрывают их листья, содержат цепочки кислот с четным количеством атомов углерода. Высшие алканы образуются при декарбоксилировании этих жирных кислот, то есть при отщеплении карбоксильной группы, когда один атом углерода теряется, остается цепочка с нечетным количеством углерода (Гершелис Е.В., 2018).

Изопреноиды (пристан C<sub>19</sub>H<sub>40</sub> и фитан C<sub>20</sub>H<sub>42</sub>) образуются в результате разрушения хлорофилла и изменения его боковой цепочки, являясь маркерами его диагенетического преобразования (Гершелис Е.В., 2018). Изопреноиды имеют разветвлённую цепочку, что, в отличие от н-алканов с прямой цепочкой, делает их деградацию более сложной (Рисунок 3.2.1.3). Таким образом, чем выше индекс K<sub>i</sub>, тем выше степень диагенетической преобразованности ОВ.

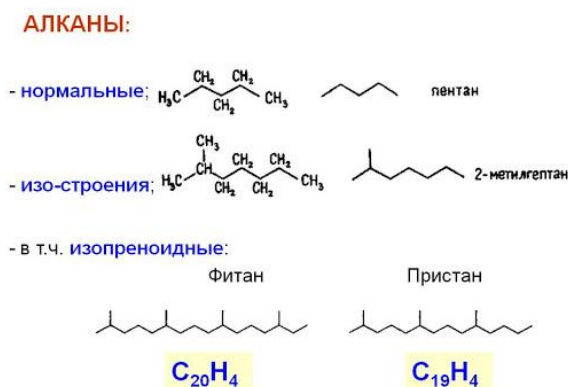


Рисунок 3.2.1.3 – Различие в строение цепочки н-алканов изопреноидов

### 3.2.2 Элементный состав донных осадков

Валовый состав образцов донных отложений определялся методом инструментального нейтронно-активационного анализа (ИНАА), в аккредитованной ядерно-геохимической лаборатории (аналитик А.Ф. Судыко) ТПУ по аттестованным методикам, определяли содержание 28 элементов. ИНАА является достаточно чувствительным методом, при этом важным параметром является предел обнаружения (ПО) элементов (Арбузов С.И. и Рихванов Л.П., 2011; Балашов Ю.А., 1976). Пределы обнаружения элементов методом ИНАА приведены в таблице 3.2.2.1.

Таблица 3.2.2.1– Предел обнаружения содержаний химических элементов методом ИНАА (Злобина и др., 2019)

Элемент	ПО, г/т	Элемент	ПО, г/т	Элемент	ПО, г/т	Элемент	ПО, г/т
<b>Na</b>	10	<b>Ca</b>	300	<b>Fe</b>	100	<b>As</b>	0,3
<b>Co</b>	0,1	<b>Cr</b>	0,2	<b>Sb</b>	0,05	<b>Ba</b>	10
<b>Br</b>	1	<b>Rb</b>	0,5	<b>Cs</b>	0,01	<b>Sr</b>	100
<b>Hf</b>	0,009	<b>Zn</b>	10	<b>Ta</b>	0,01	<b>Sc</b>	0,02
<b>Tb</b>	0,005	<b>Sm</b>	0,01	<b>Eu</b>	0,004	<b>La</b>	0,01
<b>Ce</b>	0,06	<b>Yb</b>	0,009	<b>Lu</b>	0,001	<b>Th</b>	0,01
<b>U</b>	0,06	<b>Au</b>	0,005	<b>Ag</b>	0,3		

Для выявления процессов, неочевидных при анализе валового химического состава исследуемые образцы донных осадков были подвергнуты процедуре селективного выщелачивания для определения миграционных форм нахождения химических элементов. В настоящей работе была выбрана методика BCR (Бюро эталонов Европейского Союза) для достижения воспроизводимости и возможности сопоставления данных с работами зарубежных коллег.

Изначально метод последовательной экстракции был разработан Бюро эталонов Европейского Союза для улучшения сопоставимости между европейскими лабораториями в 1993 году (Ure et al., 1993). В 1999 году первоначальная процедура была пересмотрена (Rauret et al., 1999) для улучшения воспроизводимости между лабораториями.

В настоящее время этот метод является единственным аттестованным методом для фракционирования соединений тяжелых металлов в донных отложениях, илах и почвах в Европе.

В основу определения форм нахождения элементов в донных осадках положена широко используемая, регламентированная методика Справочного бюро европейского сообщества (the European Community Bureau of Reference (BCR) (Ure et al., 1993) в модификации (Rauret et al., 1999). Фракционирование или последовательные вытяжки направлены на селективное разрушение конкретных ионных связей с целью разделения элементов на четыре геохимические фракции:

- 1) обменная, водо- и кислоторастворимая фракция (связанная с растворимыми в воде веществами, карбонатами и обменными катионами);
- 2) восстанавливаемая (связанная с окислами/гидроокислами Fe и Mn),
- 3) окисляемая (связанная с ОВ и сульфидами);
- 4) остаточная (не связанные с силикатами).

Методика BCR фокусируется на определении первых трех фракций. В ней отсутствует отдельное получение водорастворимой фракции. Остаточную фракцию рекомендуют получать последующим кислотным разложением в плавиковой, азотной, соляной кислоте, *aqua regie* (Аношин Г.Н., 2016; Rauret et al., 1999).

В рамках текущего исследования применялось кислотное разложение с использованием концентрированной азотной кислоты в микроволновой печи. В данной работе основное внимание уделяется миграции химических элементов в гипергенных процессах, что позволяет исключить из рассмотрения труднорастворимые минералы (представляющего силикатный скелет), что обеспечивается применением экстракции азотной кислотой на финальной стадии (Слесарь Н.И., 2015).

В то же время, кислотное разложение концентрированной азотной кислотой эквивалентно полному разложению (учитывая связанные с силикатами элементы) в *aqua regie* (3:1:1 HCl:HNO<sub>3</sub>:H<sub>2</sub>O) для Ba, Co, Fe, Ca и Mn (Huangfu et al., 2019).

Для анализа использовалась навеска осадка массой, приближенной к 1 грамму (измеренная с погрешностью 0,0005 г). Работы проводились с использованием конических полипропиленовых флаконов, объемом 50 мл. Перед использованием вся химическая посуда, контактирующая с образцами и растворами, была обработана 10% раствором азотной кислоты (10% HNO<sub>3</sub>) и промыта деионизированной водой Milli-Q.

Для контроля качества проводимого эксперимента исходные растворы проверялись на чистоту методом ICP-MS. Для оценки воспроизводимости эксперимента в работу были параллельно включены дубликаты некоторых образцов, которые также подверглись полному циклу фракционирования. Для приготовления растворов использовалась деионизированная дистиллированная вода Milli-Q. Вся посуда перед использованием промывалась раствором 10% азотной кислоты. Пошаговый цикл работ по селективному извлечению элементов из донных осадков представлен в таблице 3.2.2.2.

Известно, что обменные и восстанавливаемые формы тяжелых металлов являются наиболее подвижными и биологически доступными элементами (Collins et al, 2019). Обменная фракция считается наиболее подвижной.

Таблица 3.2.2.2 – Этапы селективного выщелачивания по методике BCR

Шаг Step	Фракция Fraction	Целевая фаза Target phase	Экстрагирующий раствор Extraction solution (Rauret et al., 1993)
1	Обменная, кислоторастворимая/ Extractable, acid-soluble	Растворимые вещества, карбонаты, обменные катионы / Soluble substances, carbonates, exchange cations	Раствор А: 0,11 моль/л уксусной кислоты CH <sub>3</sub> COOH (40 мл) / Solution A: 0.11 mol/l acetic acid CH <sub>3</sub> COOH (40 ml)
2	Восстанавливаемая/ Reducible	Оксиды и гидроксиды железа и марганца / Oxides and hydroxides of iron and manganese	Раствор В: 0,5 моль/л хлорида гидроксиламмония (NH <sub>3</sub> OH)Cl при pH 1,5 (40 мл) / Solution B: 0.5 mol/L hydroxylammonium chloride (NH <sub>3</sub> OH)Cl at pH 1.5 (40 ml)
3	Окисляемая/ Oxidizable	Органические вещества и сульфиды / Organic matters and sulfides	Раствор С+D: Перекись водорода H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 30% (20 мл – нагревание и выпаривание) (раствор С) с последующим добавлением 1,0 моль/л ацетата аммония CH <sub>3</sub> COONH <sub>4</sub> при pH 2 (50 мл) (раствор D) / Solution C+D: Hydrogen peroxide H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 30% (20 ml - heating and evaporation) (solution C) followed by the addition of 1.0 mol/l ammonium acetate CH <sub>3</sub> COONH <sub>4</sub> at pH 2 (50 ml) (solution D)
4	Остаточная/ Residual	Оставшиеся, не связанные с силикатами элементы / Remaining, non-silicate bound metals	Концентрированная азотная кислота HNO <sub>3</sub> / Concentrated nitric acid HNO <sub>3</sub>



Детальная последовательность работ по модифицированной методике BCR (Rauret et al., 1999) представлена ниже. При последовательной экстракции используются центрифужные пробирки объемом 50 – 100 мл. Вся используемая посуда предварительно промывается слабым раствором азотной кислоты и дистиллированной водой Milli-Q. В пробирку засыпается по 1 г. аналита.

Шаг 1. На первом этапе необходимо добавить 40 мл раствора А к 1 г. осадка в пробирке и экстрагировать путем встряхивания на шейкере не менее 16 часов при комнатной температуре. Между добавлением раствора экстрагента и началом встряхивания не должно быть задержки.

По истечении 16 часов, необходимо отделить экстракт от твердого осадка центрифугированием и декантацией жидкости в стерильный полиэтиленовый контейнер 50-100 мл. Полученный раствор анализируют сразу, либо хранят в холодильнике при  $-4^{\circ}\text{C}$ .

После декантации раствора, требуется промыть твердый остаток дистиллированной водой в количестве 20 мл и встряхиванием в центрифужном аппарате в течении 15 мин. При декантации дистиллированной воды после центрифугирования необходимо минимизировать потери взвешенных частиц осадка. Только промытый осадок допускается на последующие этапы экстракции.

Шаг 2. К оставшемуся твердому остатку в центрифужной пробирке добавляют 40 мл раствора В и экстрагируют, центрифугируют и промывают по методу, аналогичному шагу 1.

Шаг 3. К полученному после 2 этапа твердому осадку осторожно небольшими порциями добавляют 10 мл перекиси водорода, чтобы избежать бурной реакции. Накрывают сосуд предметным стеклом или инертной пленкой и выдерживают при комнатной температуре в течение 1 часа. Затем необходимо продолжить разложение в течение 1 часа при  $85^{\circ}\text{C}$  на водяной бане, после этого снять крышку (пленку) с пробирки и уменьшить объем жидкости до 1 мл. К охлажденному осадку добавляют 50 мл экстрагирующего раствора D и повторяют процедуру экстракции, центрифугирования и промывки аналогично шагу 1.

Шаг 4 проводится путем микроволнового разложения пробы концентрированной азотной кислотой.

Полученные фракции анализировались методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой ICP-MS с измерением 62 элементов (ICP-MS, NexIon 300D, Perkin Elmer, Waltham, MA, USA).

Каждый этап пошаговой экстракции длился не менее 16 часов при комнатной температуре ( $22 \pm 5$  °C) с использованием шейкера согласно методике (Rauret et al., 1999). Затем экстракт отделяли от твердого остатка центрифугированием в течение 20 мин при 3000 об/мин, полученную надосадочную жидкость декантировали в 50 мл полипропиленовый флакон.

Твердый остаток промывали добавлением 20 мл деионизированной воды, встряхивали в течение 15 мин на шейкере и центрифугировали 20 мин при 3000 об/мин. Затем надосадочную жидкость декантировали.

Методика селективного выщелачивания BCR изначально была разработана для анализа тяжелых металлов (для Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn и др.). Поскольку фокус данной работы сведен на выявлении изменений форм нахождения химических элементов, то методика BCR была экспериментально применена к более широкому спектру элементов, проявивших максимальную изменчивость по результатам ступенчатой экстракции при сравнениях сиповых и фоновых станций (в т.ч. к некоторым щелочноземельным металлам, металлоидам).

Помимо однозначных достоинства, методика селективного выщелачивания BCR подвергается критике по следующим положениям:

1) *низкая селективность реагентов*

На третьем этапе при выделения тяжелых металлов, связанных с ОВ, применяется сильный окислитель – пероксид водорода ( $H_2O_2$ ), который взаимодействует с почвой (донным осадком, горной породой) и полностью разрушает ОВ, в том числе затрагивая глинистые минералы и несиликатные соединения железа (Карпухин М.М., 2009). Также данный факт освещал в своих работах Водяницкий Ю.Н. (Водяницкий Ю.Н., 2006, 2008, 2010).

2) *преждевременное извлечение*

Эксперимент (Whalley & Grant, 1994), направленный на тестирование изначального метода BCR обнажил ряд слабых мест методики. При анализе извлечения Zn было зафиксировано, что цинк, связанный с гидроксидом железа (ферригидритом) был экстрагирован на 1 этапе уксусной кислотой, а не на 2 этапе гидроксиламином, как это должно было быть. Также было выявлено, что на третьей стадии (окисляемой, связанной с ОВ и сульфидами) Zn, связанный с гумусовыми кислотами был удален на более ранних этапах, а не комплексом перекиси водорода и ацетата аммония ( $\text{H}_2\text{O}_2\text{-NH}_4\text{Ac}$ ). Оказалось, что органические комплексы цинка являются неустойчивыми из-за слабой адсорбции Zn, поэтому его удаление произошло раньше деградации ОВ на третьем этапе (Whalley & Grant, 1994).

Следует добавить, что поведение и фракционный состав ХЭ варьируется от множества характеристик среды, что приводит к невозможности создания одновременно избыточной и селективной методики для каждого элемента.

Помимо этого, в исследовании (Савонина и др., 2006), обозначается высокий риск завышения вклада восстанавливаемой фракции за счет частичного растворения гуматов и фульватов, что одновременно занижает вклад окисляемой фракции.

### *3) переменность рН экстрагента*

Не исключено кислотно-основное взаимодействие вследствие того, что у последующего реагента величина рН ниже, чем у предыдущего (Водяницкий Ю.Н., 2006).

Отмечается, что метод BCR показывает хорошую сходимость при исследованиях одних и тех же почв в разных лабораториях, а все несоответствия связаны с различными условиями фракционирования: температурой, скоростью центрифугирования, скоростью ротатора, различной концентрацией и рН раствора гидроксиламина (Bacon et al., 2005; Tlustos et al., 2005). Несомненно, высокая воспроизводимость метода BCR является его явным преимуществом. Однако неоднозначность и неопределенность при интерпретации результатов легко могут поставить под сомнение применение этого метода (Карпухин М.М., 2009).

Последовательное извлечение BCR в настоящее время широко используется (по данным Scopus, за последнее десятилетие ежегодно публикуется почти в 70 публикациях). Данный метод применяется для широкого спектра проб, выходящих за рамки первоначальных образцов почв и донных отложений, включая уголь, удобрения, летучую золу, твердые бытовые отходы и даже лекарственные растения. По иронии судьбы, популярность этой методики, в какой-то степени, устранила представление его создателей о строго предписанном протоколе, который давал бы сопоставимые результаты в разных лабораториях. Экстракцию часто модифицируют, чтобы она подходила для новых типов образцов или просто для того, чтобы ее можно было проводить с помощью оборудования, доступного в конкретной лаборатории. Однако систематические тесты редко проводятся для определения влияния этих процедурных изменений на полученные результаты (Wali et al., 2015).

Однако, необходимо отметить, что у каждой методики селективного выщелачивания есть свои недостатки и достоинства, что и определяет их многообразие.

### 3.2.3 Состав поровых вод

Концентрацию  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  определяли на ионном хроматографе Dionex ICS-2000 и Dionex ICS5000 после 100-кратного разбавления сверхчистой водой (100 мкл). Растворенные микроэлементы определяли методом масс-спектрометрии с индуктивной связью (ICP-MS, NexIon 300D, Perkin Elmer, Waltham, MA, USA). Все стандартные растворы подготавливались на основе сверхчистой деионизированной воды и многоэлементных стандартных растворов Perkin Elmer.

Химический анализ вод проводился в проблемной научно-исследовательской лаборатории гидрогеохимии Томского политехнического университета (ПНИЛ ГГХ ТПУ).

Ниже представлены пределы обнаружения определяемых элементов методом ИСП-МС (таблица 3.2.3.1).

Таблица 3.2.3.1 – Пределы обнаружения химических элементов методом ИСП-МС

Элемент	ПО, мг/дм <sup>3</sup>	Элемент	ПО, мг/дм <sup>3</sup>	Элемент	ПО, мг/дм <sup>3</sup>	Элемент	ПО, мг/дм <sup>3</sup>
Na	0,0002	Cu	0,00005	In	0,000001	Yb	0,000005
Li	0,00001	Zn	0,0001	Sn	0,000005	Lu	0,000005
Be	0,000003	Ga	0,000005	Sb	0,000001	Hf	0,000005
B	0,0002	Ge	0,000001	Te	0,000005	Ta	0,00001
Mg	0,0005	As	0,00001	Cs	0,000002	W	0,00001
Al	0,0001	Se	0,001	Ba	0,00001	Re	0,000001
Si	0,2	Br	0,025	La	0,0000005	Os	0,0000005
P	0,1	Rb	0,000005	Ce	0,0000005	Ir	0,000005
K	0,1	Sr	0,00003	Pr	0,0000005	Pt	0,000005
Ca	0,01	Y	0,000001	Nd	0,0000005	Au	0,000005
Sc	0,00001	Zr	0,000005	Sm	0,0000005	Hg	0,00005
Ti	0,00005	Nb	0,000005	Eu	0,0000005	Tl	0,000001
V	0,00001	Mo	0,00002	Gd	0,0000005	Pb	0,00002
Cr	0,00005	Ru	0,000005	Tb	0,0000005	Bi	0,000003
Mn	0,00005	Rh	0,000001	Dy	0,0000005	Th	0,000005
Fe	0,002	Pd	0,000005	Ho	0,0000005	U	0,000001
Co	0,000001	Ag	0,000005	Er	0,0000005		
Ni	0,00005	Cd	0,000001	Tm	0,0000005		

#### 4 ОРГАНИЧЕСКОЕ ВЕЩЕСТВО ДОННЫХ ОСАДКОВ

Для исследования современного ОВ был применен метод пиролиза в режиме «Reservoir» (см. глава 3.2.1). Данные пиролитического анализа ОВ донных осадков представлены в таблице 4.3.

Пиролитический анализ позволяет провести генетическую типизацию ОВ в соответствии с исходным биопродуцентом, а также охарактеризовать степень диагенетической преобразованности ОВ. Помимо этого, пиролиз может служить дополнительным скрининговым методом для выявления зон геохимических аномалий – ареалов повышенного содержания углеводородных соединений в донных осадках.

Результаты пиролиза представлены для образцов рейса АМК-82, отобранных на борту НИС «Академик М. Келдыш» осенью 2020 года. Для анализа точно были взяты образцы (0-1 см; 6-10 см; 12-17,5 см), соответствующие верхнему окисленному, промежуточному восстановленному и нижележащему более восстановленному горизонтам по данным Eh-pH (таблица 3.1).

Содержание общего органического углерода (ТОС) в исследуемых образцах находится в диапазоне от 0,39 до 2,25%, что соответствует ранее опубликованным данным для донных осадков моря Лаптевых и Восточно-Сибирского моря (Гершелис Е.В. и др, 2023; Bröder et al. 2016; Salvadó et al., 2016).

Максимальные значения ТОС зафиксированы для донных осадков прибрежной зоны моря Лаптевых близ дельты р. Лена (ст. 6977). В целом фиксируется тренд на понижение ТОС с отдалением от берега (Рисунок 4.1). Более того, для большинства станций характерно уменьшение ТОС с глубиной на 20-80%, что закономерно в следствие окисления ОВ в процессе раннего диагенеза.

Максимальная доля пиролизируемого углерода (PCr, %) составляет 0,42% и также приурочена к области влияния речного стока (станции 6977, 6981). PCr снижается с отдалением от береговой зоны, достигая 0,09% на внешнем шельфе близ континентального склона.

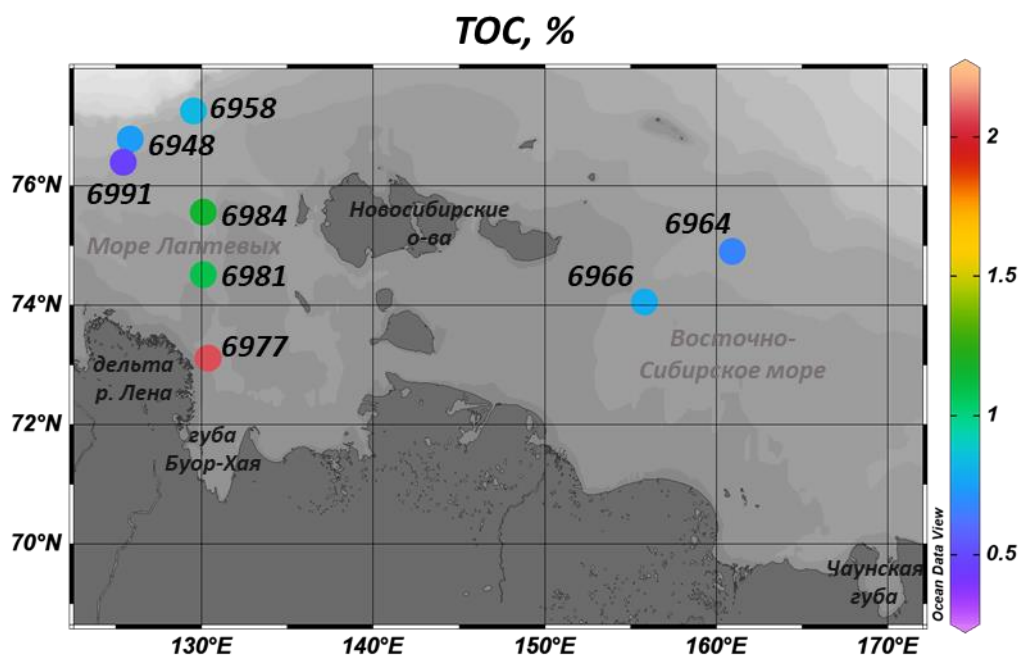


Рисунок 4.1 – Усредненное по горизонтам распределение параметра ТОС в рассматриваемых донных осадках, %

Параметры  $S_1$ ,  $S_2$ ,  $S_3$  могут использоваться для генетической типизации ОБ (Таблица 3.2.1.3). Пики  $S_1$  и  $S_2$  характерны для свежего и преобразованного липидного автохтонного морского ОБ (алифатические УВ), соответственно, пик  $S_3$  является маркером аллохтонного терригенного ОБ, обогащенного окисленными кислородсодержащими соединениями (лигнин, целлюлоза). Распределение параметров  $S_1$ ,  $S_2$ ,  $S_3$  представлено на рисунке 4.2.

Содержание экстрагируемых низкомолекулярных УВ ( $S_1$ ) находится в диапазоне 0,27-0,87 мг/г. Наибольшие значения характерны для донных осадков станции 6977, расположенной в прибрежной зоне. Содержание относительно термолабильных соединений, обогащенных водородом (биополимеров,  $S_2$ ), составляет 0,32 – 2,84 мг/г. Индекс диагенетической преобразованности (PI, таблица 3.2.1.3) для исследуемых образцов лежит в диапазоне 27 – 52% со средним значением в 40%, что указывает на значительную степень диагенетической преобразованности ОБ. Наиболее деградированным является ОБ осадков внешнего шельфа, что объясняется более длительным периодом осадконакопления. Рассчитано, что скорость седиментации в прибрежной зоне западной части моря

Лаптевых составляет около 50 см/1000 лет, а близ континентальной окраины осадконакопление происходит в 10 раз медленнее (Nürnberg D. et al., 1995; Rachold V. et al., 2002).

Содержание кислородосодержащего ОВ или геополимеров ( $S_3$ ) зафиксировано в диапазоне от 0,78 до 4,62 мг/г. Самые высокие значения  $S_3$  так же, как и предыдущие параметры, приурочены к прибрежной зоне (станция 6977).

В исследуемых образцах на долю индикаторов терригенного ОВ ( $S_3$ ) в сравнении с морскими индикаторами ( $S_1+S_2$ ) приходится от 33 до 98%, со средним значением в 65%, что свидетельствует о доминировании терригенного ОВ в валовом составе органической компоненты донных осадков.

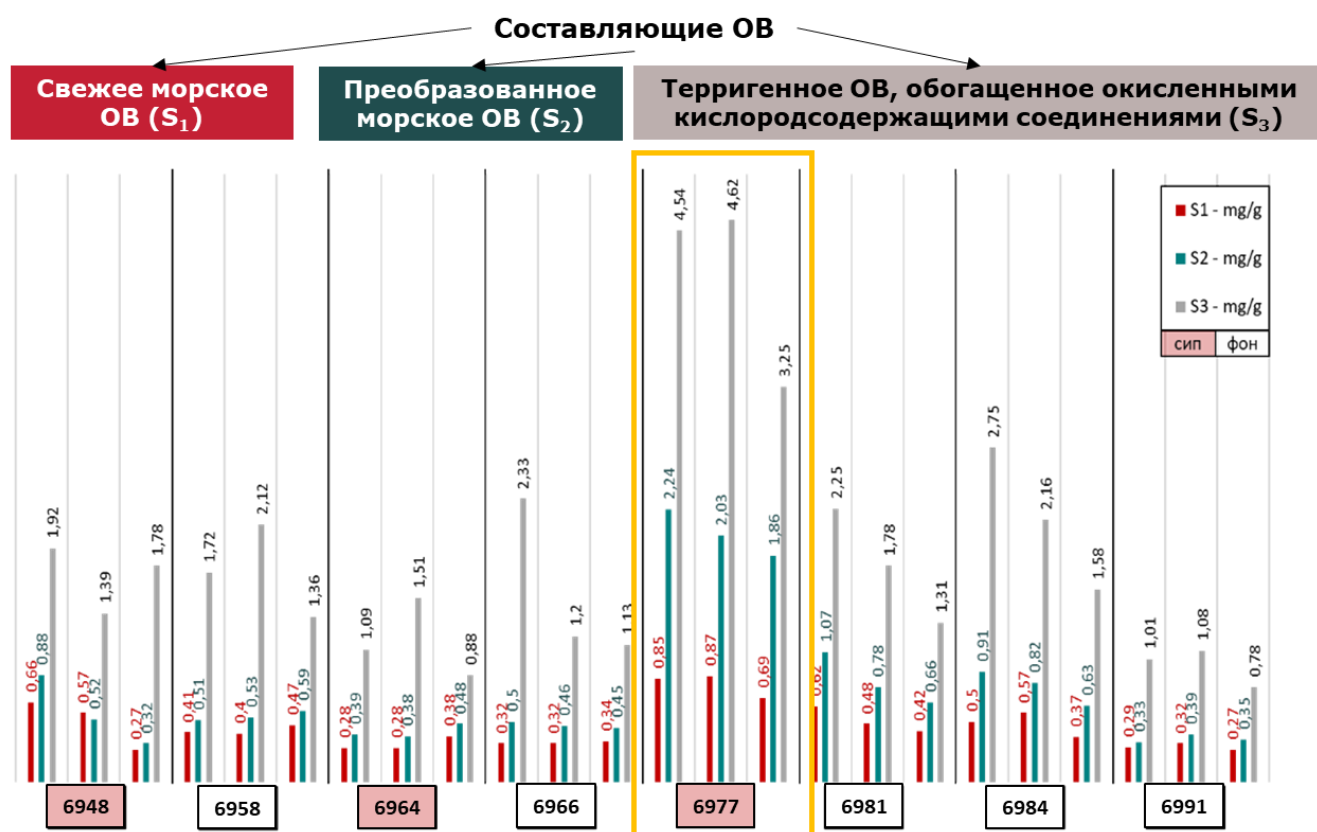


Рисунок 4. 2 – Распределение параметров  $S_1$ ,  $S_2$ ,  $S_3$  по станциям и горизонтам

Помимо PI, параметром для оценки диагенетической преобразованности (окисленности) ОВ служат параметры водородного (HI – hydrogen index) и кислородного (OI – oxygen index) индексов. С ростом диагенетической преобразованности растет OI и понижается HI. Помимо этого, для уточнения



источника ОВ широко используется модифицированная диаграмма Ван-Кревелена, изначально разработанная для решения задач нефтяной геохимии по определению типа керогена. В модифицированной диаграмме тип керогена заменен на источник ОВ, соответствующий наземному – III тип, смешанному – II тип и морскому генезису исходного продуцента ОВ – I тип. Диаграмма соотношения HI-OI (Ван-Кревелена) представлена на рисунке 4.3. Видно, что подавляющее число точек находится в зоне терригенного генезиса ОВ.

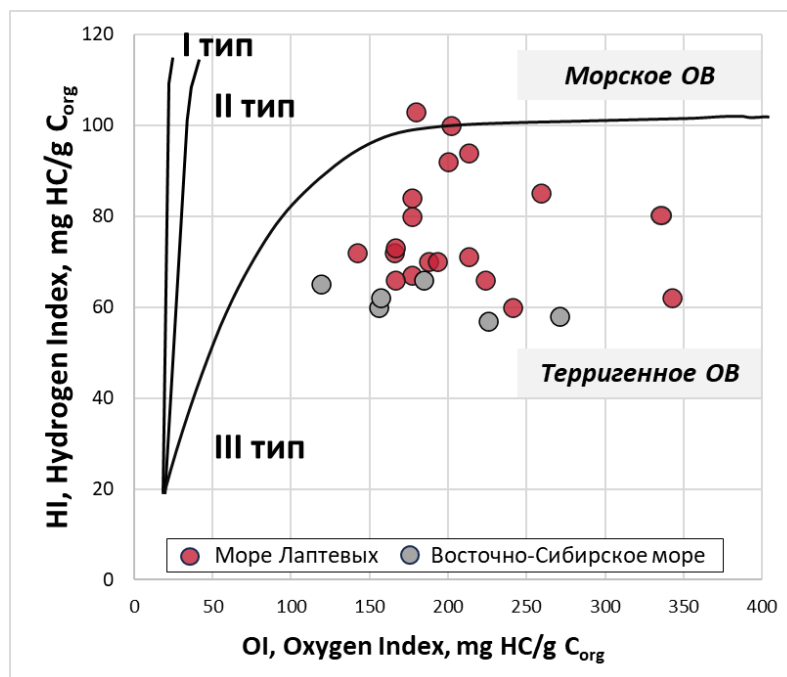


Рисунок 4.3– Модифицированная диаграмма Ван-Кревелена для донных осадков моря Лаптевых и Восточно-Сибирского моря

Для донных осадков арктических морей значение  $HI \approx 100$  мгУВ/г $C_{org}$  может рассматриваться как граничное между терригенным и морским генезисом ОВ (Nare et al., 2014; Stein et al., 2004). В исследуемых образцах HI принимает значения от 57 до 103 мг/г, что также позволяет сделать вывод о преимущественно терригенной природе ОВ исследуемых акваторий.

При сравнении значений HI донных осадков моря Лаптевых и Восточно-Сибирского моря (среднее значение HI для осадков МЛ составляет 77 мг/г, для осадков ВСМ 61 мг/г.), выявлено, что для осадков ВСМ характерно пониженное содержание HI на 20%, что также было отмечено ранее (Гершеллис и др., 2023).

В МЛ максимальные значения  $HI$  характерны для станции придельтовой области (до 103 мг/г, станция 6977), и на станции внешнего шельфа (ст. 6948  $HI=92$  мг/г), где также была документирована активная разгрузка метаносодержащего флюида (Рисунок 4.4). В зоне разгрузки повышение водородного индекса может быть связано с активной деятельностью консорциумов аэробных метанотрофов (de Angelis et al., 1991; Леин и др., 2000), сульфатредуцирующих бактерий и метанотрофных архей (Joye et al., 2004; Aloisi et al., 2002). Также в очагах разгрузки метан-содержащих флюидов не исключается деятельность бесцветных серобактерий, которые могут дополнительно вносить вклад в накопление элементарной серы в осадках (Dworkin et al., 2006). Например, эти бактерии были обнаружены в Норвежском море на холодных метановых сипах (Леин и др., 2000; Grinko et al., 2021).

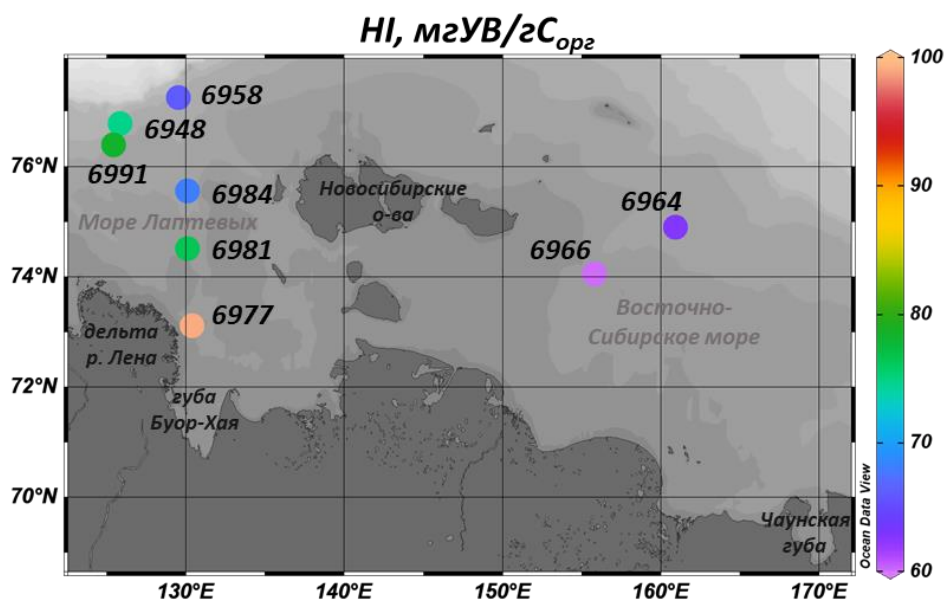


Рисунок 4.4 – Усредненное по горизонтам распределение параметра  $HI$  в рассматриваемых донных осадках, мгУВ/г $C_{\text{орг}}$

Кислородный индекс принимает значения от 119 до 342 мг/г. Наименьшие значения  $OI$  свойственны нижележащим горизонтам, свидетельствуя о более высокой сохранности  $OB$  из-за преимущественно пелито-алевритовой размерности осадков (Рисунок 4.5) (Gershelis et al., 2020; Ruban et al., 2024). Однако для станции внешнего шельфа с максимальными значениями измеренного метана

зафиксированы резкий рост ОI и понижение НI на погруженном горизонте, что не наблюдается на остальных сиповых станциях. Вероятно, данная особенность может быть связана с деятельностью аэробных метанооксиляющих бактерий, использующих молекулярный кислород в качестве акцептора электронов и выделяющими углекислый газ (Boetius, Wenzhöfer, 2013), что потенциально может привести океанической аноксии и закислению морской воды, влияя на стабильность морских экосистем (Fely et al., 2004, Orr et al., 2005, Garcia-Tigreros et al., 2021).

Была выявлена слабая отрицательная и слабая положительная корреляционная связь между массивами ОI и рН ( $r = -0,35$ ) и Eh ( $r = 0,37$ ), соответственно (Рисунок 4.6), косвенно позволяющая реконструировать окислительную обстановку на погруженном горизонте ст. 6948.

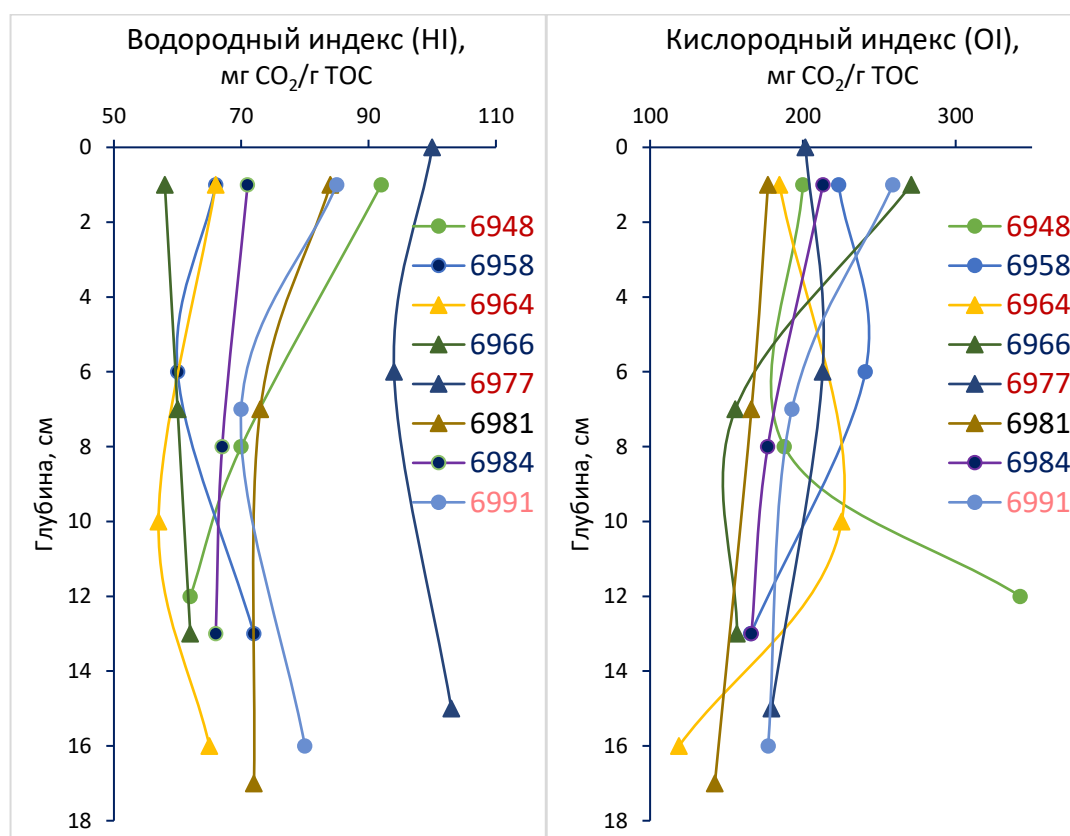


Рисунок 4.5 – Изменение HI и OI с глубиной в рассматриваемых донных осадках

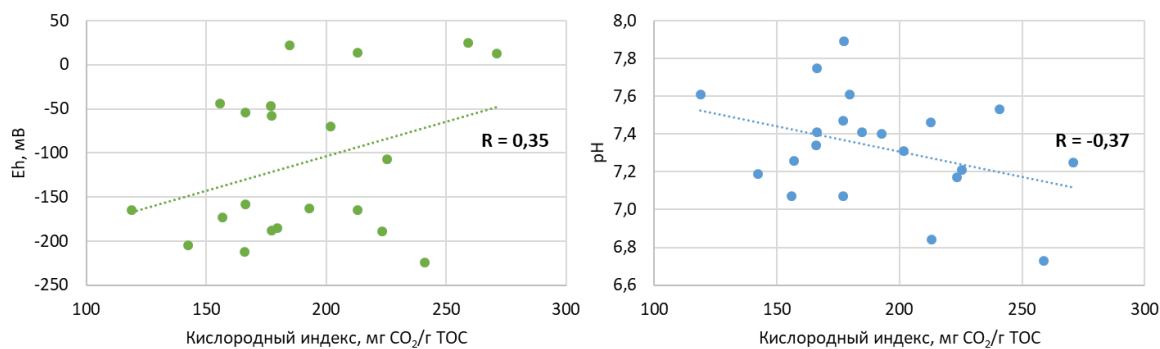


Рисунок 4.6 – Зависимость кислородного индекса и величин pH, Eh

Репрезентативным параметром при анализе степени зрелости ОВ служит параметр температуры максимального выхода УВ ( $T_{\text{peak}}$ ).  $T_{\text{peak}}$  в изученных образцах принимает значения от 357 до 446 °С. Принято, что для ОВ современных осадков  $T_{\text{peak}}$  составляет меньше 425°С (Меленевский и др., 2011, 2017; Nare et al., 2014; Гершелис, 2018). Только образцы, находящиеся под непосредственным влиянием р. Лена и эродирующего берегового комплекса имеют  $T_{\text{peak}} > 425$  °С, что может быть индикатором ремобилизованного древнего ОВ с более термически устойчивыми гумусовыми соединениями в составе (Bröder et al. 2016; Гершелис Е.В. и др., 2023). В остальных образцах  $T_{\text{peak}}$  имеет среднее значение в 362 °С, что сопоставимо с ранее проведенными исследованиями (Гершелис Е.В. и др, 2023; Bröder et al. 2016; Salvadó et al., 2016). Диаграмма соотношения  $T_{\text{peak}}/HI$  представлена на рисунке 4.5. На ней продемонстрирована деление образцов на две группы со слабым и сильным влиянием речного стока.

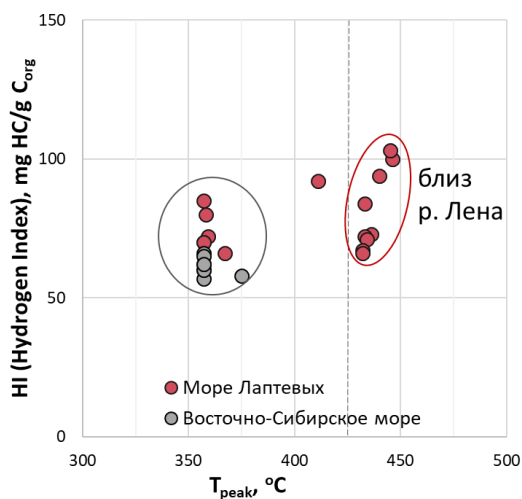


Рисунок 4.5 – Диаграмма зависимости водородного индекса от  $T_{\text{peak}}$  ( $HI/T_{\text{peak}}$ )

Содержание минерального углерода (MinC) в изученных образцах принимает низкие значения в диапазоне 0,07-0,34%, сопоставимые с ранее проведенными исследованиями (Рубан и др, 2020, 2021; Ruban et al., 2022). Средние значения для моря Лаптевых составляют 0,17%, для Восточно-Сибирского моря – значительно меньше 0,1% (Рисунок 4.6). Максимальные значения параметра MinC приурочены к прибрежной части (станция 6977), что может свидетельствовать о выносе частиц карбонатного состава с продуктами речного стока.

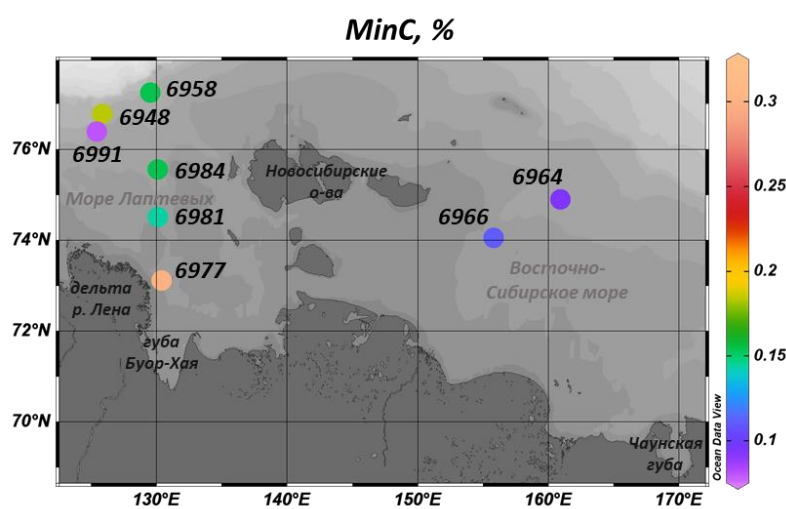


Рисунок 4.6 – Усредненное по горизонтам распределение параметра MinC в рассматриваемых донных осадках, %

Усредненные по горизонтам пиролитические параметры для образцов донных осадков, отобранных со станций с документированной разгрузкой метан-содержащих флюидов и фоновых станций, представлены в таблице 4.1. Также в таблице приведены относительные отклонения по каждому из параметров, теоретически обусловленные разгрузкой метана.

Таблица 4.1 – Усредненные значения пиролитических параметров для сиповых и фоновых станций

	S <sub>1</sub> , мг/г	S <sub>2</sub> , мг/г	S <sub>3</sub> , мг/г	Tpeak, °C	PCr, %	RCr, %	TOC, %	HI, мг/г	OI, мг/г	MINC, %
Сип	0,48	0,85	1,99	383,25	0,19	0,80	0,99	78,67	206,88	0,16
Фон	0,44	0,66	1,81	397,67	0,16	0,80	0,96	67,58	188,03	0,14
Δrel*, %	10%	29%	10%	-4%	15%	0%	3%	16%	10%	17%

\* Относительное отклонение  $\Delta rel = (X_{сип} - X_{фон}) / X_{фон} * 100\%$

В классической нефтяной геохимии совокупный выход экстракта является переходным параметром между пиролитическим методом анализа и экстракцией, предполагая прямую зависимость между параметром  $S_1$  и количеством ОБ, которое может быть извлечено методом хлороформенной экстракции (если в породе отсутствуют углистые включения).

Совокупный выход экстракта (мг ОС/г осадка), выражающийся соотношением массы извлеченного битумоида по отношению к массе экстрагируемой породы (англ. TLE – total lipid extract), принимает значения в пределах 0,07 – 1,41 мг ОС/г породы (среднее – 0,33 мг ОС/г породы) (таблица 4.2).

Таблица 4.2 – Общий выход экстракта и пиролитические параметры

№	Шифр	Масса породы, г	Масса экстракта, г	Выход экстракта, мг ОС/г породы
1	6948.2	37,33	0,0102	0,27
2	6948.3	54,80	0,0090	0,16
3	6958.1	40,30	0,0079	0,20
4	6958.3	47,22	0,0052	0,11
5	6958.4	52,08	0,0077	0,15
6	6964.1	66,73	0,017	0,25
7	6964.5	128,38	0,0175	0,14
8	6964.7	123,38	0,0194	0,16
9	6966.1	28,19	0,0158	0,56
10	6966.3	97,66	0,0236	0,24
11	6966.5	86,76	0,0232	0,27
12	6977.1	19,00	0,0101	0,53
13	6977.3	78,32	0,0147	0,19
14	6977.6	82,52	0,0233	0,28
15	6981.3	89,78	0,0715	0,80
16	6981.5	101,14	0,0264	0,26
17	6984.1	8,26	0,0116	1,41
18	6984.3	53,96	0,0367	0,68
19	6984.5	45,50	0,0032	0,07
20	6991.1	58,57	0,0128	0,22
21	6991.3	126,92	0,0251	0,20
22	6991.6	143,02	0,0212	0,15

Зафиксирована тенденция к закономерному снижению выхода экстракта с глубиной из-за разрушения легкой части экстрагируемого ОБ (Рисунок 4.7). Так, для верхнего окисленного горизонта (0 – 1 см) среднее значение составляет 0,53 мг ОС/г породы, для промежуточного восстановленного (6 – 8 см) – 0,33 мг ОС/г породы, для погруженного восстановленного (12 – 17 см) – 0,19 мг ОС/г породы.

Выход экстракта меняется с шагом  $\Delta\text{отн} = -61$  отн.% на первой ступени и  $\Delta\text{отн} = -75$  отн.% на второй.

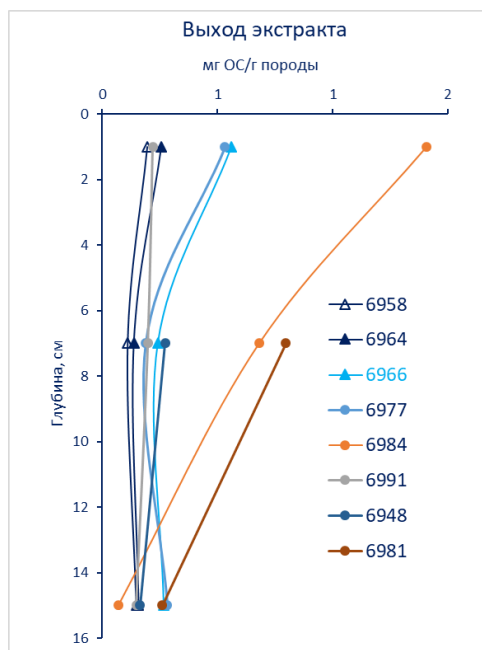


Рисунок 4.7 – Вертикальная динамика выхода экстракта

Как было отмечено ранее, параметр  $S_1$  описывает лабильную экстрагируемую компоненту ОВ, а параметр  $S_2$  – относительно термолабильные соединения, обогащенные кислородом, опосредованно вносящие свой вклад в состав экстрагируемого битумоида. Параметр  $S_3$  в целом представляет собой кислородсодержащие геополимеры типа протокерогена. В нефтяной геохимии принято считать, что параметр  $S_1$  наиболее соотносится с общим выходом экстракта. Однако в данной работе наивысший коэффициент корреляции фиксируется для параметра  $S_3$  (Рисунок 4.8). Данное наблюдение говорит о том, что подходы, апробированные для зрелого ОВ, требуют уточнений в отношении современного ОВ на основе более статистически представительного массива данных.

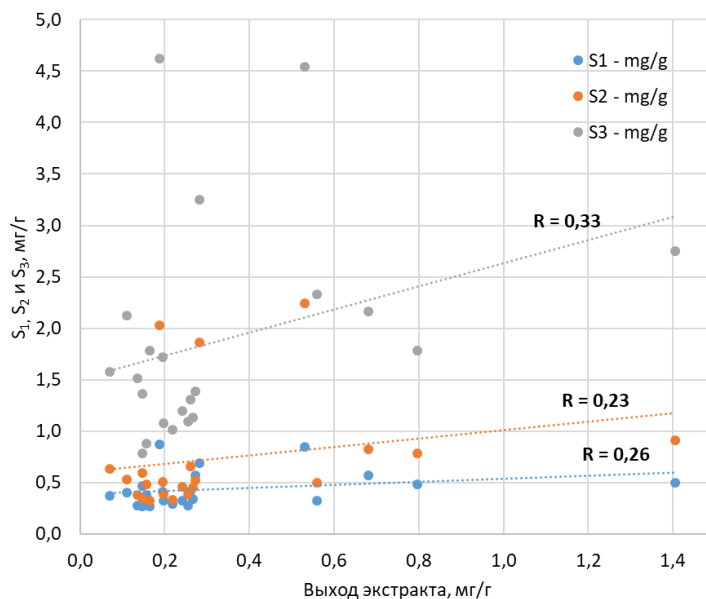


Рисунок 4.8 – Зависимость выхода экстрактов от параметров  $S_1$ ,  $S_2$ ,  $S_3$

Таким образом, на основе результатов пиролитического анализа можно оценить изменчивость состава ОВ в зависимости от его источника, степени преобразованности и седиментационной обстановки. Однако сравнительный анализ ОВ осадков, отобранных в зонах документированной разгрузки метан-содержащих флюидов и фоновых станциях, показал не столько отклик на эмиссию метана, сколько естественную пространственную изменчивость этих характеристик.

Параметр ОI коррелируют с величинами рН и Eh и может служить для реконструкции окислительно-восстановительных условий осадконакопления. Стремительное возрастание ОI на погруженном горизонте «метановой» станции внешнего шельфа моря Лаптевых могут быть маркером развития аэробных метанооксиляющих бактерий, использующих молекулярный кислород и выделяющих углекислый газ (Voetius, Wenzhöfer, 2013), потенциально приводящей к океанической аноксии. Однако данное предположение требует детальных микробиологических исследований.



Таблица 4.3 – Результаты пиролитических исследований

Станция	Шифр	Горизонт, см	S <sub>1</sub> , мг/г	S <sub>2</sub> , мг/г	S <sub>3</sub> , мг/г	T <sub>peak</sub> , °C	PCr, %	RCr, %	TOC, %	HI, мг/г	OI, мг/г	MinC, %
6948	6948.1	0	0,66	0,88	1,92	411	0,20	0,76	0,96	92	200	0,15
	6948.2	8	0,57	0,52	1,39	357	0,15	0,59	0,74	70	188	0,14
	6948.3	12	0,27	0,32	1,78	357	0,11	0,41	0,52	62	342	0,26
6958	6958.1	0	0,41	0,51	1,72	367	0,14	0,63	0,77	66	223	0,13
	6958.3	6	0,40	0,53	2,12	357	0,16	0,72	0,88	60	241	0,18
	6958.4	12,5	0,47	0,59	1,36	359	0,14	0,68	0,82	72	166	0,15
6964	6964.1	1	0,28	0,39	1,09	357	0,10	0,49	0,59	66	185	0,09
	6964.5	10	0,28	0,38	1,51	357	0,11	0,56	0,67	57	225	0,10
	6964.7	16	0,38	0,48	0,88	357	0,11	0,63	0,74	65	119	0,09
6966	6966.1	1	0,32	0,50	2,33	375	0,15	0,71	0,86	58	271	0,13
	6966.3	7	0,32	0,46	1,20	357	0,11	0,66	0,77	60	156	0,10
	6966.5	13	0,34	0,45	1,13	357	0,11	0,61	0,72	62	157	0,10
6977	6977.1	0	0,85	2,24	4,54	446	0,42	1,83	2,25	100	202	0,34
	6977.3	6	0,87	2,03	4,62	440	0,41	1,76	2,17	94	213	0,31
	6977.6	15	0,69	1,86	3,25	445	0,33	1,48	1,81	103	180	0,25
6981	6981.1	0	0,62	1,07	2,25	433	0,23	1,04	1,27	84	177	0,16
	6981.3	6,5	0,48	0,78	1,78	436	0,17	0,90	1,07	73	166	0,14
	6981.5	17	0,42	0,66	1,31	433	0,15	0,77	0,92	72	142	0,13
6984	6984.1	1	0,50	0,91	2,75	434	0,22	1,07	1,29	71	213	0,17
	6984.3	8,5	0,57	0,82	2,16	432	0,20	1,02	1,22	67	177	0,17
	6984.5	17,5	0,37	0,63	1,58	432	0,15	0,80	0,95	66	166	0,12
6991	6991.1	0	0,29	0,33	1,01	357	0,09	0,30	0,39	85	259	0,07
	6991.3	6,5	0,32	0,39	1,08	357	0,10	0,46	0,56	70	193	0,10
	6991.6	15,5	0,27	0,35	0,78	358	0,09	0,35	0,44	80	177	0,07

Полученный хлороформенные экстракты были исследованы хромато-масс-спектрометрическим методом для проведения биомаркерного анализа.

По результатам хромато-масс-спектрометрии было получено распределение *n*-алканов ( $C_nH_{2n+2}$ ), изопреноидов пристана (Pr) и фитана (Ph), некоторых *n*-алкановых кислот (FA, англ. fatty acid) и метиловых эфиров жирных кислот (МЭЖК, FAME, англ. fatty acid methyl esters) в хлороформенных неразделенных экстрактах. По площадям выходов УВ были рассчитаны индексы, позволяющие делать вывод о степени диагенетической преобразованности ОВ ( $OEP_{17,19}$ ,  $K_i$ ), о типе исходного продуцента (CPI, HMW/LMW, Raq, TAR), а также об окислительно-восстановительных условиях среды (Pr/Phy) (Таблица 3.2.1.3).

Имея универсальную биосинтезируемость и обладая хорошей устойчивостью в современных и геологических осадочных условиях, алкиллипиды с прямой цепью, такие как *n*-алканы и *n*-алкановые кислоты (жирные кислоты), представляют собой ценные органические геохимические инструменты (хемофоссилии) для изучения и реконструкции фациальных обстановок осадконакопления и палеоклимата.

При их интерпретации предполагается, что более длинные углеродные цепи (например,  $\geq C_{26}$ ) в основном происходят из наземных сосудистых растений тогда как более короткие гомологи (например,  $\leq C_{21}$ ) производятся, главным образом, водными организмами в морской и озерной среде (Eglinton & Hamilton, 1967; Eglinton et al., 1996, 1997).

Однако в некоторых исследованиях были высказаны гипотезы о потенциальном вкладе бактерий в осадочные длинноцепочечные *n*-алкановые кислоты, по крайней мере, до  $C_{30}$  (Bovee & Pearson, 2014; Gong & Hollander, 1997; Summons et al., 2013; Volkman et al., 1988), а также производство длинноцепочечных *n*-алканов (например,  $C_{31}$  и  $C_{33}$ ) фитопланктоном (Freeman et al., 1994).

Распределение нормальных алканов – это первичный инструмент качественного анализа источников ОВ. Автохтонное (гидробионтное) ОВ представлено *n*-алканами  $C_{15} - C_{19}$ , аллохтонное ОВ наземного генезиса –

высокомолекулярными нечетными  $n$ -алканами  $C_{25}$  и выше (Рисунок 4.9). На рисунках 4.9 и 4.10, соответственно, представлены хроматограммы современного ОВ донных осадков моря Лаптевых с бимодальным характером, где одновременно фиксируются пики  $C_{15}$ - $C_{19}$  гидробионтного материала и ярко выражены нечетные высокомолекулярные гомологи  $C_{25}$ - $C_{33}$  высшей наземной растительности, и мономодальным характером с преобладанием только индикаторов терригенного ОВ.

«Сглаженное» распределение  $n$ -алканов с плавным уменьшением пиков в сторону увеличения их молекулярной массы может являться косвенным признаком глубинной миграции УВ по тектонически ослабленным зонам (Рисунок 4.11). Плавное распределение обусловлено тем, что с увеличением степени зрелости ОВ происходит выравнивание состава  $n$ -алканов в результате термического воздействия в катагенезе на кероген и равномерной генерации алканов без преобладания нечетных атомов над четными (Серебренникова О.В., 2008). Таким образом, с увеличением зрелости ОВ соотношение «четные-нечетные» постепенно нивелируется (Барташевич и др., 1980) и, соответственно, индекс  $СРІ$  приближается к 1 (Bray et al., 1961; Marzi et al., 1993). Значительный вклад низкомолекулярных  $n$ -алканов ( $C_{10} - C_{14}$ ) потенциально может рассматриваться как один из индикаторов возможного присутствия в составе ОВ миграционных (глубинных) флюидов (Барташевич и др., 1980). Тем не менее, такие алкильные радикалы могут присутствовать и в липидных оболочках бактерий, что затрудняет однозначную интерпретацию приведенных маркеров и их соотношений (Гершелис, 2018).



Рисунок 4.9 – Бимодальное «смешанное» распределение n-алканов современного ОВ донных осадков

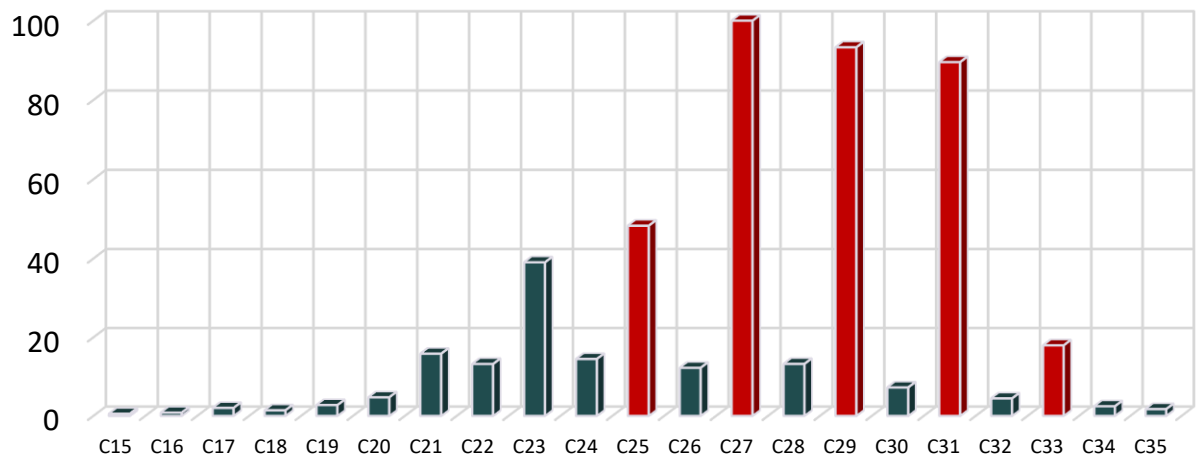


Рисунок 4.10 – Мономодальное «терригенное» распределение n-алканов современного ОВ донных осадков

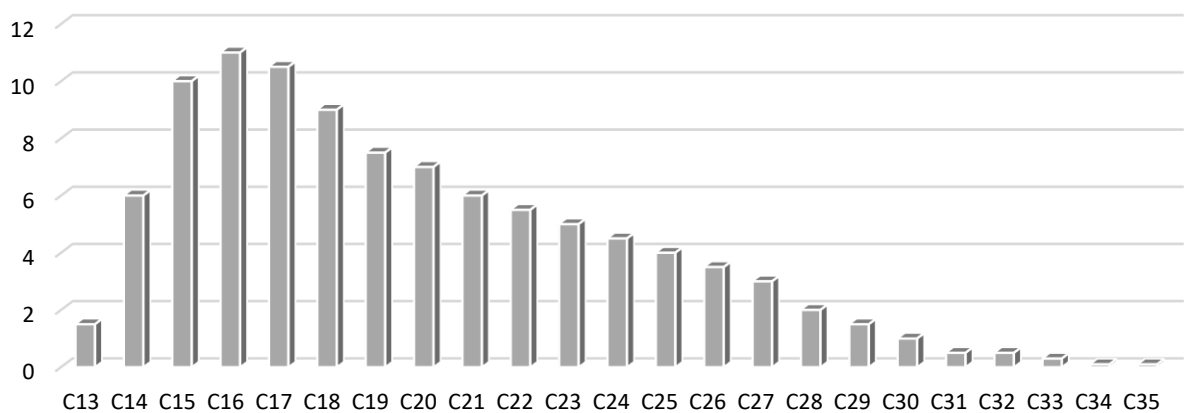


Рисунок 4.11 – Сглаженное «нефтяное» распределение зрелого ОВ

Вследствии особой биогеохимической картины, формирующейся в результате разгрузки метан-содержащих флюидов (Xianrong Zhang et al., 2021), могут отмечаться характерные нетипичные признаки/особенности состава ОВ, которые можно диагностировать через биомаркерный анализ. Был рассчитан набор широко используемых молекулярных соотношений, информативных для выявления как вклада наземных источников ОВ в морские отложения, так и их диагенетической преобразованности (Bray et al., 1961; Marzi et al., 1993; Holmes et al., 2002; Stein et al., 2004; Feng et al., 2014). Рассчитанные коэффициенты по горизонтам представлены в таблице 4.4. Усредненные параметры показаны на рисунке 4.12. Визуализация динамики изменения индексов по станциям с глубиной представлена на рисунке 4.13.

Концентрации как низкомолекулярных (LMW n-Alkanes), так и высокомолекулярных н-алканов (HMW n-Alkanes) в поверхностных осадках моря Лаптевых находятся в пределах от 0,01 до 0,17 мг/г ОВ для низкомолекулярных н-алканов и от 0,07 до 1,34 мг/г ОВ для высокомолекулярных н-алканов (Таблица 4.4), что сопоставимо с ранее проведенными исследованиями для данного региона (Bröder et al., 2016; Gershelis et al., 2020; Karlson et al., 2011; Sánchez-García et al., 2011; Tesi et al., 2016). Для Восточно-Сибирского моря концентрации низкомолекулярных н-алканов лежат в пределах 0,02-0,1 мг/г ОС, высокомолекулярных н-алканов – 0,12 – 0,46 мг/г ОС, что ниже, чем для моря Лаптевых. Стоит отметить, что по таким параметрам как НИ и ТОС для Восточно-Сибирского моря также прослеживается понижение в сравнении с морем Лаптевых.

Для изученных осадков значения СРІ варьируются от 2,94 до 5,68, незначительно уменьшаясь к континентальному склону (Рисунок 4.2.1.1 – а), что также сопоставимо с ранее опубликованными значениями СРІ (Gershelis et al., 2020; Karlsson et al., 2015) для донных осадков моря Лаптевых.

Для Восточно-Сибирского моря характерны пониженные значения СРІ в среднем на 35 отн.% и составляют от 2,94 до 3,74 (Рисунок 4.2.1.1 – а). Данный факт может говорить о существенно меньшем поступлении терригенного и/или

свежесинтезированного ОВ в акваторию Восточно-Сибирского моря относительно моря Лаптевых.

Для большинства изученных станций фиксируется увеличение CPI на нижележащих горизонтах, что указывает на меньшую деградацию материала, хранящегося в более глубоких слоях (Рисунок 4.12 – в). Однако параметр CPI отражает не только зрелость, но и генезис ОВ, поэтому его интерпретация не всегда однозначна (Серебренникова О.В., 2008).

Таблица 4.4 – Молекулярные маркеры изученных донных осадков

Станция	Горизонт	LMW n-Alkanes, мг/г	HMW n-Alkanes, мг/г	Коэффициенты (SIM)							
				Pr/Ph	Ki	CPI	TAR	OEP <sub>17</sub>	OEP <sub>19</sub>	Paq	HMW/LMW
6948	8	0,17	0,10	0,16	0,54	4,75	0,22	9,11	30,17	0,32	0,66
	12	0,03	0,14	0,23	0,41	3,78	3,40	0,96	0,95	0,43	7,34
6958	1	0,02	0,18	0,15	0,75	4,48	8,52	1,00	1,05	0,40	3,57
	6	0,01	0,10	n.d.	n.d.	5,23	15,44	0,97	1,04	0,33	16,70
	13	0,01	0,14	n.d.	n.d.	5,10	13,64	0,76	0,89	0,35	27,41
6964	1	0,07	0,18	0,69	0,50	3,08	1,38	1,26	1,07	0,41	21,83
	10	0,02	0,12	0,49	0,34	3,12	5,42	0,74	0,73	0,43	10,27
	16	0,03	0,13	0,70	0,58	3,70	3,28	1,10	0,86	0,41	6,69
6966	1	0,10	0,46	0,63	0,51	2,94	3,31	1,08	0,77	0,46	7,07
	7	0,03	0,22	0,30	0,43	3,66	6,20	0,82	0,87	0,45	12,20
	13	0,03	0,24	0,49	0,37	3,74	5,62	0,85	0,84	0,44	11,30
6977	0	0,04	0,49	0,37	0,52	5,14	13,18	1,01	0,92	0,38	20,42
	6	0,01	0,18	0,27	0,33	5,68	23,17	0,78	1,16	0,40	38,45
	15	0,01	0,27	0,40	0,36	5,48	17,17	1,02	1,21	0,43	29,75
6981	7	0,08	0,71	0,38	0,51	3,86	8,88	0,66	0,68	0,42	13,23
	17	0,02	0,24	0,39	0,63	4,64	10,33	0,90	0,87	0,41	16,95
6991	1	0,07	1,34	0,38	0,58	3,39	2,44	0,89	0,67	0,41	4,42
	7	0,04	0,64	0,43	0,40	4,21	5,48	0,81	0,70	0,39	8,72
	16	0,00	0,07	0,40	0,40	4,73	6,49	0,79	0,79	0,36	10,76
6984	1	0,05	0,16	0,23	0,51	5,05	18,68	0,86	1,17	0,34	33,69
	8	0,03	0,17	0,30	0,43	4,73	14,39	0,79	0,97	0,33	22,86
	13	0,02	0,13	0,36	0,44	5,11	16,30	0,98	0,94	0,29	25,25

В целом для моря Лаптевых характерна уникальная геохимическая картина, обусловленная активным влиянием плюма р. Лена (Osadchiev et al., 2024), где по молекулярным сигналам терригенного ОВ, а также результатам пиролиза в донных осадках фиксируется устойчивый латеральный перенос осадочного ОВ наземного генезиса от прибрежной зоны к зоне внешнего шельфа (Gershelis et al., 2020; Vonk et al., 2012).

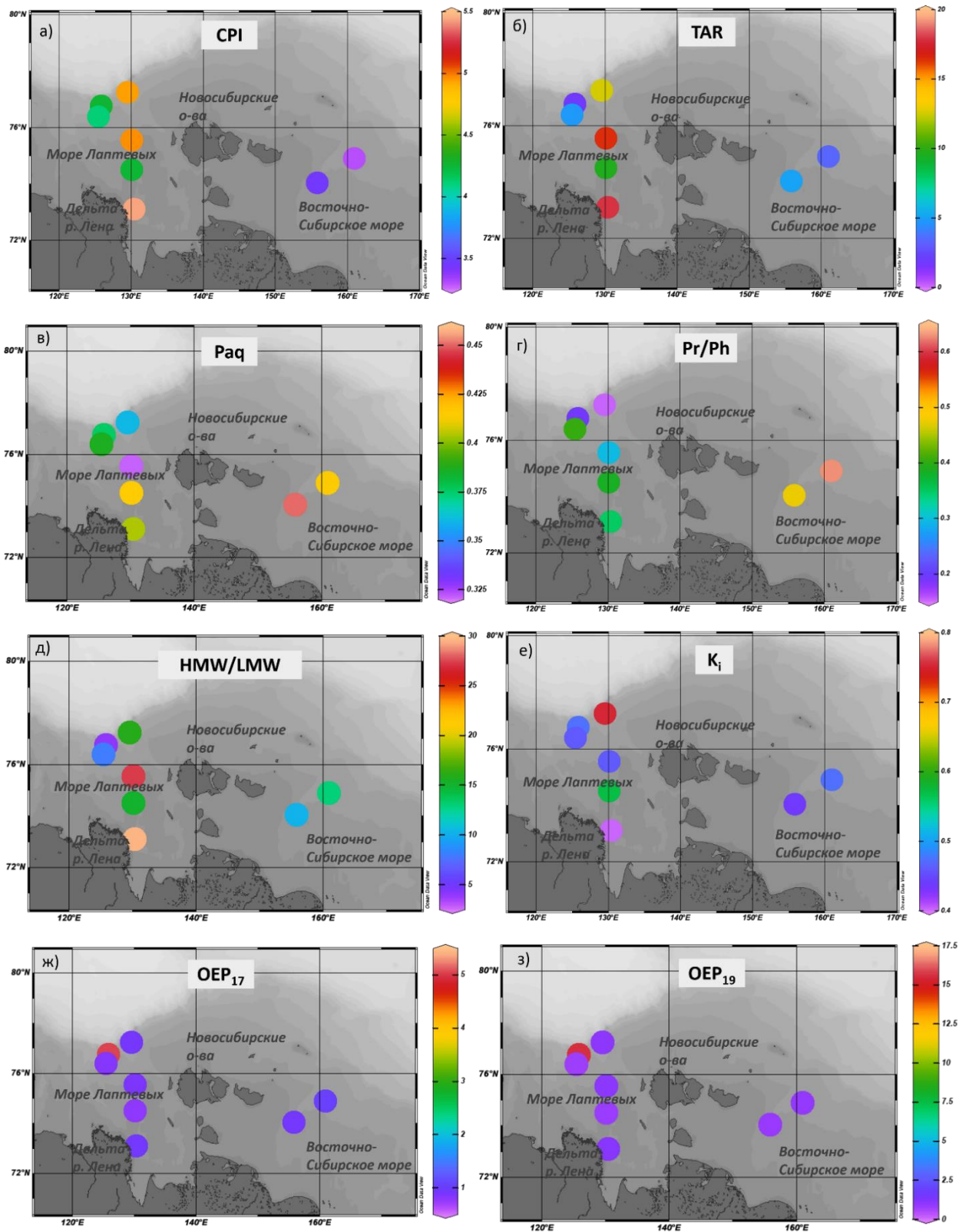


Рисунок 4.12 – Карты распределения усредненных молекулярных параметров ОБ донных осадков (а – CPI; б – TAR; в – Paq; г – Pr/Ph; д – HMW/LMW; е –  $K_i$ ; ж – OEP<sub>17</sub>; з – OEP<sub>19</sub>)

В свою очередь, согласно результатам исследований, проведенных ФГБУ «ВНИИОкеангеология» для Карского моря, в околобереговой области Карского моря (Приамальский шельф) наблюдается одномодальное распределение н-алканов с явным преобладанием нечетных гомологов в диапазоне  $C_{25}$ - $C_{33}$  ( $CPI > 5$ ), что связано с активными береговыми процессами. При увеличении глубины моря наблюдается увеличение вклада автохтонного ОВ, что отражается в росте содержания низкомолекулярных н-алканов диапазона  $C_{14}$ - $C_{24}$  с равным соотношением четных и нечетных гомологов ( $CPI \approx 1$ ) (Семенов и др., 2019). Иными словами, при отдалении от берега одномодальное распределение высокомолекулярных н-алканов планомерно сменяется сглаженным двумодальным распределением н-алканов.

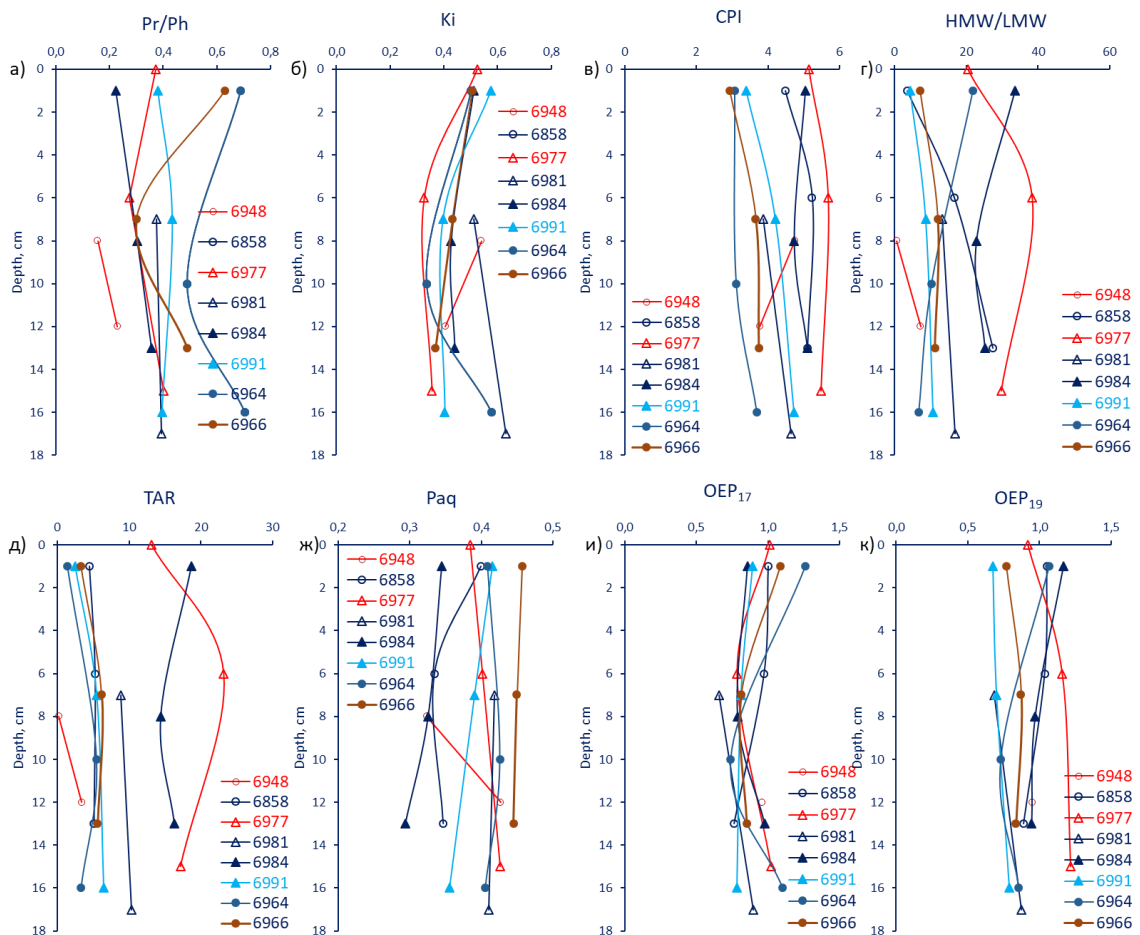


Рисунок 4.13 – Динамика поведения молекулярных параметров с глубиной (а – Pr/Ph; б –  $K_i$ ; в – CPI; г – HMW/LMW; д – TAR; ж – Paq; и – OEP<sub>17</sub>; к – OEP<sub>19</sub>)



Хроматограммы ОВ осадков прибрежной зоны, среднего шельфа и зоны внешнего шельфа моря Лаптевых представлены на рисунке 4.14 (а, б, в) и показывают выраженную одномодальность, независимо от удаленности от берега. В свою очередь, для н-алканов ОВ станции разгрузки флюида в Восточно-Сибирском море (Рисунок 4.14 – д) отмечается значительно более сглаженное распределение, сопоставимое с ОВ донных осадков Карского моря (Рисунок 4.14– г, е, ж).

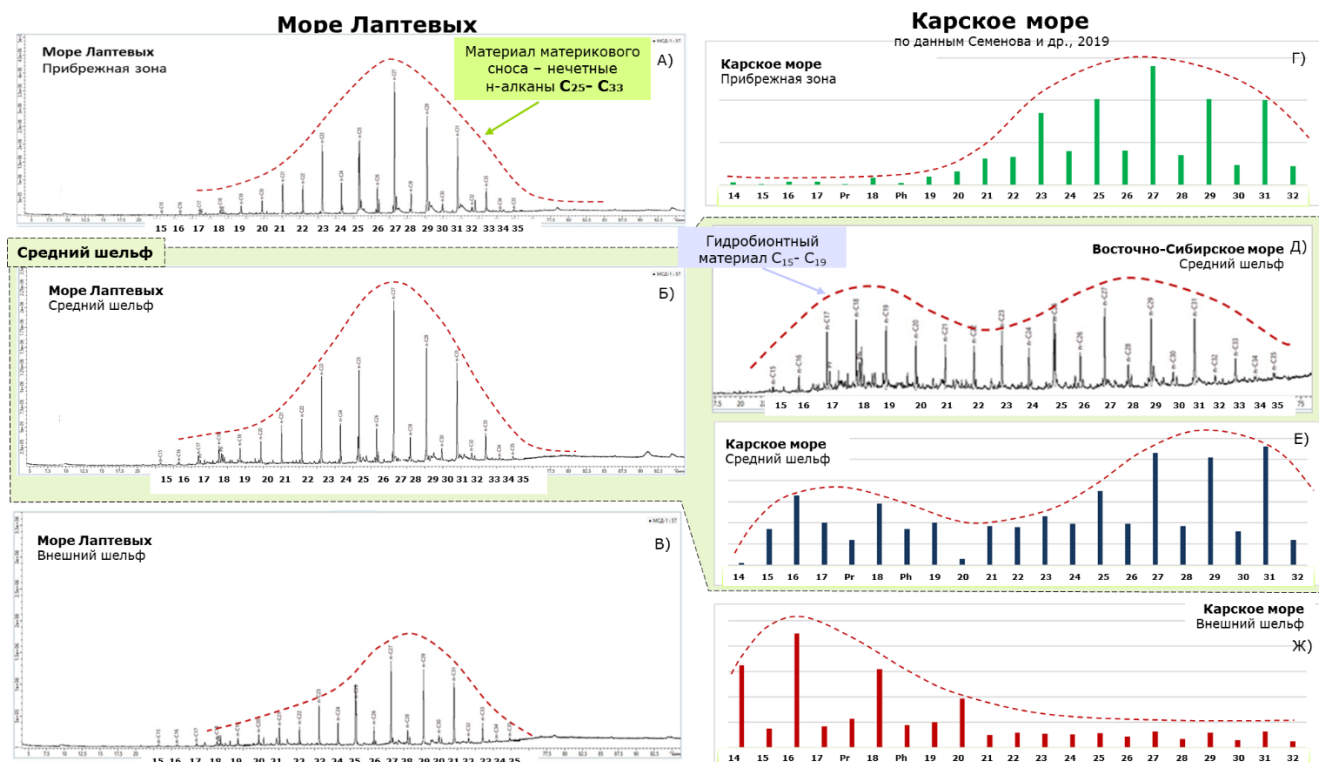


Рисунок 4.14 – Распределение н-алканов в хлороформных экстрактах (а – прибрежная зона моря Лаптевых; б – средний шельф моря Лаптевых; в – внешний шельф моря Лаптевых; г – прибрежная зона Карского моря; д – средний шельф Восточно-Сибирского моря; е – средний шельф Карского моря, ж – внешний шельф Карского моря (Карское море по данным Семёнова и др., 2019). Цифрами обозначены порядковые номера н-алканов.

Более того, параметры CPI, TAR, HMW/LMW коррелируют с параметрами  $S_1$  и  $S_2$ , которые характеризуют долю богатого водородом алифатического ОВ, более привлекательного для микробного разложения с последующей генерацией

парниковых газов (Рисунок 4.15) (Stapel et al., 2016; Peters et al., 2005; Gershelis et al., 2020).

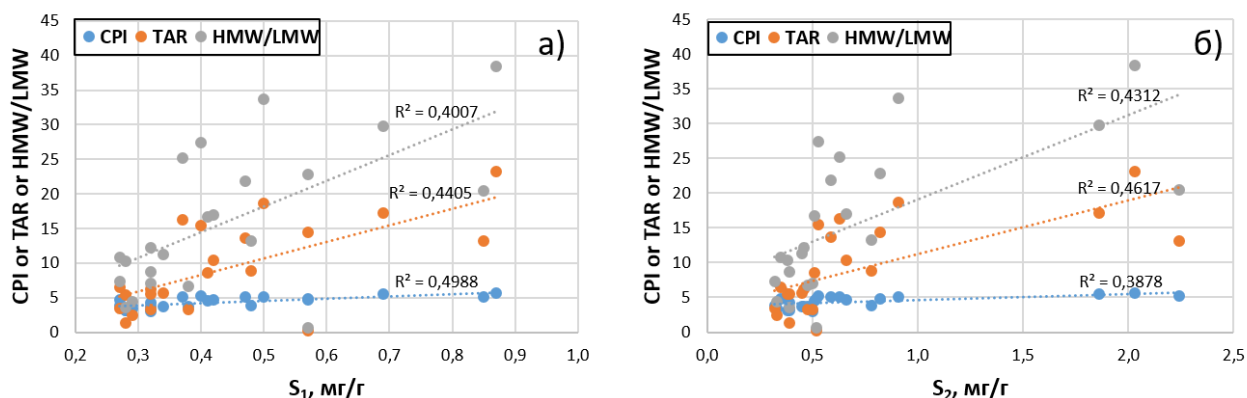


Рисунок 4.15 – Взаимосвязь между пиролитическими параметрами S<sub>1</sub> (а) и S<sub>2</sub> (б) и молекулярными индексами CPI, TAR, HMW/LMW

Индекс TAR осадков ВСМ сопоставим со станциями шельфовой зоны МЛ по вкладу автохтонной продукции. Максимальный вклад терригенного ОВ зафиксирован на станции близ дельты р. Лена (ст. 6977), также подверженной береговой термоабразии едомы, и на станции среднего шельфа, находящейся под влиянием продуктов береговой эрозии с о. Котельный (ст. 6984) (Gershelis et al., 2020; Grinko et al., 2020). Поведение TAR аналогично соотношению HMW/LMW, также иллюстрирующего доминирование высокомолекулярных n-алканов (Рисунок 4.12 – б, д).

Шельф морей Восточной Арктики принято делить на восточную и западную биогеохимические провинции (Semiletov et al., 2005) с условной границей, проходящей в районе Чаунской губы в восточной части Восточно-Сибирского моря. Однако влияние насыщенных кислородом тихоокеанских вод прослеживается и в западной части Восточно-Сибирского моря, что выделяется по соотношению Pr/Ph (Рисунок 4.12 – г): для ОВ осадков Восточно-Сибирского моря  $Pr/Ph_{cp} = 0,6$ ; для моря Лаптевых  $Pr/Ph_{cp} = 0,3$ . В целом, значения  $Pr/Ph < 1,0$  характеризуют среду как резко-восстановительную (Серебренникова О.В., 2008).

Таким образом, опосредованное влияние насыщенных кислородом тихоокеанских вод почти в два раза смещают данный показатель.

Индекс Раq иллюстрирует вклад водных макрофитов (водные цветковые растения и некоторые высшие водоросли). Для Восточно-Сибирского моря вклад водных макрофитов выше, чем в море Лаптевых, что также является характерной чертой влияния восточной геохимической провинции.

Изопреноидный коэффициент ( $K_i$ ) растет с увеличением зрелости ОВ осадков. Ожидаемо, что самое зрелое ОВ характерно для самой отдаленной от береговой зоны станции внешнего шельфа близ континентального склона (ст. 6958) (Рисунок 4.12 – е), что соотносится с тем, что скорость осадконакопления на внешнем шельфе моря Лаптевых в 10 раз ниже, чем в придельтовой зоне р. Лена (Nürnberg D. et al., 1995; Rachold V. et al., 2002).

В ходе хроматомасс-спектрометрического исследования были идентифицированы некоторые легкие среднецепочечные n-алкановые кислоты (тетрадекановая к-та ( $C_{14}$ ), пентадекановая к-та ( $C_{15}$ ), гексадекановая к-та ( $C_{16}$ ), октадекановая к-та ( $C_{18}$ )) и метиловые эфиры n-алкановых кислот (МЭ пальмитиновой кислоты ( $C_{16}$ ) и МЭ тетракозановой к-ты ( $C_{24}$ )) по 74 m/z. В таблице 4.5 представлены массовые проценты идентифицированных компонентов. На рисунке 4.16 и 4.17 представлены вертикальная динамика изменения n-алкановых кислот и метиловых эфиров с глубиной.

Таблица 4.5 – Массовые проценты выявленных n-алкановых кислот и метиловых эфиров n-алкановых кислот

Станция	Горизонт, см	Содержание ЖК, % масс.				Содержание МЭЖК, % масс.	
		Тетрадекановая (миристиновая) к-та ( $C_{14}$ )	Пентадекановая к-та ( $C_{15}$ )	Гексадекановая (пальмитиновая) к-та ( $C_{16}$ )	Октадекановая (стеариновая) к-та ( $C_{18}$ )	МЭ гексадекановой (пальмитиновой) к-ты ( $C_{16}$ )	МЭ тетракозановой к-ты ( $C_{24}$ )
6948	8	1,08	0,48	5,20	1,31	0,70	1,10
	12	0,30	0,30	1,98	0,62	0,56	0,62
6958	1	1,35	0,67	5,07	1,20	0,93	3,21
	6	1,33	0,69	5,02	1,18	1,24	1,64
	13	1,21	0,64	4,89	0,99	0,80	0,99
6964	1	0,36	0,11	2,22	0,75	0,64	0,15
	10	0,45	н/д	1,41	0,73	0,88	0,62
	16	0,50	н/д	1,92	0,90	1,25	1,15

Станция	Горизонт, см	Содержание ЖК, % масс.				Содержание МЭЖК, % масс.	
		Тетрадекано- вая (миристи- новая) к-та (C14)	Пентадекано- вая к-та (C15)	Гексадекано- вая (пальми- тиновая) к-та (C16)	Октадекано- вая (стеари- новая) к-та (C18)	МЭ гексаде- кановой (паль- митиновой) к- ты (C16)	МЭ тетрако- зановой к-ты (C24)
6966	1	1,19	н/д	3,70	2,68	1,72	0,93
	7	0,86	н/д	3,13	2,37	0,95	1,19
	13	0,52	н/д	2,35	1,74	0,74	7,12
6977	0	1,04	н/д	1,02	0,45	1,92	10,61
	6	0,53	н/д	0,65	0,00	0,73	6,31
	15	0,35	н/д	0,68	0,29	0,44	4,68
6981	7	0,68	н/д	2,63	1,47	0,99	0,92
	17	0,64	н/д	2,24	1,11	0,87	3,84
6991	1	1,28	н/д	3,52	1,45	2,07	0,78
	7	0,56	н/д	1,96	0,61	1,21	0,70
	16	0,83	н/д	4,55	2,16	2,25	1,26
6984	1	0,00	н/д	н/д	н/д	4,97	6,52
	8	0,00	н/д	н/д	н/д	2,18	9,82
	13	0,00	н/д	н/д	н/д	2,44	4,20

Аномально высокий вклад  $C_{19}$  на сиповой станции внешнего шельфа (ст. 6948) может быть вызван механизмом, аналогичным селективной генерации n-алканов  $C_{16}$ - $C_{18}$  в результате постседиментационного гидрирования карбоксильных групп жирных кислот (пальмитиновой ( $C_{16}$ ), стеариновой ( $C_{18}$ )) (Elias et al., 2007; Екpo et al., 2005; Makou et al., 2018), который возможен в лишь особых, резко-восстановительных обстановках, в частности, в зонах разгрузки гидротермальных флюидов, где имеет место дополнительный подток восстановительных эквивалентов. Однако n-алкановая кислота  $C_{19}$  является мало распространенной и не была идентифицирована на хроматограммах.

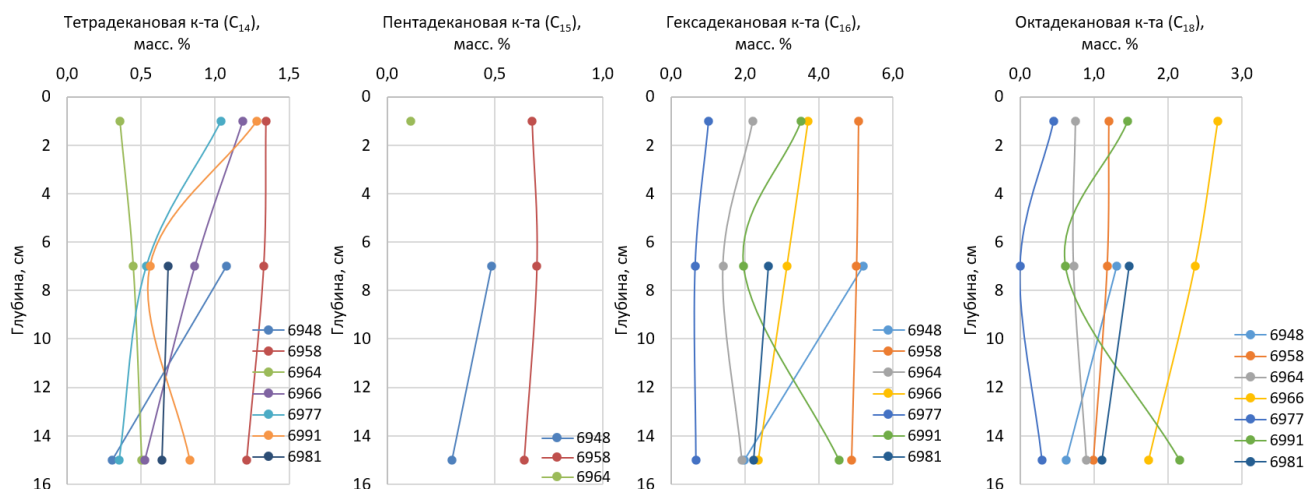


Рисунок 4.16 – Вертикальная динамика изменения массовых долей n-алкановых КИСЛОТ

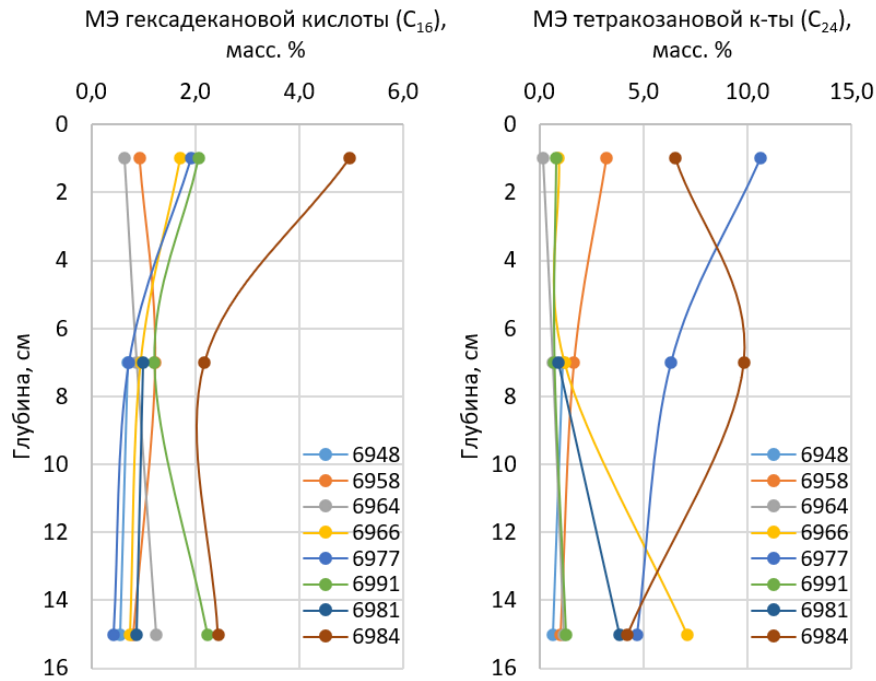


Рисунок 4.17 – Вертикальная динамика изменения массовых долей МЭ н-алкановых кислот

На рисунке 4.18 показана валидация идентифицированных н-алкановых кислот при сравнении полного ионного тока (ТИС – черный) с экстрагированной из него 73  $m/z$  (желтый).

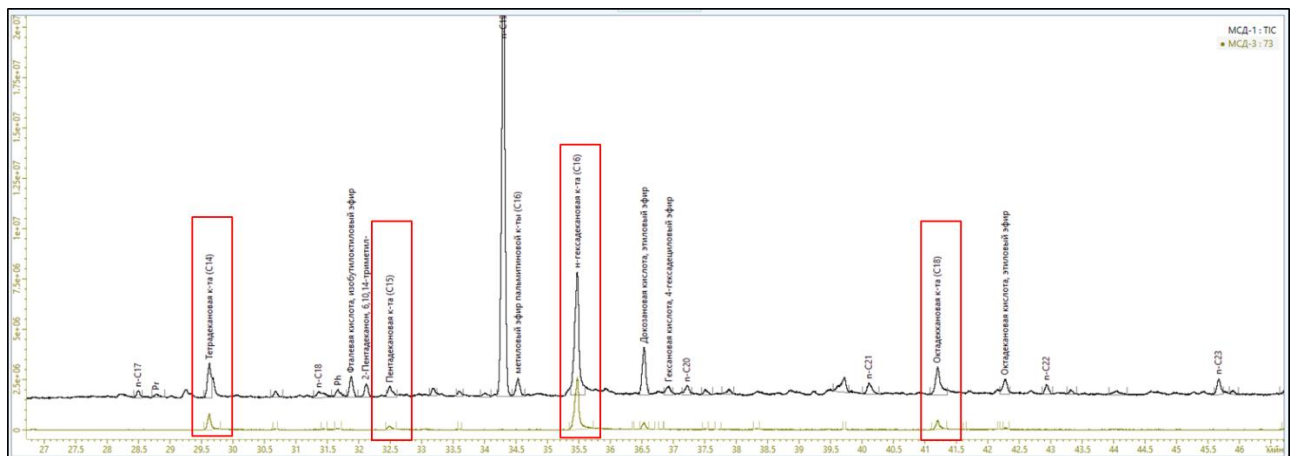


Рисунок 4.18 – Хроматограмма валидации идентифицируемых н-алкановых кислот

Хроматограмма сравнения экстракта аномальной станции 6948 со стандартным образцом состава смеси метиловых эфиров жирных кислот (МЭЖК)



группы бактерий (Турова и Осипов, 1996; Верховцева и Осипов, 2008; Шерышева и др., 2009). Так на фоновой станции внешнего шельфа (ст. 6958) зафиксирован наибольший вклад н-алкановых кислот  $C_{14}$  –  $C_{19}$ , что косвенно говорит о максимальной микробальной активности на внешнем шельфе. Наличие тетрадекановой кислоты ( $C_{14}$ ) может быть индикатором присутствия алкалофильных *Clostridium* spp. (сульфитредуцирующие кластридии) (Шерышева и др., 2009).

Биомаркерный анализ является информативным инструментом для определения источников, диагенетической преобразованности ОВ и условий осадконакопления (Pr/Ph), наряду с пиролитическим методом. В данной работе эти два метода показали близкую сходимость результатов. По данным пиролитического и биомаркерного анализа станция внешнего шельфа моря Лаптевых с высокой концентрацией метана (ст. 6948) отмечается отличными от остальных станций поведением, что может свидетельствовать о существенном влиянии мощности эмиссии метана на биогеохимические условия в местах разгрузки (метановых сипах). Таким образом, важно понимать, что геохимические методы информативны в комплексе, что нивелирует случаи-исключения при интерпретации.

## 5 РАСПРОСТРАНЕННОСТЬ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В ДОННЫХ ОСАДКАХ

По результатам ИНАА была изучена распространенность 28 химических элементов в донных осадках рассматриваемых станций. Средние значения содержаний химических элементов представлены в таблице 5.1. Распределение элементов соответствует нормальному закону, поэтому за среднее значение взято среднеарифметическое значение. Содержание Ag ниже предела обнаружения, вследствие чего не рассматривается в общей выборке. Содержания химических элементов в донных осадках каждой станции в таблице 5.2.

Таблица 5.1 – Средние содержания химических элементов в донных осадках шельфа морей Восточной Арктики по данным ИНАА, мг/кг

Элемент	ppm, мг/кг	Элемент	ppm, мг/кг
Sm	6,97±0,62	Ag	<1
Ce	70,39±3,78	Br	33,71±3,6
Ca	20934±651	Cs	5,14±0,31
Lu	0,42±0,02	Tb	0,95±0,07
U	2,92±0,19	Sc	12,91±0,49
Th	9,79±0,41	Rb	102,3±4,71
Cr	72,7±2,58	Fe	38601±1523
Yb	2,89±0,1	Zn	74,06±5,15
Au	0,0027±0,0006	Ta	0,86±0,1
Hf	7,75±0,5	Co	15,9±0,58
Ba	534,45±22,1	Na	21187±783
Sr	112,04±17,46	Eu	1,4±0,07
Nd	26,24±3,01	La	37,8±1,26
As	9,39±0,74	Sb	0,69±0,06

Примечание: ± стандартная ошибка стандартного отклонения



Таблица 5.2 – Содержание химических элементов в донных осадках шельфа морей Восточной Арктики, мг/кг

№ п/п	Шифр	Глубина, см	Sm	Ce	Ca	Lu	U	Th	Cr	Yb	Au	Hf	Ba	Sr	Nd	As	Ag	Br	Cs	Tb	Sc	Rb	Fe	Zn	Ta	Co	Na	Eu	La	Sb
1	6948.1	0	6,68	65,88	2,23	0,351	2,95	9,25	87,88	2,77	0,0041	6,01	495,9	248,7	35,45	11,89	<1	88,17	4,75	0,989	13,34	84,0	4,01	70,50	1,185	17,42	2,91	1,513	34,72	0,566
2	6948.2	8	6,75	68,76	2,52	0,349	2,82	9,06	102,48	2,15	<0,001	8,99	571,8	<30	19,51	6,94	<1	46,20	3,98	0,824	12,98	103,9	3,86	70,88	1,227	17,17	2,41	1,093	36,90	0,401
3	6948.3	12	2,66	52,85	2,09	0,228	2,60	6,61	50,06	1,78	0,0028	7,71	290,1	<30	22,54	3,73	<1	15,98	2,52	0,320	8,03	63,2	2,32	33,71	0,430	9,66	1,33	0,881	27,10	0,274
4	6958.1	0	3,69	70,94	2,09	0,396	2,28	8,24	72,91	2,79	<0,001	9,34	509,7	179,5	29,66	14,82	<1	39,46	4,61	0,511	12,84	63,4	3,97	77,03	1,142	16,94	2,10	1,526	36,06	0,729
5	6958.3	6	5,82	87,73	2,12	0,456	5,69	12,68	84,90	3,31	0,0009	7,92	520,7	<30	<1	5,67	<1	37,44	7,10	0,859	16,73	108,7	4,59	64,62	1,101	18,61	2,14	1,401	43,90	1,340
6	6958.4	12,5	4,99	34,54	1,48	0,293	1,96	6,88	47,91	2,03	0,0021	4,16	393,0	41,1	22,07	6,96	<1	15,72	4,63	0,687	9,34	81,4	2,77	65,36	0,918	12,86	1,58	0,776	22,35	0,625
7	6964.1	1	4,86	67,91	2,24	0,409	3,15	7,04	70,68	3,24	0,0016	6,64	605,9	<30	24,17	9,92	<1	26,71	5,57	1,099	11,88	100,5	3,49	75,87	0,967	17,55	2,31	1,363	33,40	0,748
8	6964.5	10	4,66	53,61	2,02	0,453	2,19	9,31	64,06	2,67	<0,001	5,76	544,4	92,1	40,14	10,81	<1	24,84	7,39	0,796	13,47	103,0	4,18	100,9	0,111	17,88	2,29	1,389	33,63	0,993
9	6964.7	16	9,01	85,74	2,67	0,524	4,41	10,55	92,68	3,41	0,0044	9,50	293,3	<30	47,67	5,77	<1	49,48	6,07	1,064	17,19	135,6	4,71	82,56	0,187	18,22	2,50	1,618	42,00	0,949
10	6966.1	1	3,04	79,53	2,07	0,492	2,60	7,09	75,66	3,12	<0,001	5,74	707,2	158,8	16,48	14,97	<1	37,82	8,12	1,171	15,55	137,6	4,69	137,1	1,030	18,83	2,25	1,086	37,59	0,921
11	6966.3	7	4,63	71,56	1,83	0,440	2,25	9,77	69,48	3,78	0,0018	6,24	536,8	165,0	1,49	9,16	<1	20,66	6,44	0,591	13,54	107,9	3,96	94,64	1,199	16,63	2,10	1,519	34,76	0,820
12	6966.5	13	4,33	61,69	1,63	0,521	2,65	10,85	71,75	3,09	0,0045	6,23	573,5	<30	27,38	8,59	<1	20,63	6,83	1,007	14,17	123,6	4,12	104,1	0,966	18,51	2,00	1,266	36,36	1,141
13	6977.1	0	8,11	84,13	2,59	0,429	2,43	12,13	76,82	3,33	0,0111	5,06	617,6	97,8	56,44	10,52	<1	26,56	5,66	1,832	13,94	123,2	4,46	98,67	0,794	17,79	2,01	1,174	41,04	0,412
14	6977.3	6	4,21	70,96	1,93	0,353	1,96	9,53	65,00	3,05	<0,001	4,72	449,8	<30	34,71	10,78	<1	18,73	4,40	0,722	11,86	94,3	3,73	58,46	0,104	13,84	1,62	1,783	34,63	0,285
15	6977.6	15	10,47	39,63	1,96	0,450	2,09	10,47	68,49	3,05	0,0055	5,56	534,5	266,8	<1	4,75	<1	23,21	4,16	0,700	11,87	89,0	3,38	66,82	0,093	14,08	1,94	0,968	39,27	0,395
16	6981.1	0	14,02	85,91	2,50	0,525	3,70	12,16	82,07	3,15	0,0011	9,89	597,3	122,0	39,14	17,75	<1	66,56	6,15	1,693	14,00	105,0	4,65	87,87	1,233	17,48	2,53	1,595	45,33	0,477
17	6981.3	6,5	11,38	99,41	2,39	0,470	2,93	12,06	69,54	2,90	<0,001	8,58	572,1	193,8	33,98	12,64	<1	34,39	4,69	1,173	13,37	112,4	4,05	63,96	0,519	14,89	2,14	2,075	50,62	0,672
18	6981.5	17	7,77	89,21	2,18	0,505	4,27	12,51	77,29	2,62	0,0070	11,04	611,5	219,8	31,51	9,60	<1	35,11	5,76	0,993	12,95	107,5	3,98	39,94	0,802	13,98	2,15	1,508	44,89	0,984
19	6984.1	1	6,71	89,00	1,73	0,465	2,60	11,91	77,85	3,37	0,0061	9,18	659,3	<30	22,31	13,29	<1	43,67	4,83	1,124	13,79	122,9	4,50	86,58	1,168	16,33	2,45	1,867	43,93	0,414
20	6984.3	8,5	11,34	81,42	1,84	0,411	3,31	11,12	74,53	2,84	<0,001	4,46	525,8	197,0	28,31	10,50	<1	48,81	5,69	0,727	15,16	104,2	4,68	89,55	1,851	18,99	2,40	1,775	40,61	1,072
21	6984.5	17,5	12,10	87,24	2,43	0,494	3,52	12,14	78,55	3,21	0,0007	12,92	671,7	151,1	26,71	8,02	<1	34,23	5,27	1,088	13,49	144,1	4,13	85,26	1,554	15,79	2,48	2,111	43,54	0,657
22	6991.1	0	6,42	26,20	1,60	0,291	1,47	8,40	52,63	2,11	0,0052	8,97	380,1	94,5	28,23	7,18	<1	11,39	1,57	0,537	6,65	57,2	1,94	24,66	0,330	7,59	1,29	1,029	37,26	0,303
23	6991.3	6,5	6,70	68,94	2,12	0,403	2,39	8,09	68,05	2,98	0,0016	9,21	542,5	149,2	40,40	5,23	<1	25,18	3,69	0,946	12,18	79,6	3,40	39,64	1,030	15,98	1,97	1,016	35,13	0,637
24	6991.6	15,5	6,99	66,53	1,98	0,400	3,91	7,14	63,60	2,55	<0,001	12,13	622,4	191,7	<1	5,96	<1	18,17	3,43	1,239	11,60	103,0	3,08	58,60	0,664	14,51	1,95	1,256	32,27	0,760

Примечание: содержания железа, кальция и натрия – %, остальные – г/т (мг/кг)

Для оценки уровня содержаний химических элементов в донных осадках и выявления геохимической специфики проведено нормирование на кларк выдержанных по химическому составу глинистых сланцев (Li, 1991) и кларк верхней части континентальной коры (Григорьев, 2003).

График кларков концентрации представлен на рисунке 5.1.

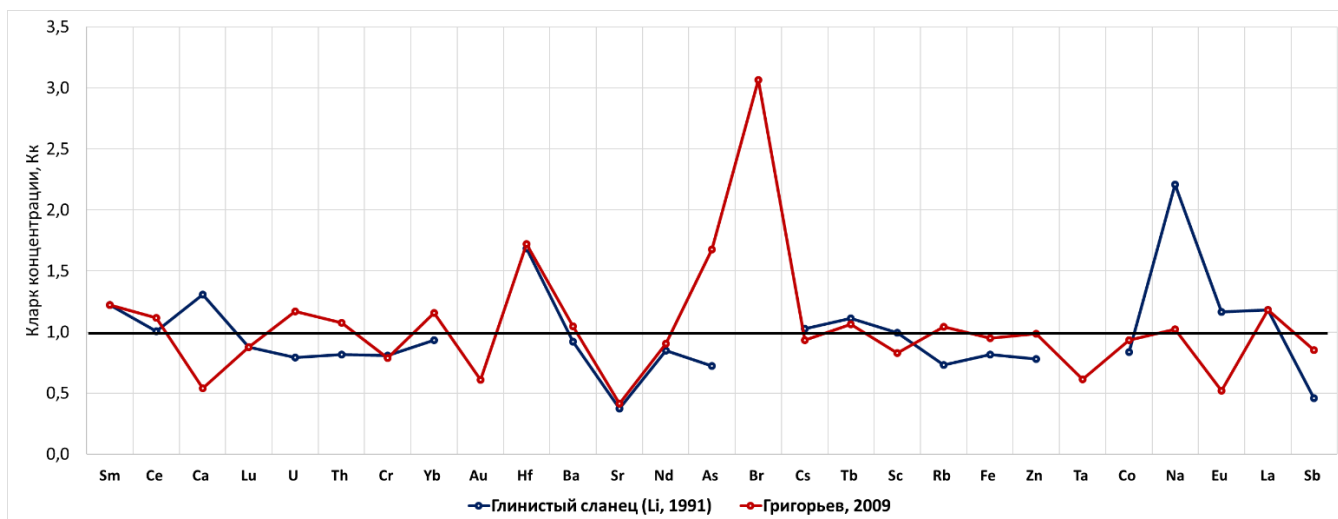


Рисунок 5.1 – Кларки концентраций изученных донных осадков по глинистым сланцам (Li, 1991) и верхней части континентальной коры (Григорьев, 2003)

Геохимический ряд ассоциации химических элементов относительно кларка верхней части континентальной земной коры (Григорьев, 2003) имеет следующий вид:  $Br_{3,1} - Hf_{1,7} - As_{1,7} - Au_{1,7} - Sm_{1,2} - La_{1,2} - U_{1,2} - Yb_{1,2} - Ce_{1,1} - Th_{1,1} - Tb_{1,1} - Ba_{1,0} - Rb_{1,0} - Na_{1,0} - Zn_{1,0} - Fe_{1,0}$ . Относительно глинистого сланца (Li, 1991):  $Na_{2,2} - Hf_{1,7} - Ca_{1,3} - Sm_{1,2} - La_{1,2} - Eu_{1,2} - Tb_{1,1} - Cs_{1,0} - Sc_{1,0} - Ce_{1,0}$ .

Альтернативным инструментом по определению степени концентрирования химических элементов в донных отложениях может служить коэффициент обогащения (Enrichment factor – EF). EF как метод геохимического нормирования, нивелирует различные сорбционные возможности донных осадков, зависящие в т.ч. от гранулометрического состава. Коэффициент обогащения определяется как отношение содержания *i*-го элемента к содержанию опорного элемента в исследуемом образце, поделенное на отношение содержание *i*-го элемента к кларку опорному элементу.

Расчет EF производится по формуле (Shotyk et al., 1966):

$$EF = (x_i/x_{Sc(Fe)})_{\text{образец}} / (x_i/x_{Sc(Fe)})_{\text{кларк}},$$

где,  $x_i$  образец — содержание  $i$ -го химического элемента в объекте исследования;  $x_{Sc(Fe)}$  — содержание скандия (железа) в объекте исследования;  $x_i$  кларк — содержание химического элемента в кларковом значении;  $x_{Sc(Fe)}$  кларк — содержание скандия (железа) кларковом значении (Мальцев А.Е., 2020).

Чаще всего за опорные (индикаторные) элементы принимают Al, Sc, Cr, Ti, Fe, Rb, Li, характеризующие литогенную составляющую, обладающими выдержанными концентрациями, отсутствием вертикальной подвижности и связанные с мелкодисперсными фракциями отложений (Гуров К. И., 2022).

В данной работе за индикаторные элементы были взяты Fe и Sc, по причине их широкой распространенности в литосфере (Bloundi M.K. et al., 2009). Более того, многие авторы, занимающиеся исследованием донных отложений морских акваторий и эстуариев, также используют Fe и Sc в качестве опорных элементов (Zhang L. et al., 2007; Lee C. L. et al., 1998).

Интерпретация значений EF выполнена в соответствии с (Taylor S.R., 1964; Macdonald D. D., 1996; Acevedo-Figueroa D. et al., 2006):  $<1$  указывают на отсутствие накопления; 1–3 – незначительное накопление; 3–5 – умеренное накопление; 5–10 – умеренно-тяжелое накопление; 10–25 – тяжелое накопление; 25–50 – очень тяжелое накопление;  $> 50$  – чрезвычайно тяжелое накопление. Значение коэффициента обогащения  $>1$  можно интерпретировать как аутигенное обогащение (McLennan S.M., 2001).

Отсортированные в порядке убывания средние значения EF полностью повторяют соответствующие им геохимические ряды. Коэффициенты обогащения по Sc и Fe в рамках одной группы несущественно разнятся между собой (таблицы 5.3 – 5.4).

Из представленных данных можно сделать вывод, что по EF спектр элементов, характеризующихся незначительным накоплением, шире, чем по данным  $K_k$ . Так при нормировании на глинистый сланец (Li, 1991) незначительное накопление ( $EF = 1 - 3$ ) выявлено для: Na, Hf, Ca, Sm, La, Eu, Tb, Cs, Ce (по Sc) и

Na, Hf, Ca, Sm, La, Eu, Tb, Cs, Ce, Sc, Yb, Ba, Lu, Nd, Co, Th, Cr (по Fe). При нормировании на верхнюю часть земной коры (Григорьев, 2003) незначительным накоплением характеризуется почти весь изученный спектр за исключением ( $EF < 1$ ) Au, Ta, Ca, Eu, Sr (по Sc) и Lu, Sb, Sc, Cr, Au, Ta, Ca, Eu, Sr (по Fe). Умеренное накопление ( $EF > 3$ ) зафиксировано для Br, нормированного на кларк верхней части континентальной коры. Вероятно, это может быть обусловлено влиянием морских вод, обогащенных Br, поскольку осадок не промывался водой.

Коэффициенты парной корреляции между рассмотренными элементами для изученных станций представлены в таблице 5.5. Дендрограмма корреляционной матрицы геохимического спектра по среднеарифметическим содержаниям химических элементов представлена на рисунке 5.3, где геохимические спектры образуют шесть значимых микро-ассоциаций:

1. Tb-Ba;
2. Co-Fe-Sc-Zn-Cs-Yb-Rb-Lu;
3. As-Eu-Ce;
4. Sb-U;
5. Na-Br-Cr-Ca (морская ассоциация);
6. La-Th-Sm.

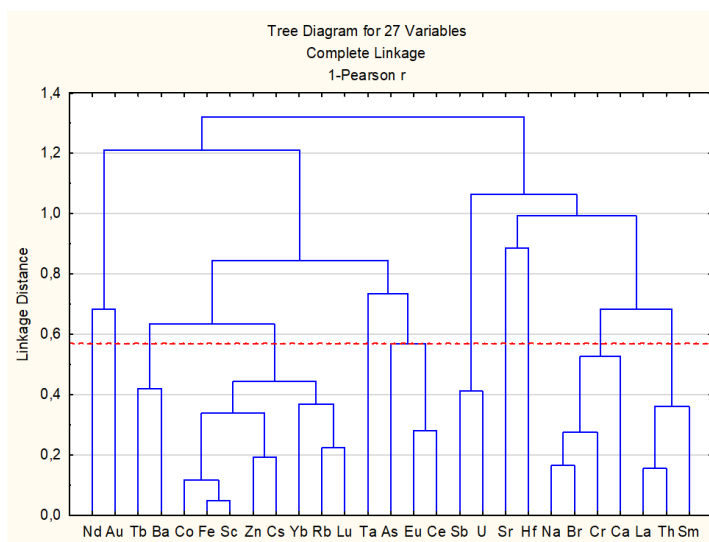


Рисунок 5.3 – Дендрограмма корреляционной матрицы геохимического спектра по среднеарифметическим содержаниям химических элементов

Таблица 5.3 – Сопоставление средних значений коэффициентов обогащения и кларков концентраций, нормированных на глинистый сланец (Li, 1991)

Элемент	<i>Na</i>	<i>Hf</i>	<i>Ca</i>	<i>Sm</i>	<i>La</i>	<i>Eu</i>	<i>Tb</i>	<i>Cs</i>	<i>Ce</i>	<i>Sc</i>	<i>Yb</i>	<i>Ba</i>	<i>Lu</i>	<i>Nd</i>	<i>Co</i>	<i>Th</i>	<i>Cr</i>	<i>Fe</i>	<i>U</i>	<i>Zn</i>	<i>Rb</i>	<i>As</i>	<i>Sb</i>	<i>Sr</i>
<b>EF (Sc)</b>	2,2	1,8	1,4	1,3	1,2	1,2	1,1	1,0	1,0	1,0	1,0	0,9	0,9	0,9	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,7	0,7	0,5	0,4
Элемент	<i>Na</i>	<i>Hf</i>	<i>Ca</i>	<i>Sm</i>	<i>La</i>	<i>Eu</i>	<i>Tb</i>	<i>Cs</i>	<i>Ce</i>	<i>Sc</i>	<i>Yb</i>	<i>Ba</i>	<i>Lu</i>	<i>Nd</i>	<i>Co</i>	<i>Th</i>	<i>Cr</i>	<i>Fe</i>	<i>U</i>	<i>Zn</i>	<i>Rb</i>	<i>As</i>	<i>Sb</i>	<i>Sr</i>
<b>EF (Fe)</b>	2,7	2,2	1,7	1,5	1,5	1,4	1,4	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,1	1,1	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	0,9	0,9	0,9	0,6	0,5
Элемент	<i>Na</i>	<i>Hf</i>	<i>Ca</i>	<i>Sm</i>	<i>La</i>	<i>Eu</i>	<i>Tb</i>	<i>Cs</i>	<i>Ce</i>	<i>Sc</i>	<i>Yb</i>	<i>Ba</i>	<i>Lu</i>	<i>Nd</i>	<i>Co</i>	<i>Fe</i>	<i>Th</i>	<i>Cr</i>	<i>U</i>	<i>Zn</i>	<i>Rb</i>	<i>As</i>	<i>Sb</i>	<i>Sr</i>
<b>К<sub>к</sub></b>	2,2	1,7	1,3	1,2	1,2	1,2	1,1	1,0	1,0	1,0	0,9	0,9	0,9	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,7	0,7	0,5	0,4

\*\* курсивом указаны элементы, характеризующимся незначительным накоплением

Таблица 5.4 – Сопоставление средних значений коэффициентов обогащения и кларков концентраций, нормированных на кларк верхней части континентальной коры (Григорьев, 2003)

Элемент	<i>Br</i>	<i>Hf</i>	<i>As</i>	<i>Sm</i>	<i>La</i>	<i>U</i>	<i>Yb</i>	<i>Ce</i>	<i>Th</i>	<i>Ba</i>	<i>Tb</i>	<i>Rb</i>	<i>Na</i>	<i>Zn</i>	<i>Fe</i>	<i>Co</i>	<i>Nd</i>	<i>Cs</i>	<i>Lu</i>	<i>Sb</i>	<i>Sc</i>	<i>Cr</i>	<i>Au</i>	<i>Ta</i>	<i>Ca</i>	<i>Eu</i>	<i>Sr</i>
<b>EF (Sc)</b>	3,6	2,2	2,0	1,5	1,5	1,4	1,4	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,2	1,2	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,0	1,0	1,0	0,8	0,7	0,7	0,6	0,5
Элемент	<i>Br</i>	<i>Hf</i>	<i>As</i>	<i>Sm</i>	<i>La</i>	<i>U</i>	<i>Yb</i>	<i>Ce</i>	<i>Th</i>	<i>Ba</i>	<i>Tb</i>	<i>Rb</i>	<i>Na</i>	<i>Zn</i>	<i>Fe</i>	<i>Co</i>	<i>Nd</i>	<i>Cs</i>	<i>Lu</i>	<i>Sb</i>	<i>Sc</i>	<i>Cr</i>	<i>Au</i>	<i>Ta</i>	<i>Ca</i>	<i>Eu</i>	<i>Sr</i>
<b>EF (Fe)</b>	3,1	1,9	1,8	1,3	1,3	1,2	1,2	1,2	1,2	1,1	1,1	1,1	1,1	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	0,9	0,9	0,9	0,8	0,7	0,6	0,6	0,6	0,4
Элемент	<i>Br</i>	<i>Hf</i>	<i>As</i>	<i>Sm</i>	<i>La</i>	<i>U</i>	<i>Yb</i>	<i>Ce</i>	<i>Th</i>	<i>Tb</i>	<i>Ba</i>	<i>Rb</i>	<i>Na</i>	<i>Zn</i>	<i>Fe</i>	<i>Co</i>	<i>Cs</i>	<i>Nd</i>	<i>Lu</i>	<i>Sb</i>	<i>Sc</i>	<i>Cr</i>	<i>Ta</i>	<i>Au</i>	<i>Ca</i>	<i>Eu</i>	<i>Sr</i>
<b>К<sub>к</sub></b>	3,1	1,7	1,7	1,2	1,2	1,2	1,2	1,1	1,1	1,1	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	0,8	0,8	0,6	0,6	0,5	0,5	0,4

\*\* курсивом указаны элементы, характеризующимся незначительным накоплением; **жирный курсив** – умеренное накопление

Таблица 5.5 – Коэффициенты парной корреляции для средних содержаний химических элементов в донных осадках на шельфе МВА

	<i>Sm</i>	<i>Ce</i>	<i>Ca</i>	<i>Lu</i>	<i>U</i>	<i>Th</i>	<i>Cr</i>	<i>Yb</i>	<i>Au</i>	<i>Hf</i>	<i>Ba</i>	<i>Sr</i>	<i>Nd</i>	<i>As</i>	<i>Br</i>	<i>Cs</i>	<i>Tb</i>	<i>Sc</i>	<i>Rb</i>	<i>Fe</i>	<i>Zn</i>	<i>Ta</i>	<i>Co</i>	<i>Na</i>	<i>Eu</i>	<i>La</i>	<i>Sb</i>	
<b>Sm</b>	<b>1</b>																											
<b>Ce</b>	0,38	<b>1</b>																										
<b>Ca</b>	0,44	<b>0,59</b>	<b>1</b>																									
<b>Lu</b>	0,44	<b>0,64</b>	0,33	<b>1</b>																								
<b>U</b>	0,32	<b>0,61</b>	0,45	0,46	<b>1</b>																							
<b>Th</b>	<b>0,64</b>	<b>0,62</b>	<b>0,32</b>	<b>0,65</b>	0,45	<b>1</b>																						
<b>Cr</b>	0,34	<b>0,62</b>	<b>0,66</b>	0,51	0,53	0,49	<b>1</b>																					
<b>Yb</b>	0,23	<b>0,58</b>	0,24	<b>0,73</b>	0,27	0,51	0,43	<b>1</b>																				
<b>Au</b>	0,07	-0,05	0,04	0,08	-0,10	0,33	0,03	0,11	<b>1</b>																			
<b>Hf</b>	0,34	0,33	0,36	0,26	0,45	0,19	0,24	-0,03	-0,10	<b>1</b>																		
<b>Ba</b>	0,22	0,48	0,14	0,57	0,13	0,31	0,33	0,43	-0,03	0,20	<b>1</b>																	
<b>Sr</b>	0,39	0,06	0,05	0,18	-0,04	0,11	0,01	0,07	0,02	0,11	0,31	<b>1</b>																
<b>Nd</b>	0,20	0,22	0,43	0,10	-0,14	0,20	0,13	0,02	0,32	-0,05	-0,14	-0,13	<b>1</b>															
<b>As</b>	0,15	0,43	0,13	0,37	-0,10	0,23	0,22	0,31	-0,11	-0,07	0,47	0,20	0,32	<b>1</b>														
<b>Br</b>	0,40	0,47	0,47	0,29	0,38	0,33	<b>0,73</b>	0,21	-0,04	0,10	0,16	0,26	0,26	0,49	<b>1</b>													
<b>Cs</b>	-0,01	0,48	0,16	<b>0,72</b>	0,37	0,36	0,40	<b>0,62</b>	-0,10	-0,25	0,43	-0,03	0,04	0,42	0,27	<b>1</b>												
<b>Tb</b>	0,49	0,56	0,53	<b>0,58</b>	0,32	0,43	0,41	0,45	0,31	0,19	<b>0,58</b>	0,06	0,39	0,43	0,34	0,37	<b>1</b>											
<b>Sc</b>	0,27	<b>0,74</b>	0,44	<b>0,78</b>	<b>0,59</b>	0,55	<b>0,75</b>	<b>0,72</b>	-0,07	0,00	0,39	0,04	0,10	0,31	0,52	<b>0,80</b>	0,45	<b>1</b>										
<b>Rb</b>	0,32	<b>0,66</b>	0,37	<b>0,78</b>	0,43	0,52	0,53	<b>0,63</b>	0,08	0,14	0,55	-0,09	0,07	0,21	0,20	<b>0,69</b>	<b>0,61</b>	<b>0,75</b>	<b>1</b>									
<b>Fe</b>	0,32	<b>0,78</b>	0,44	<b>0,78</b>	0,46	<b>0,63</b>	<b>0,72</b>	<b>0,71</b>	-0,02	-0,04	0,48	0,06	0,23	0,54	<b>0,59</b>	<b>0,80</b>	0,53	<b>0,95</b>	<b>0,74</b>	<b>1</b>								
<b>Zn</b>	0,00	0,34	0,12	<b>0,57</b>	0,00	0,16	0,35	0,56	-0,08	-0,32	0,51	-0,01	0,05	0,53	0,26	<b>0,81</b>	0,41	<b>0,66</b>	<b>0,68</b>	<b>0,72</b>	<b>1</b>							
<b>Ta</b>	0,22	0,40	0,03	0,16	0,25	0,19	0,38	0,20	-0,21	0,13	0,46	0,15	-0,11	0,31	0,45	0,24	0,17	0,33	0,23	0,39	0,31	<b>1</b>						
<b>Co</b>	0,13	<b>0,59</b>	0,36	<b>0,65</b>	0,40	0,33	<b>0,68</b>	<b>0,65</b>	-0,15	-0,16	0,49	0,01	0,12	0,40	0,52	<b>0,80</b>	0,46	<b>0,90</b>	<b>0,62</b>	<b>0,88</b>	<b>0,77</b>	0,46	<b>1</b>					
<b>Na</b>	0,42	<b>0,60</b>	0,51	<b>0,59</b>	0,44	0,41	<b>0,80</b>	0,50	-0,09	0,17	0,47	0,24	0,17	0,45	<b>0,83</b>	0,53	0,47	<b>0,74</b>	0,55	<b>0,77</b>	0,52	0,49	<b>0,77</b>	<b>1</b>				
<b>Eu</b>	0,47	<b>0,72</b>	0,29	0,50	0,32	<b>0,62</b>	0,37	0,51	-0,19	0,30	0,30	0,14	0,21	0,47	0,40	0,26	0,25	0,48	0,47	0,57	0,21	0,27	0,33	0,53	<b>1</b>			
<b>La</b>	<b>0,67</b>	<b>0,73</b>	0,48	<b>0,70</b>	0,46	<b>0,84</b>	0,56	0,51	0,17	0,39	0,42	0,24	0,19	0,36	0,40	0,28	0,49	0,56	0,52	<b>0,62</b>	0,15	0,16	0,32	0,47	<b>0,66</b>	<b>1</b>		
<b>Sb</b>	-0,06	0,33	-0,06	0,54	<b>0,59</b>	0,23	0,23	0,34	-0,23	-0,01	0,19	0,05	-0,16	0,00	0,09	<b>0,71</b>	0,03	<b>0,64</b>	0,41	0,50	0,38	0,27	<b>0,59</b>	0,33	0,18	0,19	<b>1</b>	

Значимые коэффициенты корреляции ( $R > 0,57$ ; при  $r = 0,95$  и  $n = 24$ ) выделены красным полужирным

Для оценки региональных особенностей донных отложений каждого из рассматриваемых морей были рассчитаны средние содержания отдельно по морю Лавтевых (N=18) и Восточно-Сибирскому морю (N=6) (Таблица 5.9).

Таблица 5.6 – Средние содержания химических элементов в донных осадках моря Лаптевых и Восточно-Сибирского моря по данным ИНАА, мг/кг

Эле- мент	Море Лаптевых	Восточно- Сибирское море	Δотн.	Эле- мент	Море Лаптевых	Восточно- Сибирское море	Δотн.
	мг/кг				мг/кг		
Sm	7,6±0,73	5,09±0,83	<b>49%</b>	Ag	<1	<1	0%
Ce	70,52±4,85	70,01±4,77	1%	Br	34,94±4,57	30,02±4,67	16%
<b>Ca*</b>	2,1±0,07	2,08±0,15	1%	Cs	4,61±0,31	6,74±0,38	<b>-32%</b>
Lu	0,4±0,02	0,47±0,02	-15%	Tb	0,94±0,09	0,95±0,09	-1%
U	2,94±0,24	2,88±0,34	2%	Sc	12,45±0,57	14,3±0,75	-13%
Th	10,02±0,5	9,1±0,68	10%	Rb	97,06±5,4	118,03±6,74	-18%
Cr	72,25±3,22	74,05±4,03	-2%	<b>Fe*</b>	3,75±0,19	4,19±0,19	-11%
Yb	2,78±0,11	3,22±0,15	-14%	Zn	65,67±4,88	99,2±8,76	<b>-34%</b>
Au	0,0028±0,0007	0,0022±0,0007	<b>29%</b>	Ta	0,9±0,11	0,74±0,19	<b>21%</b>
Hf	8,1±0,62	6,69±0,58	<b>21%</b>	Co	15,22±0,7	17,94±0,32	-15%
Ba	531,43±23,9	543,52±56,04	-2%	<b>Na*</b>	2,08±0,1	2,24±0,07	-7%
Sr	123,78±20,78	76,83±29,55	<b>61%</b>	Eu	1,41±0,1	1,37±0,08	3%
Nd	26,25±3,44	26,22±6,75	0%	La	38,31±1,63	36,29±1,32	6%
As	9,23±0,91	9,87±1,24	-6%	Sb	0,61±0,07	0,93±0,06	<b>-34%</b>

Примечание: содержания железа, кальция и натрия - %, остальные - г/т (мг/кг)

Примечание: ± стандартная ошибка стандартного отклонения

По большинству элементов геохимическая специализация двух морей совпадает, однако значительные различия по среднему содержанию фиксируются для Sr (+61%), Sm (+49%), Zn (-34%), Sb (-34%), Cs (-32%), Au (+29%), Hf (+21%) и Ta (+21%). Так, средние содержания таких элементов, как Ce, Ca, Lu, U, Th, Cr, Yb, Ba, Nd, As, Ag, Be, Tb, Se, Fe, Co, Na, Eu, La в донных осадках моря Лаптевых и Восточно-Сибирского моря близки. Однако содержания Sr, Sm, Au, Hf, Ta выше в осадках моря Лаптевых. В свою очередь, для донных осадков Восточно-Сибирского моря характерно повышенное содержание цинка, сурьмы и цезия (Рисунок 5.4).

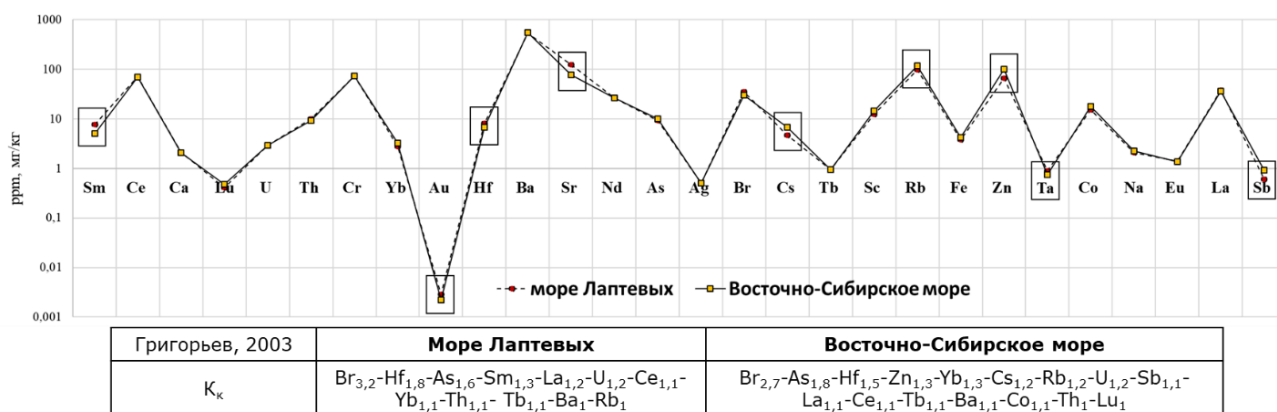


Рисунок 5.4 – Средние содержания химических элементов в донных осадках моря Лаптевых и Восточно-Сибирского моря

Для выявления влияния разгрузки метан-содержащих флюидов на элементный состав донных осадков проведено сопоставление фоновых и сиповых станций.

Существуют исследования влияния метановых сипов на геохимические циклы редокс-чувствительных элементов в Мировом океане (Sato H. et al., 2012; McQuay E.L. et al., 2008; Hu Y. et al.; Dickens G.R., 2001; Chen F. et al., 2016; Hu Y., 2015), а также единичные исследования, затрагивающие шельф МВА (Рубан А. и др., 2021). Было зафиксировано, что для таких чувствительных элементов как Mo, U, Ba характерно обогащение в аноксических условиях. Вопрос поведения остального спектра элементов, включая РЗЭ, остается открытым, особенно на шельфе МВА (Рубан А. и др., 2021).

В таблице 5.7 приведены усредненные содержания по сиповым и фоновым станциям, а также относительные отклонения.

Таблица 5.7 – Средние содержания химических элементов в донных осадках сиповых и фоновых станций, мг/кг

Элемент	Фон	Сип	Дотн.	Элемент	Фон	Сип	Дотн.
	мг/кг				мг/кг		
Sm	7,48±1,09	6,46±0,62	-14%	Ag	<1	<1	0%
Ce	78,18±4,93	62,6±4,95	-20%	Br	36,21±3,95	31,22±6,12	-14%
Ca	20243±941	21624±894	7%	Cs	5,84±0,32	4,43±0,46	-24%
Lu	0,46±0,02	0,39±0,02	-15%	Tb	0,97±0,09	0,92±0,11	-5%



Элемент	Фон	Сип	Δотн.	Элемент	Фон	Сип	Δотн.
	мг/кг				мг/кг		
U	3,15±0,3	2,7±0,24	-14%	Sc	13,74±0,52	12,08±0,78	-12%
Th	10,62±0,61	8,97±0,47	-16%	Rb	110±6	95±6	-14%
Cr	73,54±2,69	71,87±4,52	-2%	Fe	41748±1540	35454±2350	-15%
Yb	3,02±0,13	2,76±0,15	-9%	Zn	83±7	65,11±7	-22%
Au	0,0022±0,0007	0,0032±0,0009	47%	Ta	1,12±0,1	0,59±0,13	-47%
Hf	7,97±0,77	7,52±0,65	-6%	Co	16,65±0,58	15,14±0,99	-9%
Ba	573±25	496±34	-14%	Na	21923±755	20452±1378	-7%
Sr	123±23	101±27	-17%	Eu	1,54±0,11	1,26±0,08	-18%
Nd	23,3±3,45	29,19±4,93	25%	La	39,99±2,1	35,61±1,18	-11%
As	11±1,06	7,79±0,82	-29%	Sb	0,82±0,08	0,56±0,07	-32%

Примечание: содержания железа, кальция и натрия - %, остальные - г/т (мг/кг)

Примечание: ± стандартная ошибка стандартного отклонения

При сопоставлении средних содержаний химических элементов на фоновых и сиповых станциях для большинства химических элементов не установлено значительных отклонений (более погрешности определения). Отмечается вынос из донных осадков на сиповых станциях таких элементов, как сурьма, мышьяк, цинк, церий. Это может быть обусловлено формированием благоприятных условий для водной миграции данных элементов.

Большинство из изученных элементов активно адсорбируются из морской воды окислами и гидроокислами железа и марганца и, соответственно, высвобождаются в восстановительных условиях. Таким образом, сиповая активность и сопутствующее тандемное протекание АОМ и сульфатредукции, благотворно влияющие на обильное образование сероводорода, формируют восстановительную обстановку и способствуют высвобождению элементов в поровые воды.

Для выявления механизмов поведения химических элементов в донных осадках был проведен кластерный анализ, который позволил выявить отличия в микроассоциациях химических элементов в донных отложениях на сиповых и фоновых станциях (Рисунок 5.5).

Микроассоциации {Sb-U}, {Na-Br} и {Yb-Fe-Sc-Rb-Lu} неизменны на сиповых и фоновых станциях. Микроассоциация {Na-Br}, вероятно, обусловлена геохимическим фоном морских вод. Для остальных элементов изменение

геохимических условий привело к перераспределению корреляционных отношений, что можно видеть по разному наполнению микроассоциаций.

Таким образом, при рассмотрении различий в концентрировании химических элементов в донных осадках между фоновыми станциями и станциями с выявленной разгрузкой метан-содержащих флюидов, было зафиксировано незначительное обеднение химическими элементами «сиповых» станций, обусловленное переходом элементов в подвижные формы и их дальнейшей миграцией. Однако, значительных различий для большинства химических элементов выявлено не было, соответственно, в целом, эмиссия метана не оказывает кардинального влияния на валовый элементный состав донных осадков.

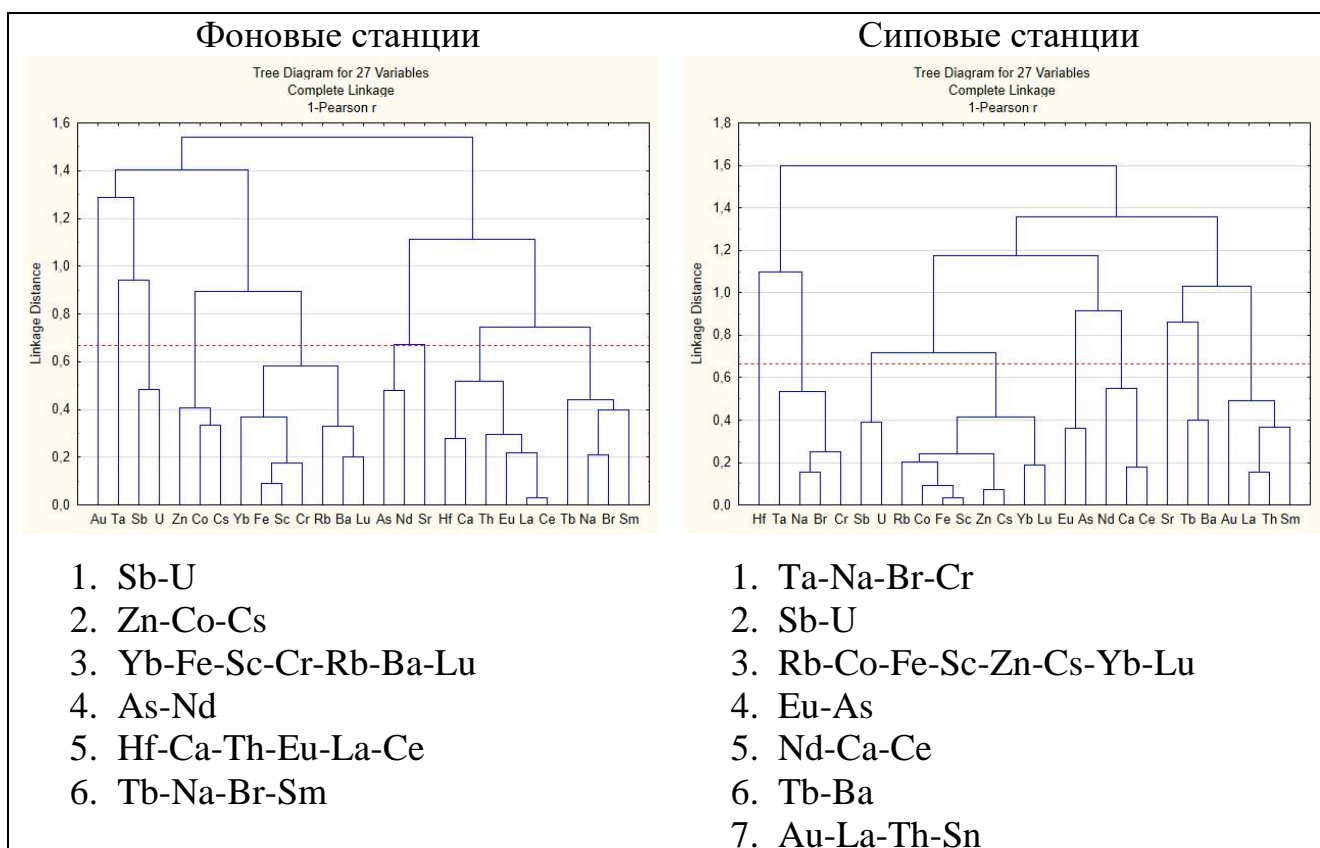


Рисунок 5.5 – Дендрограммы корреляционных матриц геохимических спектров по среднеарифметическим содержаниям химических элементов для сиповых и фоновых станций

Как было указано выше, отбор проб донных отложений осуществлялся в различных геоморфологических условиях: в прибрежной части, на среднем и внешнем шельфе (таблица 3.1).

Средние содержания химических элементов в донных отложениях, отобранных в различных геоморфологических условиях дна представлены в таблице 5.8.

Таблица 5.8 – Средние содержания химических элементов в донных осадках шельфа МВА по данным ИНАА, мг/кг

Химический элемент	Море Лаптевых			Восточно-Сибирское море
	Прибрежная зона	Внешний шельф	Внешний шельф близ конт. склона	Средний шельф
Sm	9,33±1,39	8,38±1,06	5,1±0,68	5,09±0,83
Ce	78,21±8,57	69,89±9,52	63,45±7,37	70,01±4,77
Ca*	2,26±0,11	1,95±0,12	2,09±0,14	2,08±0,15
Lu	0,46±0,03	0,41±0,03	0,35±0,03	0,47±0,02
U	2,9±0,38	2,87±0,36	3,05±0,55	2,88±0,34
Th	11,48±0,49	9,8±0,89	8,79±0,9	9,1±0,68
Cr	73,2±2,65	69,2±4,07	74,36±8,9	74,05±4,03
Yb	3,02±0,1	2,84±0,19	2,47±0,24	3,22±0,15
Au	0,0043±0,0018	0,0024±0,001	0,0018±0,0006	0,0022±0,0007
Hf	7,47±1,11	9,48±1,22	7,35±0,8	6,69±0,58
Ba	563,8±25,96	566,96±44,64	463,54±42,13	543,52±56,04
Sr	152,53±37,47	133,09±28,01	85,73±41,78	76,83±29,55
Nd	32,71±7,41	24,41±5,38	21,62±4,86	26,22±6,75
As	11,01±1,73	8,36±1,24	8,34±1,7	9,87±1,24
Ag	<1	<1	<1	<1
Br	34,09±6,99	30,24±5,97	40,5±10,85	30,02±4,67
Cs	5,14±0,34	4,08±0,62	4,6±0,61	6,74±0,38
Tb	1,19±0,2	0,94±0,11	0,7±0,1	0,95±0,09
Sc	13±0,39	12,15±1,21	12,21±1,27	14,3±0,75
Rb	105,23±5,04	101,83±12,56	84,11±7,9	118,03±6,74
Fe*	4,04±0,19	3,62±0,42	3,59±0,35	4,19±0,19
Zn	69,28±8,61	64,05±11,23	63,69±6,27	99,2±8,76
Ta	0,59±0,18	1,1±0,23	1±0,12	0,74±0,19
Co	15,34±0,74	14,87±1,57	15,44±1,41	17,94±0,32
Na*	2,07±0,12	2,09±0,19	2,08±0,23	2,24±0,07
Eu	1,52±0,16	1,51±0,19	1,2±0,13	1,37±0,08
La	42,63±2,27	38,79±1,92	33,51±3,12	36,29±1,32
Sb	0,54±0,1	0,64±0,11	0,66±0,15	0,93±0,06

Примечание: ± стандартная ошибка стандартного отклонения

Примечание: содержания железа, кальция и натрия - %, остальные - г/т (мг/кг)

Для широкого спектра элементов их содержания в различных пространственных зонах близки за исключением Ca, As, Sr, La, Ce, Nd, Sm, Tb, Au, и Th. Данные проиллюстрированы на рисунке 5.6 и 5.7.

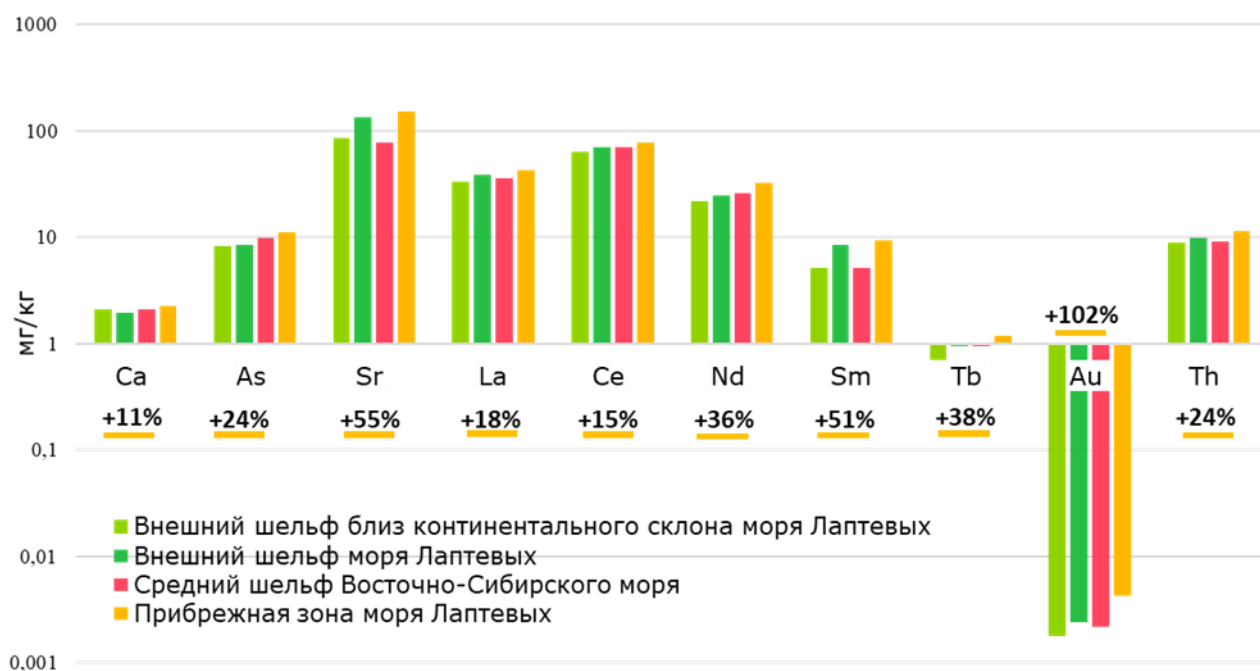


Рисунок 5.6 – Диаграммы средних концентраций химических элементов по пространственным зонам (шкала логарифмическая)

Согласно анализу пространственной изменчивости (Рисунок 5.12) максимальные содержания Ca, As, Sr, La, Ce, Nd, Sm, Tb, Au и Th отмечаются на участках активного влияния стока р. Лена (ст. 6977) и термоабразии берегового ледового комплекса с о. Котельный (ст. 6981). Это может свидетельствовать о поступлении данных химических элементов в Арктический бассейн с речными водами и продуктами береговой эрозии и потенциально позволяет рассматривать их как индикаторы терригенного сноса. Среди выделенного спектра элементов преобладают редкоземельные элементы (РЗЭ) (La, Ce, Sm, Tb, Nd) (Рисунок 5.13).

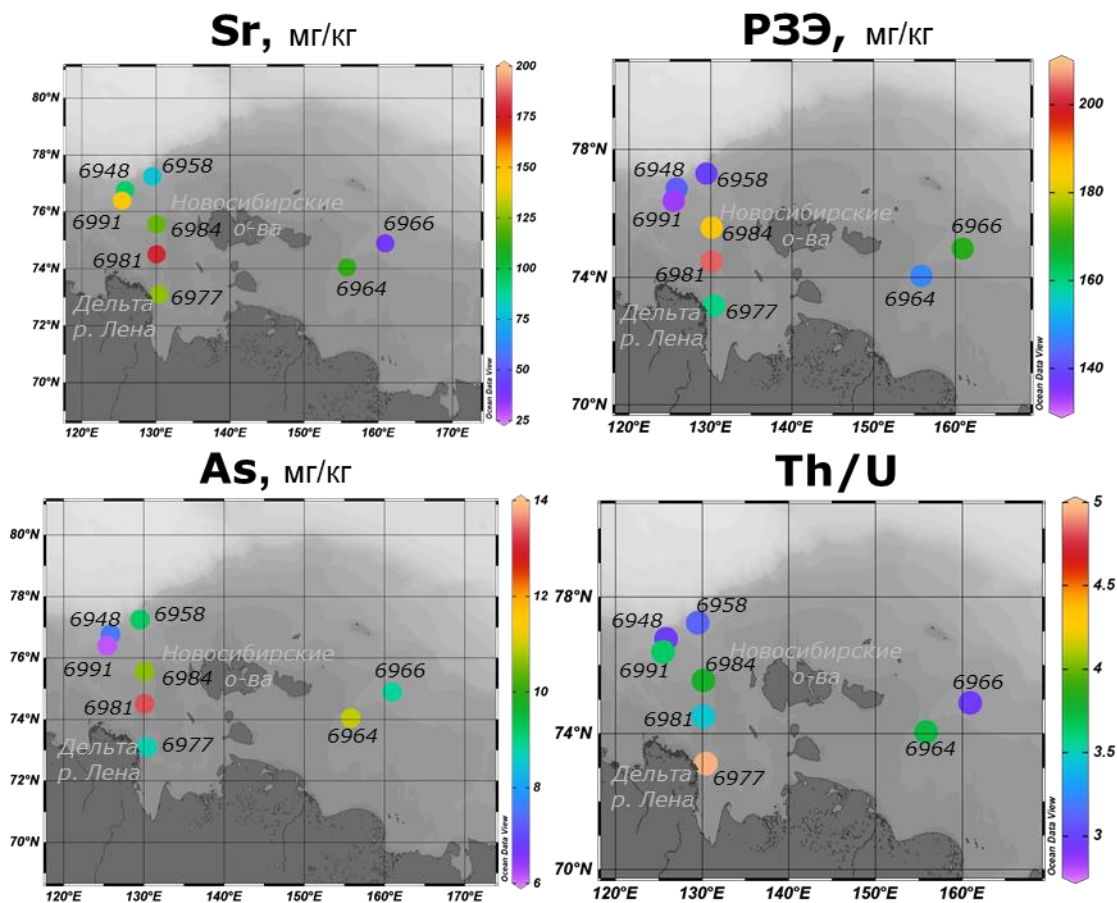


Рисунок 5.7 – Распределение средних содержаний Sr, As, PЗЭ, Th/U в донных осадках

Ранее в исследовании (Астахов А.С. и др., 2018) подтверждалось повышенное содержание PЗЭ в море Лаптевых, ассоциированное как со стоком р. Лена, так и с термоабразией берегового ледового комплекса как в прибрежной части, так и с Новосибирских островов. Высокие содержания PЗЭ во взвеси р. Лена определяются наличием в её водосборном бассейне Алданского кристаллического щита с многообразными проявлениями обогащённых лантаноидами карбонатитов, фторидов и лампроитов (Астахов А.С. и др., 2018). В водосборном бассейне р. Лены находятся такие крупные месторождения как Селигдарское (PЗЭ, P) и Катугинское (Zr, Ta, Nb, PЗЭ). За сотни миллионов лет продукты эрозии этих массивов накопились в промежуточных коллекторах, включающих фанерозойские отложения, вплоть до четвертичных, являющихся сейчас поставщиками терригенного материала в реки бассейна. Более того, выявленные по данным

пиролиза повышенные содержания параметра MinC могут косвенно подтверждать снос карбонатитов с продуктами речного стока (Рисунок 4.6).

При сопоставлении концентраций химических элементов в донных отложениях в пределах одной зоны в условиях разгрузки метан-содержащего флюида и вне его влияния отмечается преимущественно вынос некоторых химических элементов (Таблица 5.9).

Таблица 5.9 – Средние содержания химических элементов в донных осадках, усредненные по горизонтам, мг/кг

Группа Сип/ фон	Континентальный склон			Внешний шельф			Средний шельф			Прибрежная зона - средний шельф		
	сип	фон	Дотн. %	сип	фон	Дотн. %	сип	фон	Дотн. %	сип	фон	Дотн. %
Sm	5,36	4,83	11%	6,71	10,05	-33%	6,18	4,00	54%	7,59	11,06	-31%
Ce	62,50	64,40	-3%	53,89	85,89	-37%	69,09	70,93	-3%	64,91	91,51	-29%
Ca	2,28	1,90	20%	1,90	2,00	-5%	2,31	1,84	25%	2,16	2,36	-8%
Lu	0,31	0,38	-19%	0,36	0,46	-20%	0,46	0,48	-5%	0,41	0,50	-18%
U	2,79	3,31	-16%	2,59	3,15	-18%	3,25	2,50	30%	2,16	3,63	-41%
Th	8,31	9,27	-10%	7,88	11,73	-33%	8,97	9,24	-3%	10,71	12,24	-13%
Cr	80,14	68,58	17%	61,43	76,98	-20%	75,80	72,30	5%	70,10	76,30	-8%
Yb	2,23	2,71	-18%	2,55	3,14	-19%	3,11	3,33	-7%	3,14	2,89	9%
Au	0,0025	0,0012	115%	0,0024	0,0024	-1%	0,0022	0,0023	-5%	0,0057	0,0028	101%
Hf	7,57	7,14	6%	10,10	8,85	14%	7,30	6,07	20%	5,11	9,83	-48%
Ba	452,59	474,48	-5%	515,00	618,92	-17%	481,22	605,83	-21%	533,96	593,63	-10%
Sr	92,91	78,55	18%	145,13	121,04	20%	40,71	112,95	-64%	126,52	178,54	-29%
Nd	25,83	17,41	48%	23,05	25,78	-11%	37,33	15,12	147%	30,55	34,88	-12%
As	7,52	9,15	-18%	6,12	10,60	-42%	8,83	10,91	-19%	8,68	13,33	-35%
Ag	0,50	0,50	0%	0,50	0,50	0%	0,50	0,50	0%	0,50	0,50	0%
Br	50,12	30,87	62%	18,25	42,24	-57%	33,67	26,37	28%	22,83	45,35	-50%
Cs	3,75	5,44	-31%	2,90	5,26	-45%	6,34	7,13	-11%	4,74	5,54	-14%
Tb	0,71	0,69	4%	0,91	0,98	-7%	0,99	0,92	7%	1,08	1,29	-16%
Sc	11,45	12,97	-12%	10,15	14,15	-28%	14,18	14,42	-2%	12,56	13,44	-7%
Rb	83,68	84,53	-1%	79,93	123,74	-35%	113,03	123,03	-8%	102,15	108,32	-6%
Fe	3,40	3,78	-10%	2,80	4,44	-37%	4,12	4,26	-3%	3,85	4,23	-9%
Zn	58,36	69,01	-15%	40,97	87,13	-53%	86,46	111,94	-23%	74,65	63,92	17%
Ta	0,95	1,05	-10%	0,67	1,52	-56%	0,42	1,06	-60%	0,33	0,85	-61%
Co	14,75	16,13	-9%	12,69	17,04	-26%	17,88	17,99	-1%	15,24	15,45	-1%
Na	2,22	1,94	15%	1,74	2,44	-29%	2,37	2,12	12%	1,86	2,27	-18%
Eu	1,16	1,23	-6%	1,10	1,92	-43%	1,46	1,29	13%	1,31	1,73	-24%
La	32,91	34,10	-4%	34,88	42,69	-18%	36,34	36,23	0%	38,31	46,95	-18%
Sb	0,41	0,90	-54%	0,57	0,71	-21%	0,90	0,96	-7%	0,36	0,71	-49%

Примечание: содержания железа, кальция и натрия - %, остальные - г/т (мг/кг)

Красным выделены значения относительного отклонения для станций, где содержание элемента на сиповой станции выше, чем на фоновой.

Для станции континентального склона (6948-6958) и среднего шельфа (6964-6966), наблюдается ряд исключений (увеличение содержания элемента на сиповой станции) со значительным относительным отклонением (Дотн. >20%). Для станций континентального склона: Ca, Au, Nd, Br; для среднего шельфа: Sm, Ca, Hf, Nd, Br. Повышенные концентрации кальция могут быть обусловлены аутигенным

карбонатообразованием в местах задокументированной разгрузки метан-содержащих флюидов.

Таким образом, по результатам анализа валового элементного состава донных отложений установлены следующие закономерности:

1) Для шельфа МВА геохимический ряд ассоциации химических элементов относительно кларка верхней части континентальной земной коры (Григорьев, 2003) имеет следующий вид:  $\text{Br}_{3,1} - \text{Hf}_{1,7} - \text{As}_{1,7} - \text{Au}_{1,7} - \text{Sm}_{1,2} - \text{La}_{1,2} - \text{U}_{1,2} - \text{Yb}_{1,2} - \text{Ce}_{1,1} - \text{Th}_{1,1} - \text{Tb}_{1,1} - \text{Ba}_{1,0} - \text{Rb}_{1,0} - \text{Na}_{1,0} - \text{Zn}_{1,0} - \text{Fe}_{1,0}$ . Относительно глинистого сланца (Li, 1991):  $\text{Na}_{2,2} - \text{Hf}_{1,7} - \text{Ca}_{1,3} - \text{Sm}_{1,2} - \text{La}_{1,2} - \text{Eu}_{1,2} - \text{Tb}_{1,1} - \text{Cs}_{1,0} - \text{Sc}_{1,0} - \text{Ce}_{1,0}$ . Рассчитанные коэффициенты обогащения, нормированные на Sc и Fe, полностью повторяют кларки концентраций.

2) Средние содержания химических элементов в море Лаптевых и в Восточно-Сибирском море принимают близкие значения, за исключением повышенного содержания Sr, Sm, Au, Hf, Ta в осадках моря Лаптевых и Zn, Sb и Cs в донных осадках Восточно-Сибирского моря.

3) При сопоставлении средних содержаний химических элементов на фоновых и сиповых станциях для большинства химических элементов не установлено значительных отклонений (более погрешности определения). Отмечается вынос из донных осадков на сиповых станциях таких элементов, как сурьма, мышьяк, цинк, церий. Это может быть обусловлено формированием благоприятных условий для водной миграции данных элементов.

4) Наиболее высокие содержания Ca, As, Sr, La, Ce, Nd, Sm, Tb, Au и Th отмечаются на участках активного влияния стока р. Лена (ст. 6977) и термоабразии берегового ледового комплекса с о. Котельный (ст. 6981). Это может свидетельствовать о поступлении данных химических элементов в Арктический бассейн с речным водами и продуктами береговой эрозии и потенциально позволяет рассматривать их как индикаторы терригенного сноса.

## 6 ФОРМЫ НАХОЖДЕНИЯ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В ДОННЫХ ОСАДКАХ

Исследования форм нахождения химических элементов крайне информативны для установления процессов, не очевидных при анализе валовых содержаний химических элементов, особенно для выявления источников вещества, обоснования механизмов его транспортировки, процессов захоронения или эмиссии химических элементов из донных отложений, а также для оценки экологических рисков (Аношин Г.Н., 2016).

Применительно к тематике работы, формы нахождения элементов представляют ценную геохимическую информацию для оценки процессов аутигенного синтеза карбонатов и сульфидов, являющихся косвенным проявлением силы СМТЗ в роли нивелирующего барьера для эмиссионного потока метана в местах разгрузки метан-содержащих флюидов (Кравчишина и др., 2021).

### **6.1 Особенности применения метода селективного выщелачивания для исследования донных осадков**

Международный союз теоретической и прикладной химии (IUPAC) признает последовательную селективную экстракцию широко используемым и информативным методом для понимания распределения элементов в твердой фазе. Согласно IUPAC, разделение представляет собой процесс дифференциации аналита или группы аналитов из определенного образца по характерным физическим (например, размер, растворимость) или химическим (например, связывание, реакционная способность) свойствам (Templeton et al., 2000).

Метод селективного выщелачивания (sequential extraction procedure for the elements speciation) также называют фракционированием и преимущественно он используется для анализа нахождения форм тяжелых металлов в депонирующих средах (почва, донный осадок, горная порода, биогенное вещество и т.д.).

Различные селективные экстрагирующие реагенты начали применять в 50х годах прошлого века для извлечения элементов из различных компонентов донных осадков и почв. Однако особый интерес и толчок к интенсивному развитию метод



ступенчатого выщелачивания получил в конце 70-х годов прошлого столетия в связи с увеличивающейся антропогенной нагрузкой. Для более точной оценки опасности потенциально токсичных элементов необходимо иметь данные о формах нахождения элементов в окружающей среде, так как по ним можно судить о миграционной способности и реальной опасности поллютантов (Аношин Г.Н., 2016).

Одними из первых были предложены методики McLaren, Crawford (1973) и Tessier et al. (1979). В последние годы предпочтение большинства зарубежных ученых отдается методике фракционирования, разработанной в Бюро эталонов Европейского Союза (методика BCR) (Ure et al., 1993). Помимо этого, на сегодняшний день существуют десятки других методов фракционирования, обычно представляющих собой варианты и комбинации трех перечисленных выше (Filgueiras et al., 2002; Gleyzes et al., 2002 и др.).

Методики селективного выщелачивания отличаются как по количеству ступеней экстрагирования, так и по виду экстрагирующего раствора. Суть метода сводится к последовательной смене экстрагирующих растворов от «слабого» к «сильному», направленных на селективное разрушение конкретных ионных связей. При этом, все манипуляции проводятся на одной навеске и идут поочередно.

Все существующие методы фракционирования основаны на предположении, что в почвах или в любой другой среде присутствуют следующие группы соединений или фракции тяжелых металлов (Водяницкий Ю.Н., 2008):

- 1) водорастворимая;
- 2) обменная;
- 3) специфически сорбированная;
- 4) связанная с органическим веществом;
- 5) связанная с оксидами/гидроксидами железа и марганца;
- 6) остаточная фракция.

На рисунке 6.1.1 показан типичный вид представления группового фракционного состава химического элемента на примере Zn.

В отечественной науке наиболее распространены схемы последовательного фракционирования форм соединений в почвах методами R.C. McLaren, D.V. Crawford (1973) и A. Tessier, P.G.C. Campbell, M. Bisson (1979). За рубежом чаще используется метод BCR, фактически являющийся сокращенной модификацией второй схемы, но отличающийся от него составом экстрагирующих растворов и их воздействием на субстрат. Считается, что первый метод – более селективный, а второй – полнее извлекает тяжелые металлы.

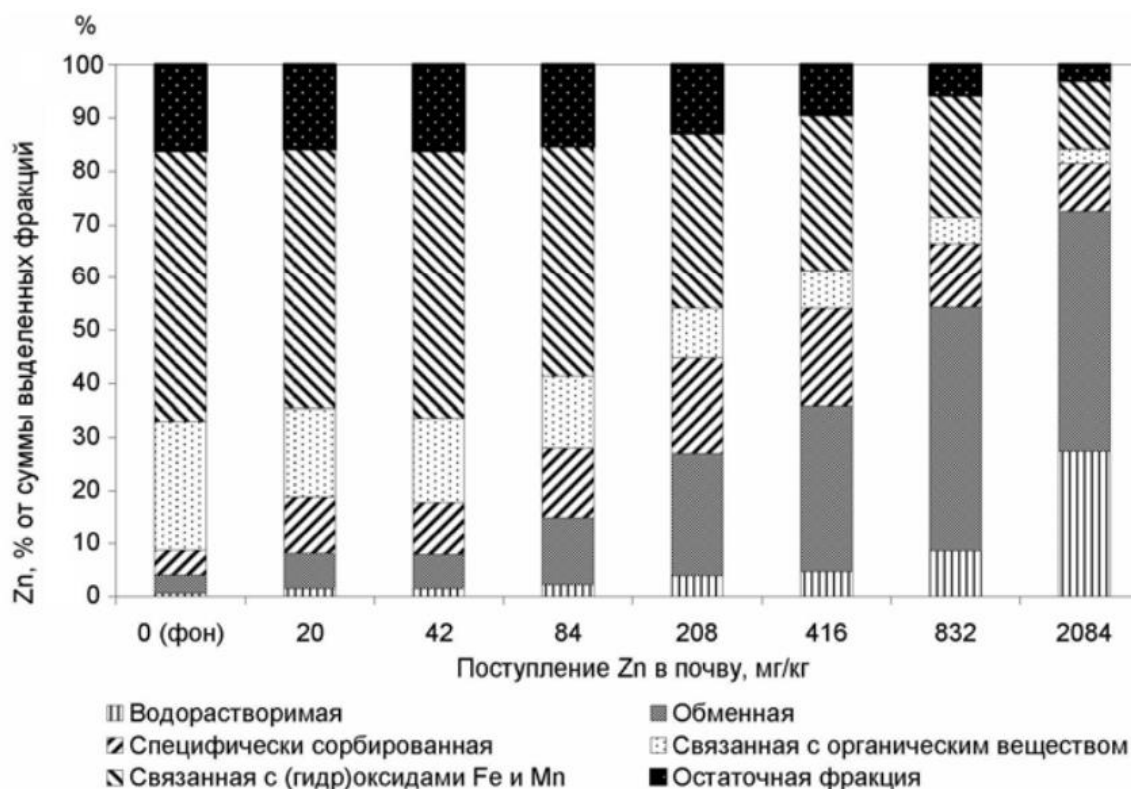


Рисунок 6.1.1 – Распределение фракций селективной вытяжки на примере фракционного состава соединений Zn в горизонте А дерново-подзолистой почвы (Водяницкий Ю.Н., 2008)

Мобильность химических элементов в системе «поровые воды-донные отложения-ОВ», на этапе раннедиагенетического преобразования, определяется влиянием большого количества факторов, в т.ч. составом пород (Kubeneck et al., 2021), геохимическими параметрами водной среды (Lukawska-Matuszewska & Graca, 2018; Miller et al., 2017), микробиологической активностью (Cassarini et al., 2018; Kallmeyer et al., 2012; Ruffine et al., 2021; Wang et al., 2019).

Выявить особенности миграции химических элементов в донных отложениях водоемов не всегда бывает возможно только по их валовому содержанию. В этой связи, ценную геохимическую информацию дают исследования форм нахождения химических элементов в донных отложениях с применением метода селективного выщелачивания особенно для выявления источников вещества, обоснования механизмов его транспортировки, процессов захоронения или эмиссии химических элементов из донных отложений, а также для оценки экологических рисков (Аношин Г.Н., 2016). Именно поэтому для понимания комплексной геохимической картины необходимы знания о существующих формах нахождения химических элементов и физико-химических процессах, происходящих на границе «осадок-вода».

Перспективными представляются методы геохимии, которые позволяют использовать формы нахождения химических элементов для изучения и верификации различных гипотез о механизме происхождения глубинного флюида, включая абиогенные магматические источники (Sorokhtin et al., 2023). В частности, формы нахождения химических элементов в минеральной фазе могут быть исключительно информативными трассерами для дифференциации фоновых, эрозионных процессов и инфильтрационной (сиповой) активности.

Формы нахождения химических элементов в донных осадках Арктических морей изучались для Белого моря (Demina, L.L., 2018), Баренцева моря (Budko., 2017) в контексте экологического загрязнения и изучения фоновых процессов седиментации. Работы по определению форм нахождения химических элементов в донных осадках шельфа МВА во взаимосвязи с поровыми водами и ОВ проводятся впервые, особенно при сопоставлении сиповых и фоновых станций. Данная работа представляет детальный анализ форм нахождения элементов в донных осадках зон разгрузки метан-содержащих флюидов и на фоновых станциях при раннедиагенетическом преобразовании в условиях климатических изменений.

Формы нахождения элементов информативны для оценки задокументированных в сиповых областях процессов аутигенного синтеза карбонатов и сульфидов, протекающих в сульфат-метановой транзитной зоне и

являющихся косвенным проявлением силы СМТЗ в роли нивелирующего барьера для эмиссионного потока метана (Кравчишина и др., 2021).

Метод селективного выщелачивания позволит выявить не только особенности миграции некоторых химических элементов, ассоциированных с минеральной и/или органической матрицей в системе суша-шельф, но и особенности состава восходящих потоков флюида, которые наиболее выражены в районах с высокой сейсмотектонической активностью, к которым и относится шельф МВА (Krylov et al., 2023).

## **6.2 Результаты селективного выщелачивания образцов донных осадков шельфа морей Восточной Арктики**

Результаты селективного выщелачивания образцов донных осадков, соотнесенные с формами нахождения химических элементов (связанные с карбонатами (далее – I), оксидами/гидроксидами Fe и Mn (далее – II), с ОВ и сульфидами (далее – III) и прочно связанные с остаточными (не связанными с силикатным скелетом породы) минеральными фазами (далее – IV)) представлены на Рисунках 6.1.1, 6.2.1, 6.2.2, 6.2.3 в виде гистограмм накопления.

С учетом особенностей поведения химических элементов в условиях разгрузки метан-содержащих флюидов, отмеченных в исследованиях (Ruban et al., 2024; Algeo & Tribovillard, 2009; Tribovillard et al., 2012; Hu et al., 2015; Liu et al., 2020; Vanneste et al., 2013; Nöthen & Kasten, 2011; Bayon, 2007) в работе проанализировано поведение Mg, Si, P, Ca, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Sr, Mo, Sn, Sb, Ba, Pb и U.

На рисунке 6.2.1 можно увидеть преобладающие формы нахождения в донных отложениях для рассматриваемых элементов. Так I фракция, связанная с карбонатами и обменными катионами, является преобладающей для Ca, Sr, Sb; II фракция, связанная с оксидами/гидроксидами Fe и Mn – для Mn, Pb, V; III фракция, связанная с ОВ и сульфидами – для Mg, Co, Ni, As, P, Mo, U, Cr, Si; IV остаточная фракция – для Sn, Zn, Ba и Fe (Рисунок 6.2.1).

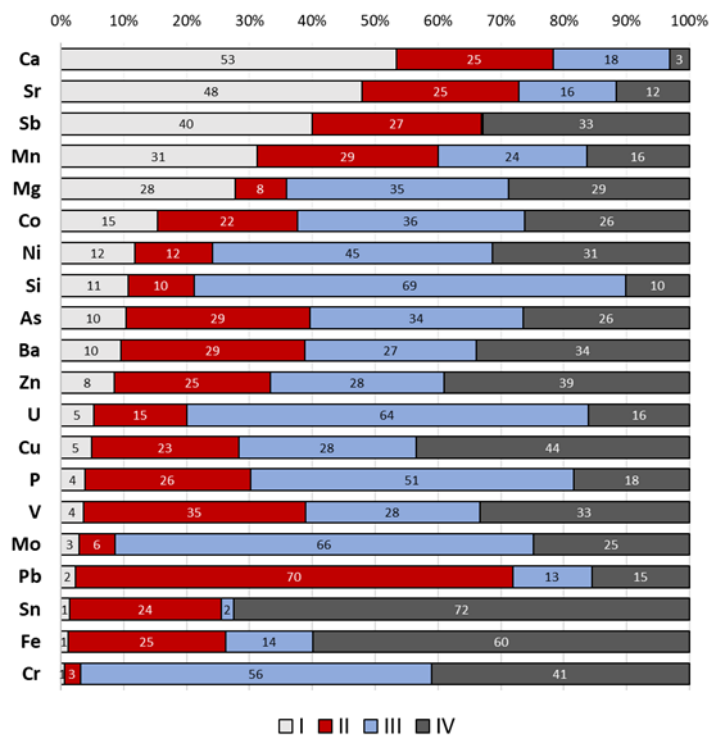


Рисунок 6.2.1 – Усредненное соотношение фракций химических элементов в донных осадках

Для выявления макроотличий между фоновыми и «метановыми» станциями в таблицах 6.2.1 и 6.2.2 и на Рисунке 6.2.2 представлены усредненные концентрации по группам сип-фон по каждому горизонту для моря Лаптевых и Восточно-Сибирского моря, соответственно. Для Восточно-Сибирского моря данные представлены без усреднений, поскольку исследуется по одной «метановой» и фоновой станции.

Полученные усредненные концентрации в разы меньше референсных значений по кларку верхней части континентальной коры (Григорьев, 2003).

Таблица 6.2.1 – Усредненные по горизонтам концентрации химических элементов в донных осадках моря Лаптевых, мг/кг

мг/кг	Море Лаптевых								
	0-1 см		Дотн*, %	6-8 см		Дотн., %	12-17,5 см		Дотн., %
Сип	Фон	Сип		Фон	Сип		Фон		
<b>Mg</b>	1583 - 3051 2378	1778 - 2092 1981	<b>20%**</b>	1496 - 2995 2288	1947 - 2737 2303	-1%	1557 - 2808 2160	1947 - 2737 1785	<b>21%</b>
<b>Si</b>	596 - 1481 1020	1190 - 1478 1342	<b>-24%</b>	1101 - 1485 1307	1330 - 1970 1638	<b>-20%</b>	1012 - 1454 1245	1330 - 1970 1294	-4%
<b>P</b>	419 - 542 475	453 - 504 480	-1%	351 - 477 411	329 - 413 373	10%	435 - 528 480	329 - 413 396	21%
<b>Ca</b>	934 - 4115 2194	1336 - 1767 1527	<b>44%</b>	964 - 3609 1861	1365 - 1567 1470	<b>27%</b>	845 - 5359 3028	1365 - 1567 1201	<b>152%</b>

мг/ кг	Море Лаптевых								
	0-1 см		Дотн*, %	6-8 см		Дотн., %	12-17,5 см		Дотн., %
	Сип	Фон		Сип	Фон		Сип	Фон	
<b>Sr</b>	8,3 - 21,2 16,8	12,1 - 13,8 13,0	<b>29%</b>	7,5 - 16,3 10,9	9,1 - 11,2 10,0	9%	6,7 - 26,8 15,6	9,1 - 11,2 7,6	<b>106%</b>
<b>V</b>	7,6 - 33,6 19,3	16,6 - 25,4 19,9	-3%	15,3 - 18,3 16,8	15,1 - 25,2 20,0	-16%	12,4 - 16,4 14,6	15,1 - 25,2 15,9	-8%
<b>Cr</b>	6,6 - 11,2 8,4	9,6 - 10,2 10,0	-16%	9,7 - 16,3 13,7	11,3 - 12,5 11,9	15%	8,7 - 14,3 10,8	11,3 - 12,5 10,0	8%
<b>Mn</b>	207,7 - 691,3 401,9	263,3 - 501,7 354,2	13%	40,8 - 85,5 64,1	47,8 - 73,8 62,3	3%	36,2 - 360,7 157,4	47,8 - 73,8 44,5	<b>254%</b>
<b>Fe</b>	3541 - 8294 5447	5400 - 9512 7033	<b>-23%</b>	2379 - 9516 5507	5585 - 6813 6107	-10%	4053 - 8794 5646	5585 - 6813 4755	19%
<b>Co</b>	1,86 - 3,32 2,62	3,2 - 3,76 3,4	<b>-24%</b>	3,15 - 4,76 3,90	2,92 - 3,68 3,4	16%	2,55 - 5,11 3,64	2,92 - 3,68 3,0	<b>23%</b>
<b>Ni</b>	3,02 - 7,48 4,95	6,23 - 7,69 7,1	<b>-30%</b>	5,97 - 8,36 7,28	6,14 - 8,85 7,4	-2%	6,43 - 8,56 7,70	6,14 - 8,85 6,6	17%
<b>Cu</b>	2,87 - 6,12 3,99	4,61 - 5,36 5,1	<b>-21%</b>	3,66 - 9,33 5,90	5,02 - 5,41 5,3	12%	3,75 - 9,62 7,12	5,02 - 5,41 4,2	<b>71%</b>
<b>Zn</b>	7,81 - 16,55 10,96	13,87 - 17,53 15,2	<b>-28%</b>	10,92 - 21,38 14,52	14,56 - 18,39 16,9	-14%	10,68 - 20,53 14,45	14,56 - 18,39 12,9	12%
<b>As</b>	2,01 - 5,54 3,91	4,03 - 6,34 4,8	-19%	0,96 - 3,41 1,85	1,31 - 1,65 1,4	<b>29%</b>	1,27 - 2,08 1,76	1,31 - 1,65 1,3	<b>41%</b>
<b>Mo</b>	2,14 - 4,19 3,37	0,41 - 0,79 0,6	<b>475%</b>	0,17 - 1,77 0,75	0,19 - 0,58 0,3	<b>127%</b>	0,26 - 2,38 0,99	0,19 - 0,58 0,5	<b>96%</b>
<b>Sn</b>	0,016 - 0,02	0,02 - 0,03 0,026	<b>-29%</b>	0,016 - 0,05 0,035	0,018 - 0,03 0,02	<b>43%</b>	0,015 - 0,035 0,023	0,018 - 0,03 0,02	15%
<b>Sb</b>	0,005 - 0,011 0,009	0,008 - 0,016 0,013	<b>-30%</b>	0,009 - 0,025 0,019	0,011 - 0,03 0,021	-9%	0,006 - 0,02 0,013	0,011 - 0,03 0,014	-10%
<b>Ba</b>	3,59 - 8,66 5,73	5,09 - 7,463 6,0	-5%	4,11 - 7,92 5,46	5,44 - 5,882 5,7	-4%	3,75 - 10,8 6,11	5,44 - 5,882 5,0	<b>23%</b>
<b>Pb</b>	3,01 - 5,64 4,67	5,56 - 7,83 6,7	<b>-30%</b>	3,17 - 5,53 4,32	5,96 - 8,7 7,3	<b>-41%</b>	3,5 - 7,27 4,85	5,96 - 8,7 6,3	<b>-23%</b>
<b>U</b>	0,129 - 0,43 0,24	0 - 0,38 0,3	<b>-22%</b>	0,438 - 1,037 0,80	0,509 - 2,802 1,6	<b>-49%</b>	0,326 - 1,211 0,88	0,509 - 2,802 0,8	13%

\* Дотн., % =  $(C_{\text{сип}} - C_{\text{фон}}) / C_{\text{фон}} * 100$ ; \*\* Жирным выделены отклонения Дотн. >  $\pm 20\%$

Таблица 6.2.2 – Сравнение по горизонтам средневзвешенных концентраций химических элементов в донных осадках Восточно-Сибирского моря, мг/кг

Станция	Восточно-Сибирское море											
	6964				6966				Δrel., %			
	Глубина, см	1	10	16	средн.	1	7	13	средн.	средн.	1 см	7-10 см
Mg	1309	1619	2142	1690	2260	1936	2235	2144	<b>-21%*</b>	<b>-42%</b>	-16%	-4%
Si	1480	1733	1212	1475	1542	2006	1375	1641	-10%	-4%	-14%	-12%
P	464	373	281	373	406	361	311	359	4%	14%	3%	-10%
Ca	1102	903	875	960	1252	805	958	1005	-4%	-12%	12%	-9%
Sr	10,46	9,02	8,22	9,23	16,26	9,94	8,61	11,60	<b>-20%</b>	<b>-36%</b>	-9%	-5%
V	9,85	11,79	12,23	11,29	14,48	15,31	11,95	13,91	-19%	<b>-32%</b>	<b>-23%</b>	2%
Cr	6,69	8,43	7,40	7,50	11,13	9,34	8,17	9,55	<b>-21%</b>	<b>-40%</b>	-10%	-9%
Mn	688	460	134	427	2226	126	125	826	<b>-48%</b>	<b>-69%</b>	<b>265%</b>	7%
Fe	4038	5500	5909	5149	10471	10633	7150	9418	<b>-45%</b>	<b>-61%</b>	<b>-48%</b>	-17%
Co	5,30	4,30	4,26	4,62	4,91	3,80	3,76	4,15	11%	8%	13%	13%
Ni	6,29	7,41	6,89	6,86	8,98	8,15	6,96	8,03	-15%	<b>-30%</b>	-9%	-1%
Cu	4,43	4,52	5,06	4,67	6,70	5,95	5,17	5,94	<b>-21%</b>	<b>-34%</b>	<b>-24%</b>	-2%
Zn	17,40	21,80	21,57	20,26	27,71	23,04	21,08	23,94	-15%	<b>-37%</b>	-5%	2%
As	2,09	1,43	1,43	1,65	4,56	1,85	1,35	2,59	<b>-36%</b>	<b>-54%</b>	<b>-23%</b>	6%
Mo	1,46	0,18	0,51	0,72	1,87	0,25	0,38	0,83	-14%	<b>-21%</b>	<b>-28%</b>	<b>34%</b>
Sn	0,05	0,02	0,02	0,03	0,02	0,02	0,02	0,02	<b>34%</b>	<b>94%</b>	2%	0%
Sb	0,02	0,02	0,03	0,02	0,02	0,03	0,02	0,03	-4%	-1%	-18%	10%
Ba	7,84	8,24	9,69	8,59	11,89	9,27	8,12	9,76	-12%	<b>-34%</b>	-11%	19%
Pb	6,78	6,21	7,19	6,72	10,80	8,75	7,67	9,07	<b>-26%</b>	<b>-37%</b>	<b>-29%</b>	-6%
U	0,24	0,25	0,54	0,34	0,24	0,35	0,51	0,37	-8%	-1%	<b>-31%</b>	5%

\* Жирным выделены отклонения Дотн. >  $\pm 20\%$

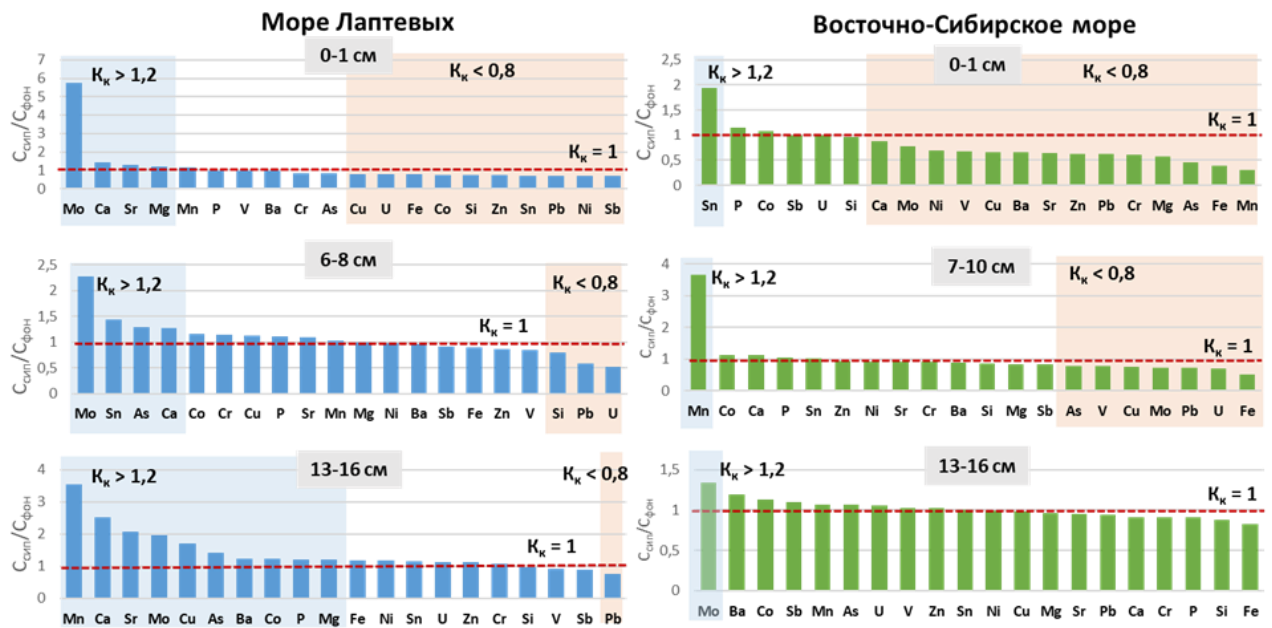


Рисунок 6.2.2 – Диаграммы коэффициентов концентраций по горизонтам

Для моря Лаптевых при сравнении усредненных концентраций по горизонтам отмечается обогащение «метановых» станций Mg, Ca, Sr, Mo и As в сравнении с фоновыми станциями. Особенный отклик зафиксирован для наиболее погруженного горизонта 12 – 18 см, в котором концентрации Ca более чем в 2 раза превышают содержания в осадках аналогичного горизонта, не подверженных метановым просачиваниям. Также была выявлена аномалия по Mn (более, чем в 2 раза), As и Ba на горизонте 12 – 18 см.

Для донных осадков Восточно-Сибирского моря отмечается преимущественное обеднение «метановых» станций для почти всего рассматриваемого спектра, что подтверждает гипотезу о сравнительно малоинвазионном пузырьковом типе эмиссии метана. Вынос химических элементов из донных осадков может быть обусловлен уменьшением содержания химических элементов при латеральном переносе от прибрежной зоны к зоне внешнего шельфа. Особенно существенные отличия фиксируются для вышележащих горизонтов: 1 см и 7 – 10 см. Существенное обогащение донных осадков «метановой» станции наблюдается на горизонте 7 – 10 см для Mn (+265 отн.%), Mo на самом погруженном интервале (+34 отн.%) и для Sn для поверхностного горизонта (+94 отн.%).

Увеличение концентраций Ca, Mg и Sr на сиповых станциях может быть обусловлено их включением в аутигенное карбонатообразование (Hu et al., 2014). Повышенные содержания Mo, As в сиповых областях также выделялись и в ранее проведенных исследованиях (Ruban et al., 2022), что объяснимо редокс-чувствительностью данных элементов в морской среде и их накоплением в аноксических условиях, характерных для метановых сипов (Jacobs et al., 1985; Morford and Emerson, 1999; Sato et al., 2012; Tribovillard et al., 2006).

Более того, по количественным амплитудам суммы фракций можно провести типизацию «метановых» и фоновых станций: донные осадки станции 6991 по распределению фракций можно отнести к фоновым осадкам (Рисунок 6.2.3). Однако «метановые» осадки Восточно-Сибирского моря также тяготеют к фоновым станциям моря Лаптевых, что также может служить доказательством того, что пузырьковый перенос слабо влияет на локальную геохимию мест разгрузки (Рисунок 6.2.4).

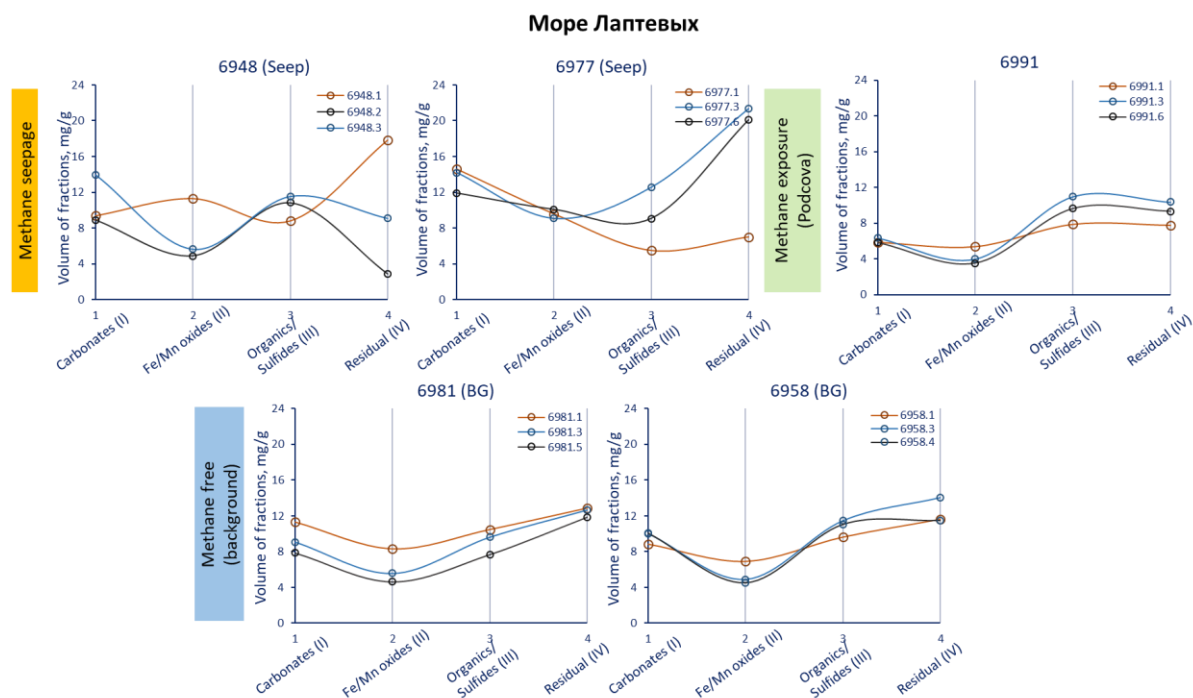


Рисунок 6.2.3 – Суммарное количество извлеченных фракций по данным последовательной экстракции донных осадков моря Лаптевых

Оранжевая линия – окисленный горизонт (0-1 см), синяя линия – промежуточный восстановленный горизонт (6-10 см), черная линия – нижележащий более восстановленный горизонт (12-17,5 см). По оси x — стадии селективного выщелачивания (фракции), по оси ординат — содержание растворенных фракций.



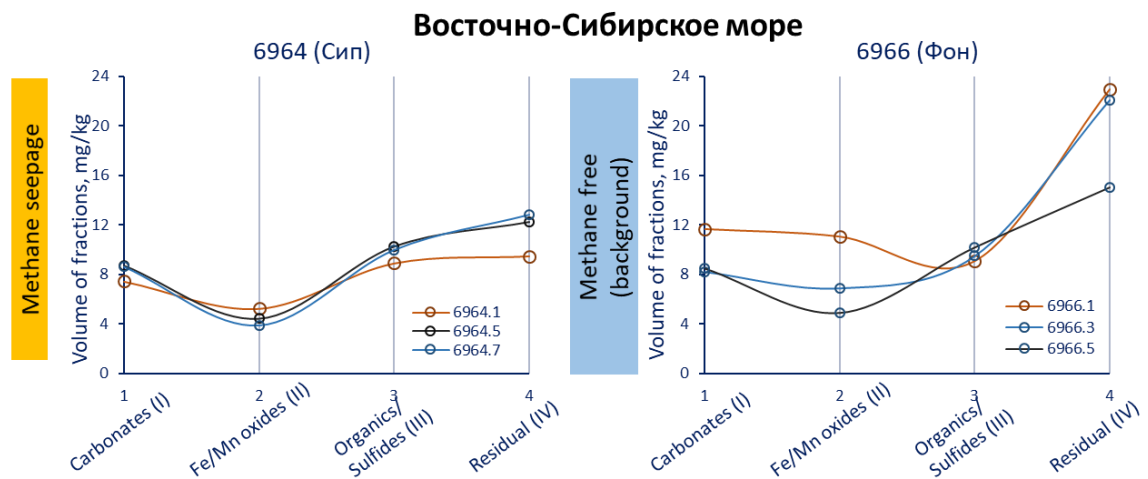


Рисунок 6.2.4 – Суммарное количество извлеченных фракций по данным последовательной экстракции донных осадков Восточно-Сибирского моря

При анализе изменчивости соотношения форм нахождения элементов с глубиной (общее количество извлеченных элементов по каждой из фракций) (Рисунок 6.2.5 – А), для всех станций выявлено стабильное поведение I фракции по всему разрезу, за исключением роста для донных осадков «сиповой» станции внешнего шельфа моря Лаптевых, что может быть связано с течением процесса аутигенного карбонатообразования на погруженном горизонте.

Для II фракции характерно закономерное уменьшение вниз по разрезу для всех станций (Рисунок 6.2.5 – Б). Однако в донных осадках прибрежной зоны море Лаптевых отмечается повышенное содержание I и II фракции, что может свидетельствовать о дополнительном привносе карбонатных частиц, а также оксидов/гидроксидов Fe/Mn с продуктами речного стока и береговой эрозии (Рисунок 6.2.5 – А, Б).

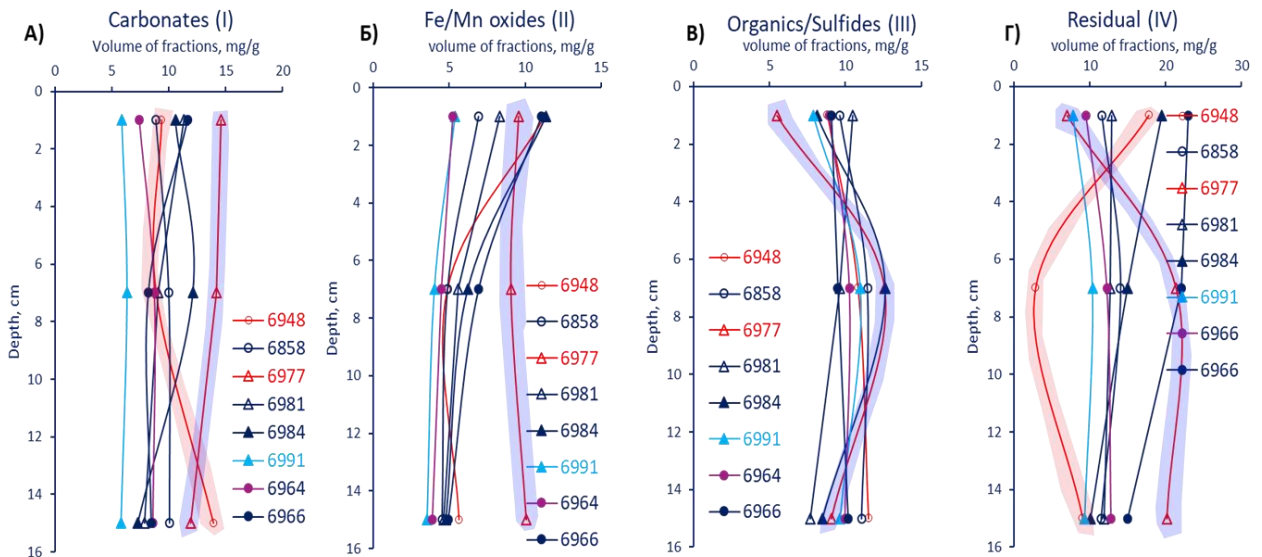


Рисунок 6.2.5 – Динамика поведения с глубиной общего количества извлеченных элементов по фракциям

Красные линии – «метановые» станции, темно-синие – фоновые станции, отложения (фон), голубые – станция под экспозиции метанового сипа.

По оси X отложен объем растворенных фракций, по оси Y – глубина.

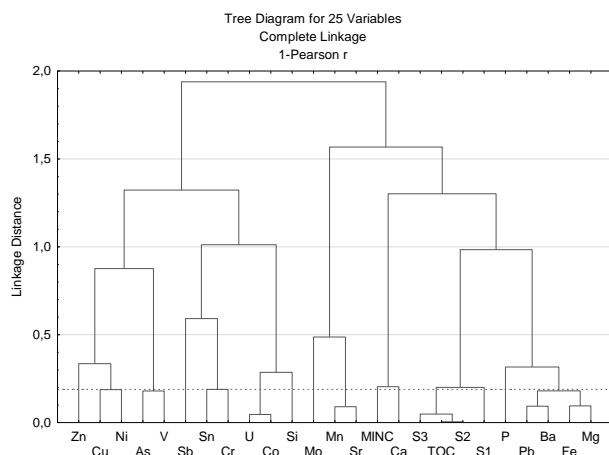
Для III фракции значительных изменений с глубиной не отмечается, за исключением резкого увеличения III фракции для донных осадков прибрежной зоны моря Лаптевых, что может быть связано с развитием процессов аутигенного сульфидообразования (Рисунок 6.2.5 – В). Закономерного поведения с глубиной для IV фракции не установлено (Рисунок 6.2.5 – Г). Причем для донных осадков зоны просачивания метана в Восточно-Сибирском море значимых изменений в поведении форм не наблюдается, что также является косвенным подтверждением незначительного влияния пузырькового типа разгрузки свободного метана на геохимическую трансформацию среды.

По данным кластерного анализа для донных осадков моря Лаптевых для сиповых ( $n = 9$ ; при  $p = 0.05$  и  $r = 0.666$ ) и фоновых станций ( $n = 6$ ; при  $p = 0.05$  и  $r = 0.811$ ), геохимические ассоциации имеют существенные различия, за исключение сродства по пиролитическим параметрам и связи Ва – Fe (Рисунок 6.2.6). Из сиповых образцов были намерено изолированы донные осадки станции 6991 в виду своей спорной типизации.

Кластерный анализ для донных осадков Восточно-Сибирского моря представлен на Рисунке 6.2.7. Ввиду крайне малой выборки ( $n = 3$ ) статистическая

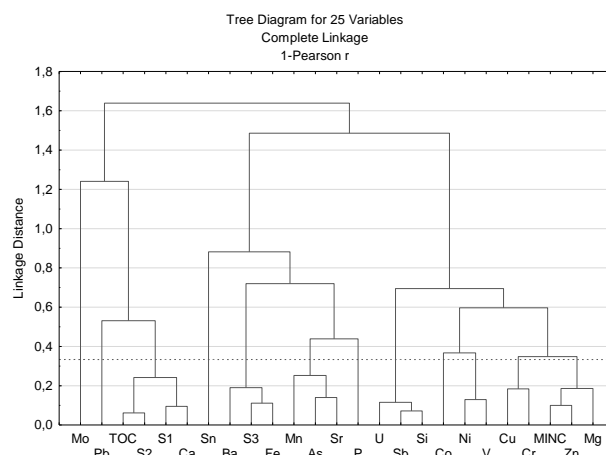
значимость не установлена. Несмотря на это кластерный анализ полезен для первичного выявления геохимических связей. Как и в случае с донными осадками моря Лаптевых, набор геохимических ассоциаций между рассматриваемыми станциями различен, за исключением единых Ba – Fe и Mn – Sr микроассоциаций.

### Разгрузка метан-содержащих флюидов



1. {Cu – Ni}
2. {As – V}
3. {S<sub>3</sub> – TOC – S<sub>2</sub> – S<sub>1</sub>}
4. {Pb – Ba – Mg – Fe}
5. {Sn – Cr}
6. {U – Co}
7. {Mn – Sr}
8. {MinC – Ca}

### Фон



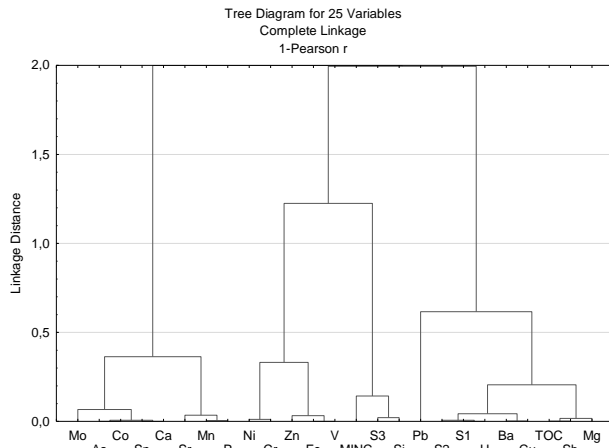
1. {TOC – S<sub>2</sub> – Ca – S<sub>1</sub>}
2. {Ba – S<sub>3</sub> – Fe}
3. {Sr – As – Mn}
4. {U – Sb – Si}
5. {Cu – Cr – Mg – MinC – Zn}
6. {Co – Ni – V}

Рисунок 6.2.6 – Кластерный анализ для образцов донных осадков «метановых» и фоновых станций моря Лаптевых

При сравнении сиповых и фоновых станций по умолчанию было принято связать аутигенное карбонатообразование с положительным приращением обменной, кислоторастворимый фракции (I фракция), а сдвиг геохимической среды в сторону аутигенного сульфидообразования через изменение окисляемой фракции (III фракция). Важно отметить, что не исключается и тандемное протекание данных процессов ввиду их парагенетичности.

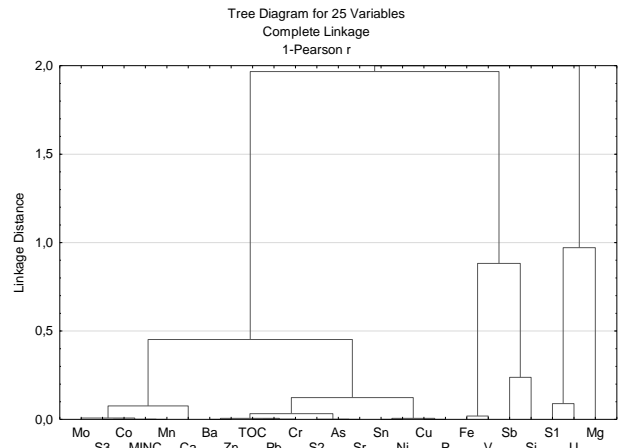
На Рисунке 6.2.8 представлены величины положительного и отрицательного приращения, соответствующие арифметической разнице (дельте) между долей соответствующей формы нахождения химического элемента в донном осадке «метановой» и фоновой станции.

## Разгрузка метан-содержащих флюидов



1. {Mo – As – Co}
2. {Sr – Mn – P}
3. {Ni – Cr}
4. {Zn – Fe}
5. {MinC – S<sub>3</sub> – Si}
6. {S<sub>2</sub> – S<sub>1</sub> – Ba – U – Cu}
7. {TOC – Sb – Mn}

## Фон



1. {Mo – S<sub>3</sub> – Co – MinC – Mn – Ca}
2. {Ba – Zn – TOC – Pb – Cr – S<sub>2</sub> – As – Sr – Sn – Ni – Cu – P}
3. {Fe – V}
4. {Sb – Si}
5. {S<sub>1</sub> – U}

Рисунок 6.2.7 – Кластерный анализ для образцов донных осадков «метановых» и фоновых станций Восточно-Сибирского моря

Зона	Фракция	Mg	Si	P	Ca	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni
Внешний шельф моря Лаптевых	Δ I, %	11,9	-2,3	-1,1	5,4	-3,5	0,8	11,6	1,4	6,5	4,9
	Δ II, %	2,2	0,1	-5,1	-9,6	9,5	1,5	-10,9	10,0	-5,2	-0,6
	Δ III, %	-5,8	-1,1	7,1	3,9	2,3	8,3	14,1	11,8	8,8	5,4
	Δ IV, %	-8,3	3,4	-0,9	0,2	-8,3	-10,6	-14,8	-23,2	-10,2	-9,6
	Фракция	Cu	Zn	As	Sr	Mo	Sn	Sb	Ba	Pb	U
	Δ I, %	2,7	6,0	-3,2	15,7	-1,5	-1,3	-21,4	2,1	-0,2	8,5
	Δ II, %	-3,8	2,8	-5,3	-9,5	2,5	43,9	-3,7	3,4	-1,7	8,0
	Δ III, %	24,7	5,3	5,7	-1,7	-5,6	-1,2	0,1	-1,1	2,1	-7,4
Δ IV, %	-23,5	-14,1	2,8	-4,5	4,6	-41,4	25,1	-4,4	-0,2	-9,2	
Прибрежная зона моря Лаптевых	Δ I, %	17,5	0,7	-1,3	11,3	-4,0	0,0	11,3	0,0	3,6	0,2
	Δ II, %	-0,2	16,8	10,9	0,2	-3,1	3,2	-6,0	7,0	2,9	3,7
	Δ III, %	-17,6	-16,6	-7,4	-10,0	4,2	1,6	-6,8	1,1	-9,9	-11,2
	Δ IV, %	0,4	-0,9	-2,2	-1,4	2,9	-4,7	1,4	-8,2	3,3	7,3
	Фракция	Cu	Zn	As	Sr	Mo	Sn	Sb	Ba	Pb	U
	Δ I, %	-1,6	0,9	-4,7	6,3	-1,4	-1,6	-11,5	-1,7	-1,5	0,8
	Δ II, %	-5,0	2,3	10,6	-0,5	-0,6	11,6	5,0	0,2	-3,0	3,7
	Δ III, %	12,4	-2,6	-5,7	-6,6	-1,6	1,9	0,1	-3,0	0,3	-9,7
Δ IV, %	-5,8	-0,7	-0,2	0,8	3,6	11,3	6,4	4,5	4,2	5,2	
Средний шельф Восточно-Сибирского моря	Δ I, %	-1,4	0,1	4,3	0,2	0,3	-0,2	10,7	0,1	0,6	0,2
	Δ II, %	-1,9	-7,0	-6,6	-10,3	-5,5	-4,0	-3,4	1,3	0,4	-1,2
	Δ III, %	12,0	4,0	5,4	11,3	5,6	11,2	-1,7	2,9	8,5	7,8
	Δ IV, %	-8,7	3,0	-3,1	-1,2	-0,5	-7,0	-5,5	-4,3	-9,6	-6,8
	Фракция	Cu	Zn	As	Sr	Mo	Sn	Sb	Ba	Pb	U
	Δ I, %	0,9	1,6	8,9	0,6	-0,4	0,0	4,2	-0,8	0,4	-0,7
	Δ II, %	-4,2	0,4	-3,9	-1,0	-5,0	4,8	-8,4	-0,8	-4,0	-19,0
	Δ III, %	1,7	4,7	3,5	4,2	13,3	-0,8	-1,1	11,8	3,2	17,2
Δ IV, %	1,6	-6,7	-8,5	-3,9	-7,9	-4,0	5,3	10,2	0,4	2,5	

Рисунок 6.2.8 – Изменения вклада фракций при сравнении «метановых» и фоновых станций с цветовыми акцентами: красный – положительный приращение, синий – отрицательное

Таблица 6.2.3 – Усредненные по горизонтам и типам формы нахождения химических элементов, отн. %

Станция	Фракция	Mg	P	Si	Ca	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Sr	As	Mo	Sn	Sb	Ba	Pb	U
<b>Фоновые станции море Лаптевых (6958, 6981, 6984)</b>	I, %	26,2	11,4	1,7	53,8	5,4	0,5	27,4	1,2	14,2	10,9	5,0	8,3	44,7	8,7	2,2	2,1	46,3	9,2	2,4	4,2
	II, %	8,0	5,9	24,4	26,2	39,7	1,6	26,3	24,9	19,5	10,2	20,4	23,5	26,9	26,7	5,2	11,9	21,3	27,6	69,0	11,5
	III, %	37,0	73,1	53,6	16,9	22,7	56,6	25,3	12,2	37,6	46,1	25,7	27,9	16,3	37,1	66,9	2,0	0,1	28,0	13,8	67,8
	IV, %	28,8	9,6	20,3	3,2	32,3	41,3	21,0	61,6	28,7	32,8	49,0	40,3	12,0	27,5	25,8	84,0	32,3	35,1	14,8	16,5
<b>«Метановая» станция внешнего шельфа моря Лаптевых 6948</b>	I, %	38,2	9,1	0,6	59,2	1,9	1,2	39,0	2,6	20,8	15,8	7,6	14,2	60,5	5,5	0,7	0,8	24,9	11,3	2,2	12,7
	II, %	10,1	6,0	19,3	16,6	49,2	3,1	15,4	35,0	14,4	9,6	16,5	26,3	17,4	21,4	7,7	55,8	17,6	31,1	67,2	19,5
	III, %	31,2	72,0	60,7	20,8	24,9	65,0	39,4	24,0	46,3	51,5	50,4	33,2	14,6	42,7	61,3	0,8	0,1	26,9	15,9	60,4
	IV, %	20,5	12,9	19,4	3,4	24,0	30,6	6,2	38,4	18,5	23,2	25,5	26,3	7,5	30,3	30,4	42,6	57,4	30,8	14,6	7,4
<b>«Метановая» станция прибрежной зоны моря Лаптевых 6977</b>	I, %	43,7	12,1	0,4	65,0	1,4	0,4	38,7	1,3	17,9	11,1	3,3	9,2	51,1	4,0	0,7	0,5	34,7	7,6	0,9	5,0
	II, %	7,7	22,7	35,3	26,4	36,6	4,8	20,3	32,0	22,4	13,9	15,3	25,9	26,3	37,4	4,5	0,3	26,4	27,8	66,0	15,2
	III, %	19,4	56,5	46,2	6,8	26,8	58,2	18,5	13,3	27,7	34,9	38,1	25,3	9,7	31,3	65,3	3,9	0,2	25,0	14,1	58,0
	IV, %	29,2	8,6	18,1	1,8	35,2	36,6	22,4	53,4	32,0	40,1	43,2	39,6	12,8	27,3	29,5	95,3	38,7	39,7	19,0	21,7
<b>«Метановая» станция среднего шельфа Восточно-Сибирского моря 6964</b>	I, %	20,8	10,1	12,6	49,4	1,4	0,3	39,2	0,1	12,8	11,2	3,4	6,5	47,1	22,3	5,7	0,8	44,0	9,2	3,1	3,2
	II, %	7,2	9,3	25,6	22,4	22,4	0,5	38,9	19,5	28,6	14,2	30,0	26,5	25,9	29,1	6,2	34,1	32,7	33,0	73,0	8,6
	III, %	40,6	68,8	46,8	25,8	34,0	52,4	13,8	13,7	38,8	46,1	26,6	30,9	17,1	28,7	67,9	1,8	0,0	32,7	9,6	70,2
	IV, %	31,4	11,9	14,9	2,4	42,2	46,8	8,1	66,7	19,8	28,5	40,0	36,1	9,9	20,0	20,1	63,3	23,3	25,2	14,4	18,1
<b>Фоновая станция среднего шельфа Восточно-Сибирского моря 6966</b>	I, %	22,3	10,0	8,3	49,2	1,1	0,6	28,6	0,1	12,2	10,9	2,5	4,9	46,4	13,3	6,2	0,8	39,7	10,0	2,7	3,8
	II, %	9,1	16,3	32,2	32,7	27,8	4,5	42,3	18,2	28,2	15,4	34,1	26,1	26,9	33,0	11,2	29,2	41,1	33,8	77,0	27,6
	III, %	28,6	64,8	41,4	14,5	28,3	41,1	15,5	10,8	30,3	38,4	24,9	26,2	12,9	25,2	54,6	2,7	1,2	21,0	6,4	53,0
	IV, %	40,0	8,9	18,1	3,6	42,7	53,8	13,6	71,0	29,3	35,3	38,5	42,7	13,8	28,5	28,0	67,2	18,0	35,3	14,0	15,5

**Карбонатная форма** является преобладающей для Sr и Ca (>50%), что связано со способностью кальция образовывать самостоятельные карбонатные формы, а стронция, как геохимического аналога Ca, быть его спутником при минералообразовании. Помимо этого, значительная роль I фракции фиксируется для Mn, Mg и Sb (20-50%).

В зонах разгрузки метан-содержащих флюидов тандемное протекание процессов аэробного окисления метана и сульфатредукции усиливает щелочность среды (поровой воды), что, в свою очередь, ведет к интенсификации процессов аутигенного синтеза карбонатов из-за возникающего избытка растворенного неорганического углерода (Voetius et al., 2000; Tribovillard et al., 2013).

Для «метановых» станций зафиксированы максимальные значения I фракций для Ca, Mg, Sr и Mn (Рисунок 6.2.9). Однако, магний по кластерному анализу (Рисунок 6.2.4) тесно связан с железом, а не с кальцием, что может быть обусловлено его включением Fe-Mg-минералы хлорита, ромбического пироксена (Ruban et al., 2024).

В работе (Ruban et al., 2022) исследовался состав карбонатных корок метановых сипов континентального склона моря Лаптевых, где по данным рентгеноструктурного анализа было выявлено, что среди карбонатных минералов преобладают Mg-кальцит, доломит, кутногорит и арагонит (Ruban et al., 2022; Рубан и др., 2021), основными компонентами в которых являются Ca, Mg и Sr как примесный элемент. Также было выявлено, что для исследованных карбонатов отмечается слабое обогащение Co, умеренное и значительное обогащение As, Mo, Sb и значительное обогащение U (Ruban et al., 2022), что косвенно подтверждается также и по результатам селективного выщелачивания в виде незначительного положительного приращения (5-10 %) для Co, Ni, Zn, U, As (Рисунок 6.2.8).

Однако, необходимо понимать, что в I фракцию входит также ионно-обменная фракция (в т.ч. водорастворимая), в которую выщелачиваются элементы, адсорбированные на глинистых минералах, гидроксидах железа и гуминовых кислотах, в т.ч. слабоадсорбированные катионы, удерживающиеся за счет электростатических взаимодействий (Аношин Г.Н., 2016). Элементы в I форме

считаются наиболее подвижными и биологически доступными, что указывает на повышенную доступность токсичных элементов, что можно учесть в дальнейших исследованиях.

При сопоставлении усредненных значений (Таблица 6.2.3, Рисунок 6.2.8), выявлены следующие существенные отклонения ( $> 10$  отн. %) для «метановых» станций исследуемых зон:

- Внешний шельф моря Лаптевых: Mg (+11.9 отн.%), Sr (+15.7 отн.%), Mn (+11.6 отн.%), Sb (-21.4 отн.%);
- Прибрежная зона моря Лаптевых: Mg (+17.5 отн.%), Ca (+11.3 отн.%), Mn (+11.3 отн.%), Sb (-11.5 отн.%).
- Средний шельф Восточно-Сибирского моря: Mn (+10,7 отн. %).

В целом, набор элементов, максимально отклоняющихся от фоновых значений, совпадает, что может свидетельствовать об активизации единого ведущего процесса, вызванного эмиссией метана.

Анализ вертикального распределения Mg, Sr, Ca и Mn показывает, что содержания данных элементов в донных осадках «метановых» станций моря Лаптевых превышают фоновые значения (Рисунок 6.2.10). Помимо этого, для донных осадков сиповой станции внешнего шельфа моря Лаптевых (ст. 6948) виден существенный провал в промежуточном слое и рост на погруженном горизонте содержаний Sr и Ca, что косвенно свидетельствует о развитии процесса аутигенного карбонатообразования с глубиной (Рисунок 6.2.10 – Б, В). Причем для сиповой станции прибрежной зоны (ст. 6977) характерны плавно уменьшающиеся профили для Sr, Ca и стабильный для Mg, что говорит о потенциально другой природе поведения этих элементов, в том числе не исключено влияние речного стока.

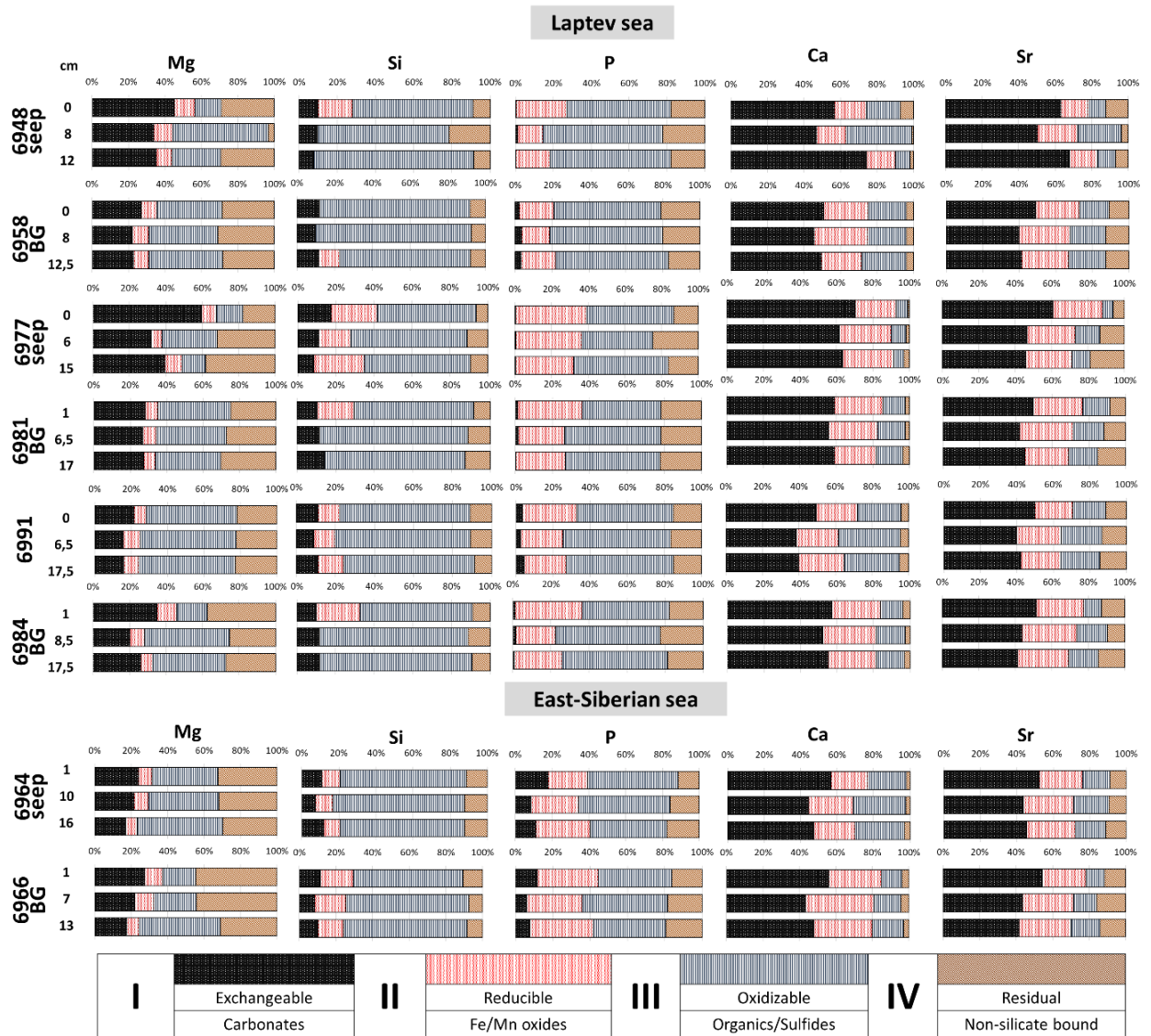


Рисунок 6.2.9 – Формы нахождения Ca, Si, P Mg, Sr по горизонтам

В целом, аэробное окисление метана на границе «осадок-вода», потенциально может привести к понижению рН, тем самым создавая неблагоприятную агрессивную среду для формирования карбонатов в верхнем окисленном горизонте (Кравчишина и др., 2021). Однако на погруженных горизонтах за счет активизации микробной деятельности и анаэробного окисления метана растет щелочность среды, что, в свою очередь, благоприятствует образованию карбонатов приводя к преимущественному аутигенному карбонатообразованию на погруженных горизонтах (Shiller & Alperin, 1988; Reeburgh, 2007; Valentine & Reeburgh, 2000; Hinrichs & Boetius, 2002) (Рисунок 6.2.10 – В). Однако также не исключается, что миграция восходящих флюидов



может выносить карбонатные частицы в вышележащие горизонты, что также можно наблюдать по ведению Ca и Sr сиповой станции зоны внешнего шельфа моря Лаптевых (Рисунок 6.2.10 – В) (Кравчишина и др., 2021).

Отмечается повышенное содержание карбонатного марганца на интервале 7 см в Восточно-Сибирском море (Рисунок 6.2.10 – Г), а также существенное обеднение «метановых» осадков моря Лаптевых сурьмой, что также может служить признаком метановых просачиваний (Рисунок 6.2.10 – Д).

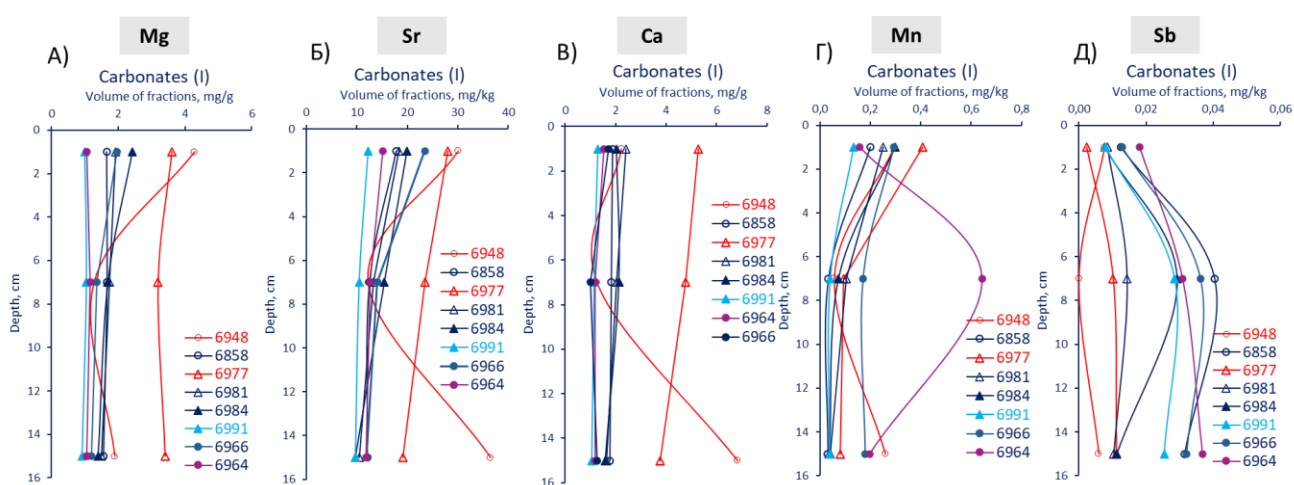


Рисунок 6.2.10 – Поведение карбонатной (I фракции) Mg, Sr, Ca, Mn, Sb с глубиной

Красная/фиолетовая линия – «метановые» станции моря Лаптевых и Восточно-Сибирского моря, соответственно, темно-синяя линия – фоновые станции, голубая – станция под экспозиции метанового сипа. По оси X отложен объем растворенных фракций, по оси Y – глубина

**Восстанавливаемая форма**, связанная с оксидами и гидроксидами железа и марганца, в составе Fe и Mn достигает 80%, при среднем уровне в 40%. Помимо железа и марганца, в некоторых исследуемых образцах донных осадков II фракция играет доминирующую роль для V, As, Sn, Sb, Pb и Ba (>50%) (Рисунок 6.2.11, 6.2.12, 6.2.13).

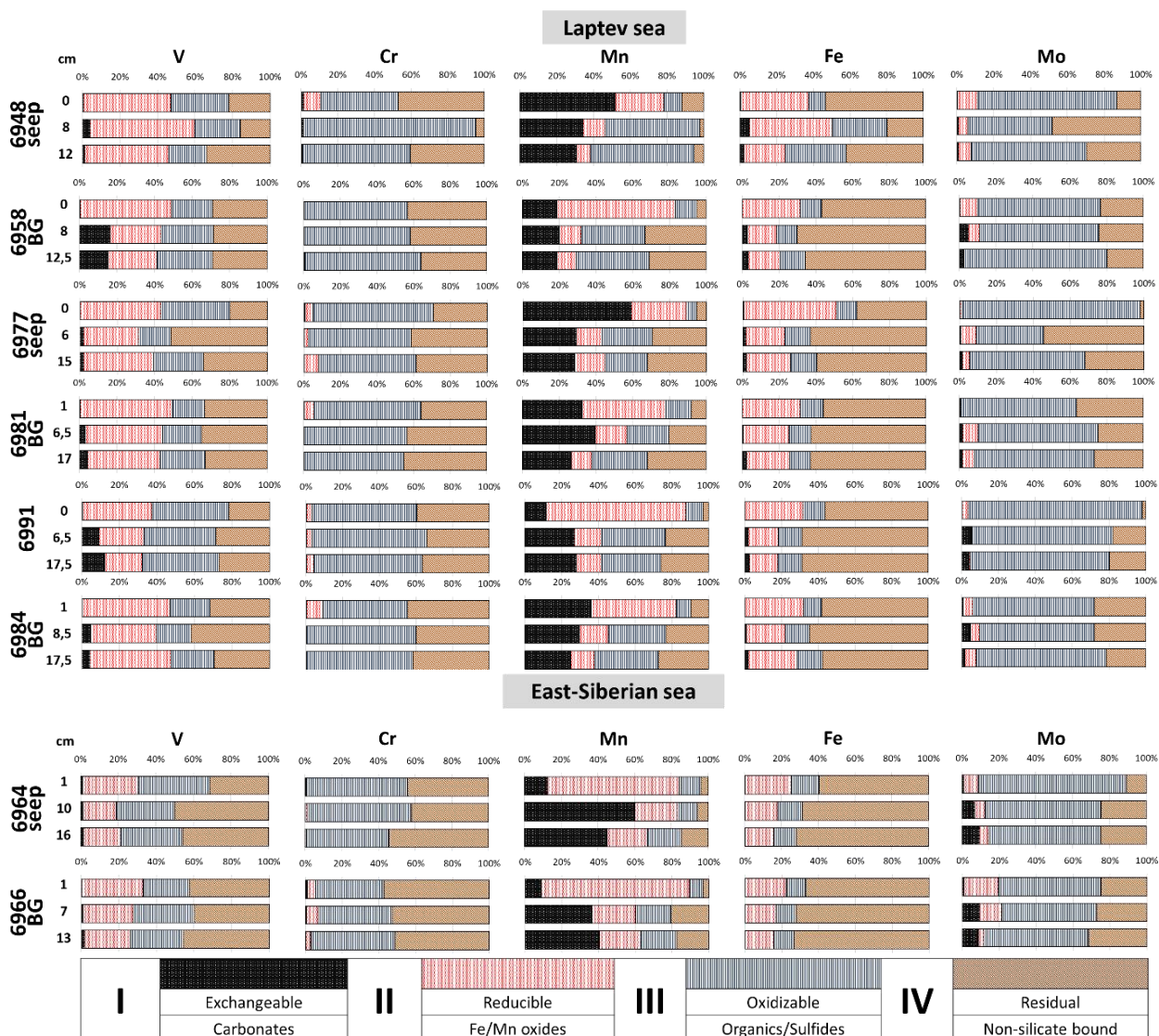


Рисунок 6.2.11 – Формы нахождения V, Cr, Mn, Fe, Mo по горизонтам

Оксиды и гидроксиды железа и марганца, присутствующие в виде конкреций, цементирующего материала и налетов на других минералах играют важную роль в связывании элементов, но также они являются нестабильными в восстановительных условиях (Аношин Г.Н., 2016), что обуславливает истощение II фракции при росте восстановительности среды, повышения щелочности среды, характерных для сиповых участков.

Помимо этого, ещё один путь перехода оксидов/гидроксидов Fe и Mn и связанных с ними элементов в растворенную ионную форму – это окисление ОВ донных осадков за счет кислородсодержащих оксидов/гидроксидов Fe и Mn, происходящее в анаэробных и субанаэробных условиях (Huangfu et al, 2024).

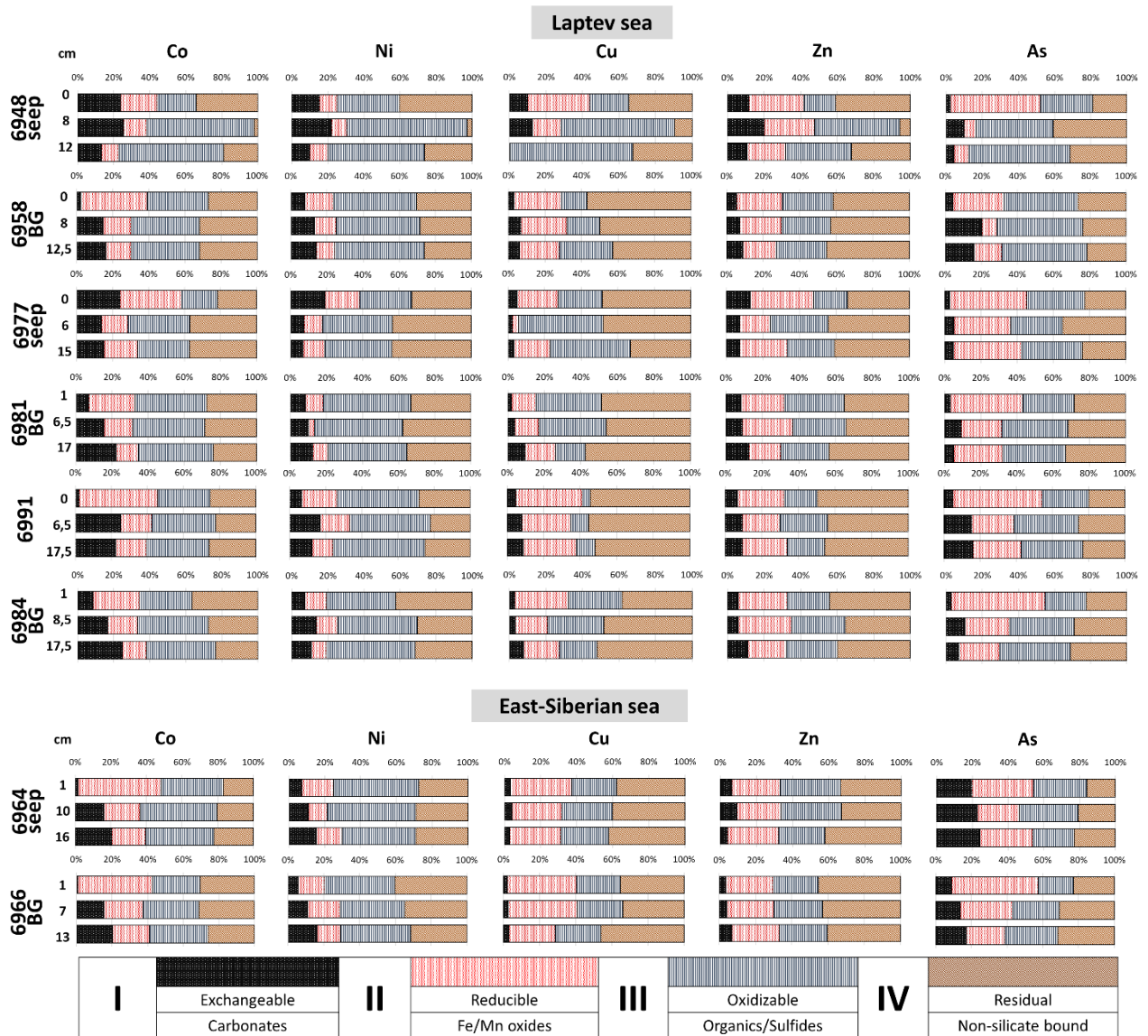


Рисунок 6.2.12 – Формы нахождения Co, Ni, Cu, Zn, As по горизонтам

Анализ значимых изменений для II фракции (Рисунок 6.2.8, Таблица 6.2.3) демонстрирует различную динамику для каждой из изученных зон:

- Внешний шельф моря Лаптевых: Fe (+10 отн.%), Sn (+44.9 отн.%), Mn (-10.9 отн.%);
- Прибрежная зона моря Лаптевых: As (+10.6 отн.%), Sn (-11.6 отн.%), Si (+16.8 отн.%), P (+10.9 отн.%);
- Средний шельф Восточно-Сибирского моря: Ca (-10,3 отн.%), U (-19 отн.%).

Профили поведения II фракции данных элементов представлены на рисунке 6.2.14. Различия в поведении олова, вероятно, вызваны особенностью латерального

распределения: при отдалении от берега растет содержание Sn в восстанавливаемой форме (Рисунок 6.2.14 – Г).

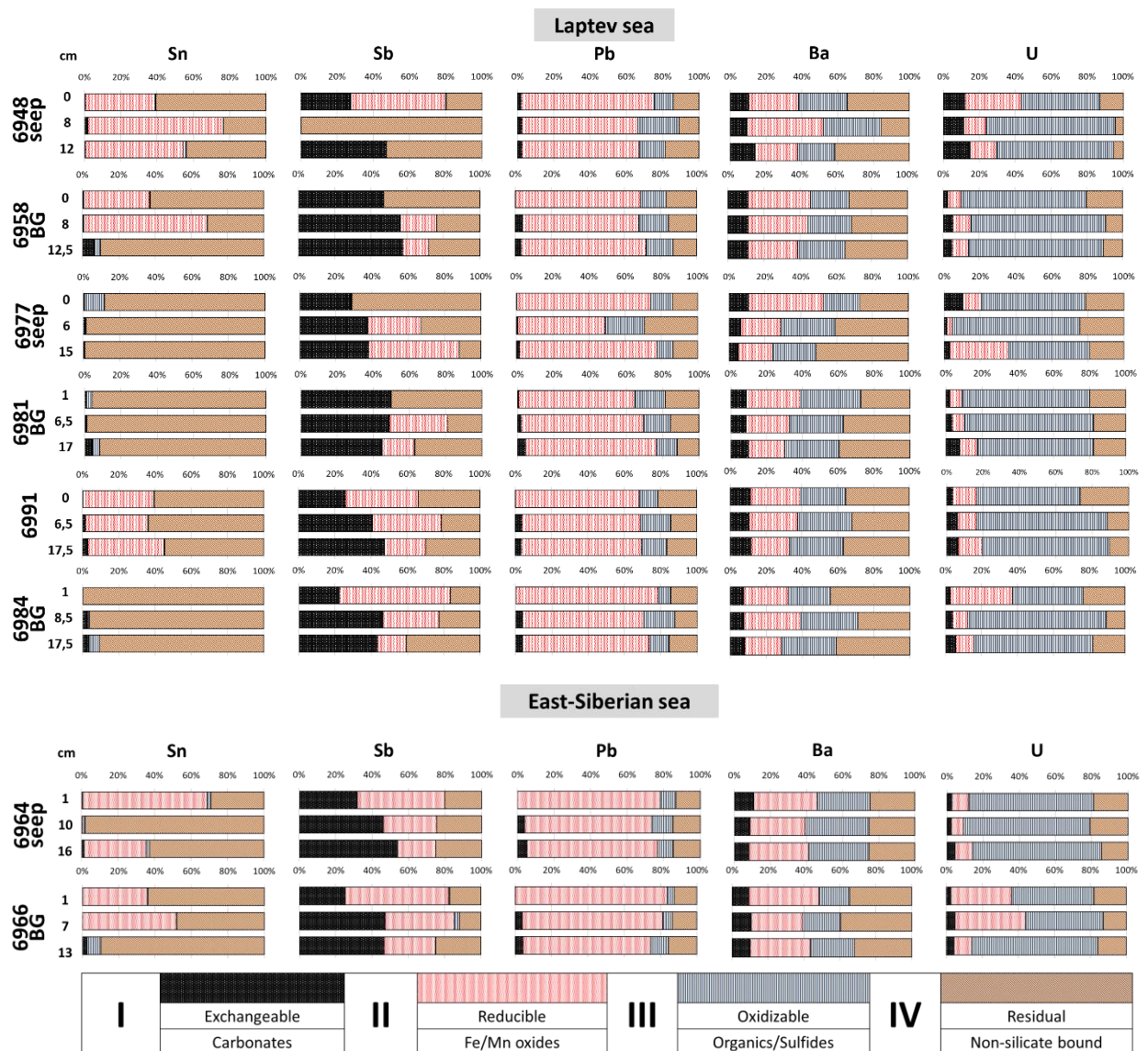


Рисунок 6.2.13 – Формы нахождения Sn, Sb, Pb, Ba, U по горизонтам

Детальное поведение мышьяка показано на рисунке 6.2.14 – В и на рисунке 6.2.15. Видно, что все осадки, за исключением «метановой» станции прибрежной зоны ст. 6977, характеризуются повышенным содержанием мышьяка в верхнем окисленном горизонте, преимущественно в восстановленной форме, связанной с оксидами Fe/Mn. Однако, корреляционных зависимостей между As и Mn/Fe выявлено не было (Рисунок 6.2.6 и Рисунок 6.2.7). Таким образом, рост восстанавливаемой формы и содержания мышьяка на промежуточном горизонте

донных осадков «метановой» станции прибрежной зоны моря Лаптевых может быть характерным признаком разгрузки метан-содержавшего флюида биогенного плейстоценового генезиса (Sapart et al., 2017).

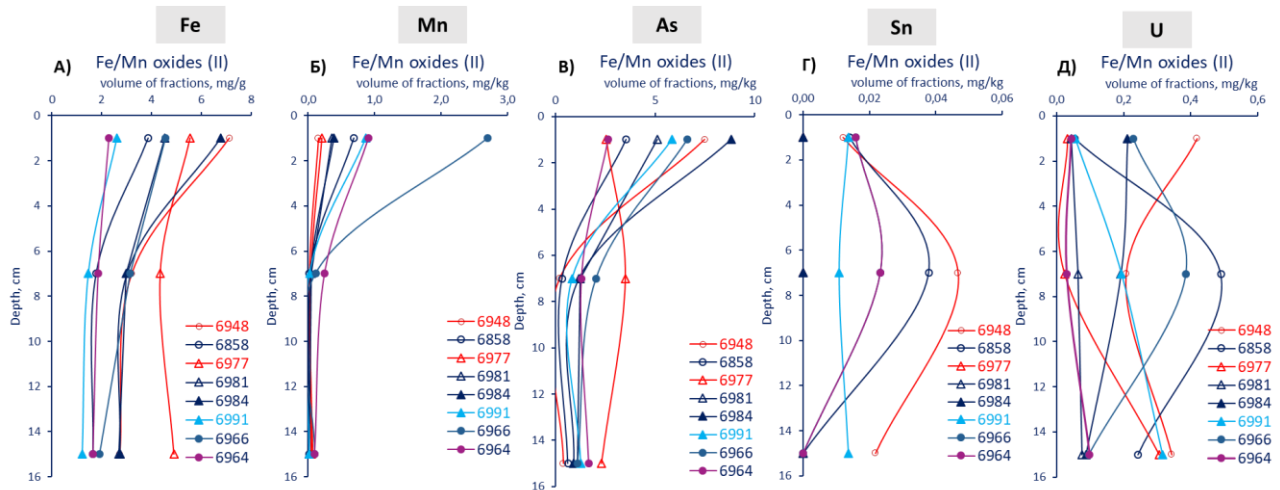


Рисунок 6.2.14 – Поведение восстанавливаемой (II фракции) Fe, Mn, As, Sn, U с глубиной

Красная/фиолетовая линия – «метановые» станции моря Лаптевых и Восточно-Сибирского моря, соответственно, темно-синяя линия – фоновые станции, голубая – станция под экспозиции метанового сипа. По оси X отложен объем растворенных фракций, по оси Y – глубина

Проработка поведения Mn позволило выявить закономерность для «метановых» осадков моря Лаптевых: наличие карбонатной формы Mn в первом окисленном слое (Рисунок 6.2.16 – А, Г). Однако для станции внешнего шельфа моря Лаптевых также фиксируется интересный тренд на рост сульфидной составляющей на погруженном горизонте (Рисунок 6.2.16 – А).

Ранее в исследованиях отмечалось повышенное содержание марганца в поверхностном горизонте (Рубан и др, 2021). Однако максимальное содержание Mn, более чем в 3 раза превышающее содержание в донных осадках всех остальных изученных станций, зафиксировано на фоновой станции Восточно-Сибирского моря (Рисунок 6.2.16 – З). Было выявлено, что преимущественная форма нахождения марганца – в виде оксидов/гидроксидов (Рисунок 6.2.16).

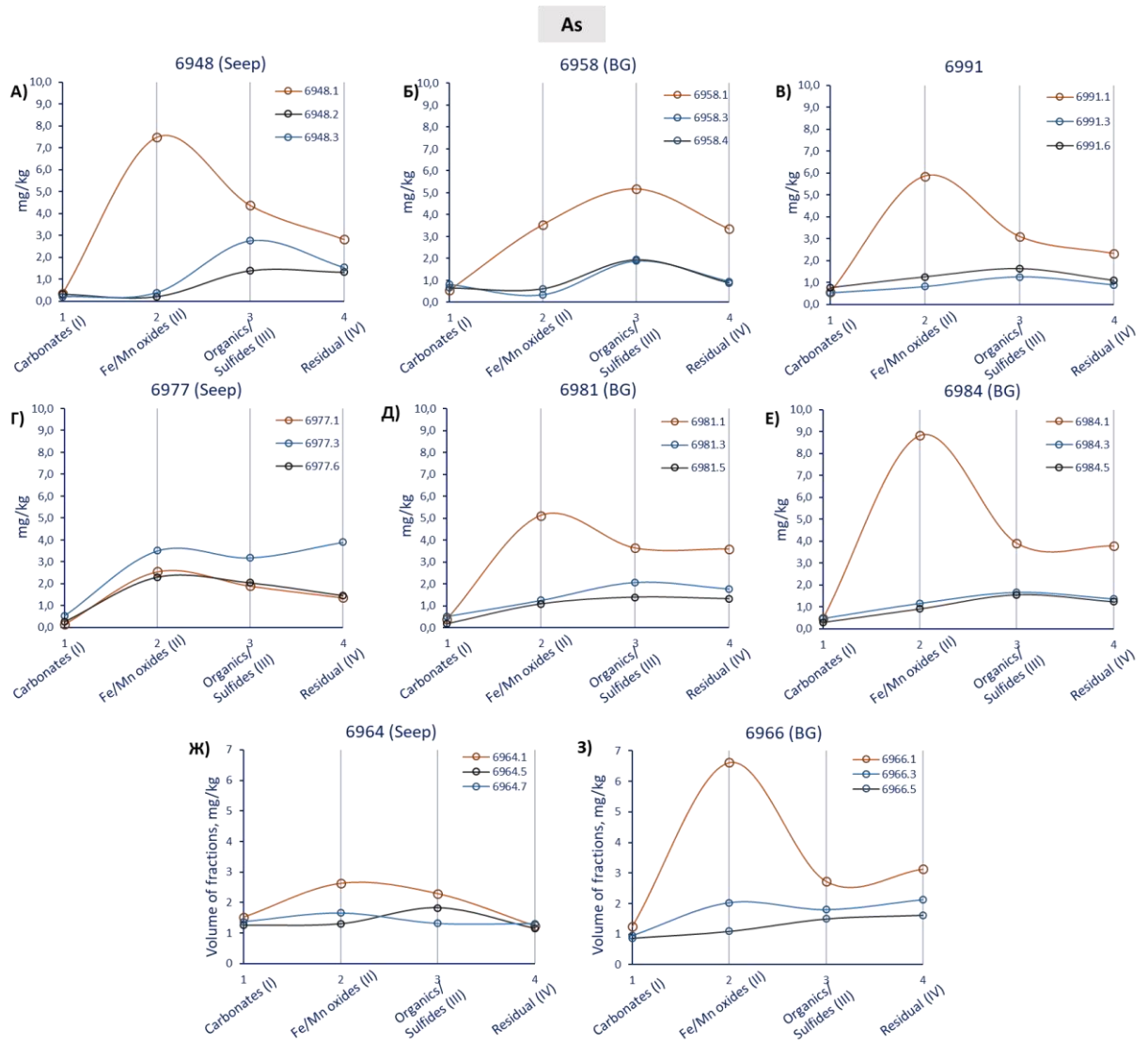


Рисунок 6.2.15 – Поведение As по горизонтам

Оранжевая линия – окисленный горизонт (0-1 см), синяя линия – промежуточный восстановленный горизонт (6-10 см), черная линия – погруженный более восстановленный горизонт (12-17,5 см). По оси X – стадии селективного выщелачивания (фракции), по оси Y – содержание экстрагированного As

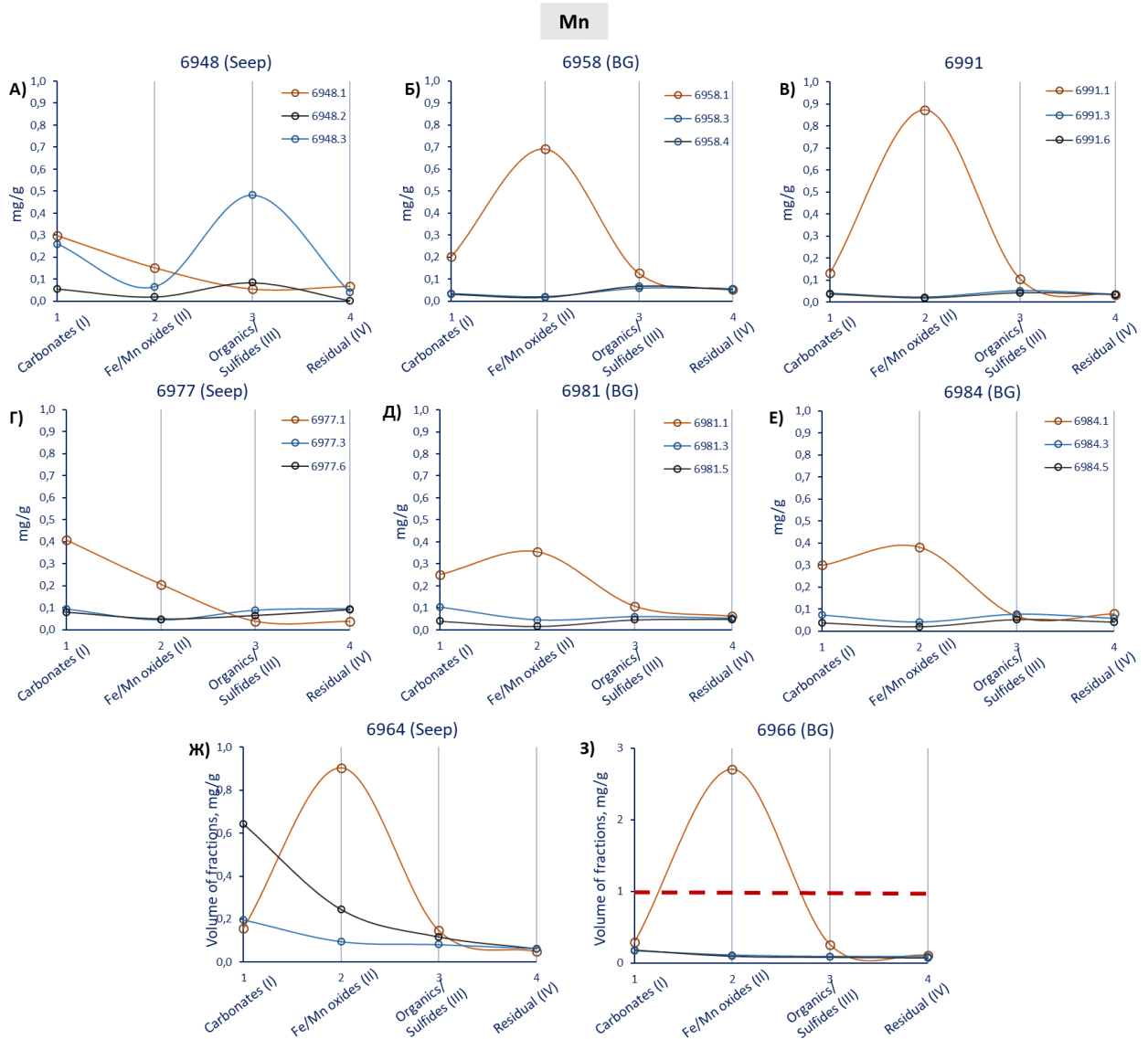


Рисунок 6.2.16 – Поведение Mn по горизонтам

Оранжевая линия – окисленный горизонт (0-1 см), синяя линия – промежуточный восстановленный горизонт (6-10 см), черная линия – погруженный более восстановленный горизонт (12-17,5 см). По оси X – стадии селективного выщелачивания (фракции), по оси Y – содержание экстрагированного Mn

**Окисляемая фракция**, связанная с ОВ и сульфидами, является преобладающей (>50%) для Mo, Cr, U, и Ni. Для Si, P, Zn, Mn, As, Co на долю III фракции приходится от 30 до 50% (Рисунок 6.2.9, 6.2.11, 6.2.12, 6.2.13).

Эмиссия метана вызывает смещение геохимической обстановки в сторону более восстановительных условий, что приводит к росту редокс-чувствительных элементов в поровых растворах в последствии способных образовывать разнообразные формы сульфидов (Fe, V, Ni, Zn, Mo, Cu и т.д.) (Matsumoto R., 1990;

Martens C.S. & Berner R.A., 1974; Pierre et al., 2017; Lein A.Y. & Ivanov M.V., 2009; Smrzka et al., 2021; Nemati et al., 2011; Kozina et al., 2021) при условии поступления ионов сероводорода в раствор. Наиболее частым источником сероводорода в морских условиях является сульфат-зависимое, а также сульфит-зависимое окисление органических соединений.

При сопоставлении сиповых станций с фоновой выявлены следующие аномалии (Рисунок 6.2.8, Таблица 6.2.3):

- Внешний шельф моря Лаптевых: Mn (+14 отн.%), Fe (+11,8 отн.%), Cu (+24,7 отн.%);
- Прибрежная зона моря Лаптевых: Mg (-17,6 отн.%), Ca (-10 отн.%), Ni (-11,2 отн.%), U (-9,7 отн.%), Cu (+12,4 отн.%);
- Средний шельф Восточно-Сибирского моря: Mg (+12 отн.%); Ca (+11,3 отн.%); Cr (+11,2 отн.%); Mo (+13,3 отн.%); Ba (+11,8 отн.%); U (+17,2 отн.%).

Наиболее существенное смещение условий седиментации в сторону аутигенного сульфидообразования зафиксировано для «метановых» осадков зоны внешнего шельфа (ст. 6948). В исследованиях минералогического состава сиповых осадков внешнего шельфа моря Лаптевых был найден фрамбоидальный пирит в карбонатном цементе, что указывало на высокую активность бактериальной сульфатредукции при анаэробном окислении метана и, в том числе, на tandemное протекание аутигенного карбоната и сульфидообразования. Более того, была выявлена высокая корреляция между содержанием пирита и As, Sb и Co, что указывало на роль сульфидов железа в накоплении некоторых редокс-чувствительных микроэлементов (Ruban et al., 2022).

Среди элементов, чья III форма характеризуется максимальными накоплениями при сопоставлении с фоновыми станциями, фигурирует Mg. Стоит отметить, что магний потенциально может быть в составе пироксенов и хлоритов, частично разрушаемых на III ступени селективного выщелачивания.

В данной работе в сиповых осадках внешнего шельфа моря Лаптевых (ст. 6948) и Восточно-Сибирского моря (ст. 6964) фиксируется незначительное



положительное приращение для Co (+8.8 отн.%), As (+5.7 отн.%) и Co (+5.7 отн.%), Ni (+5.7 отн.%), соответственно, что не исключает их примесного участия при формировании аутигенных сульфидов (Рисунок 6.2.8).

Повышение III фракции для образцов станции с активизацией метанового просачивания Восточно-Сибирского моря, вероятно, связано с формированием органо-минеральных комплексов Ва – U ввиду тесной корреляционной связи по кластерному анализу (Рисунок 6.2.7).

Графики количественного изменения III фракции для Fe и Cu (Рисунок 6.2.17 – А, В), показывают, что для данных элементов присутствует тренд на увеличение III фракции с глубиной.

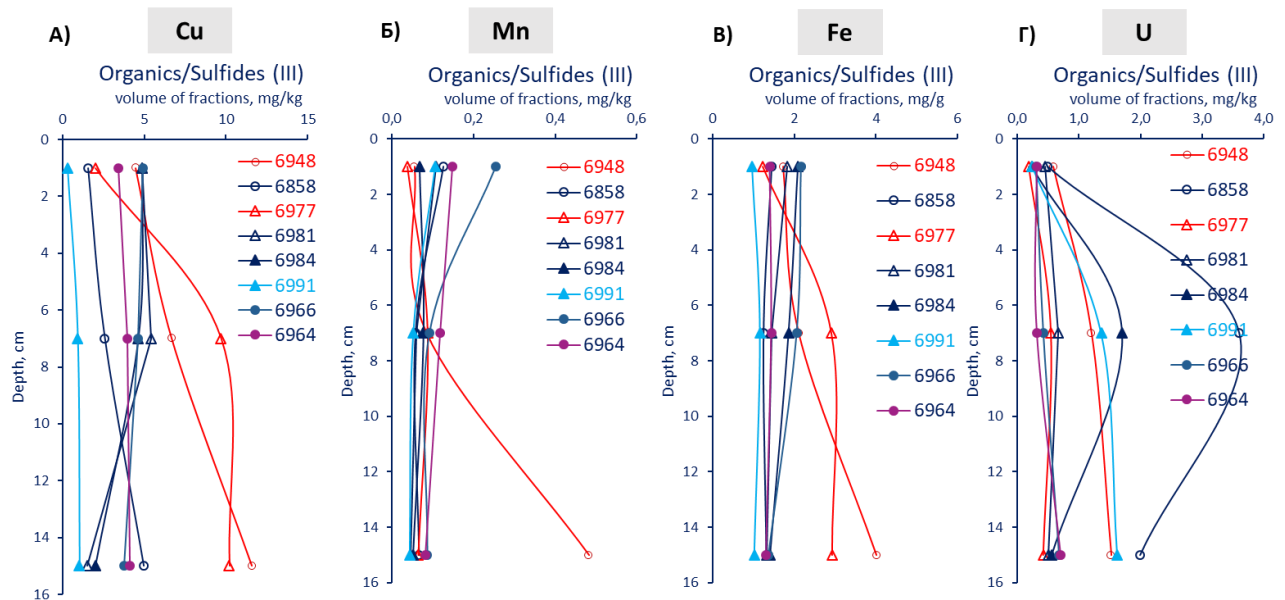


Рисунок 6.2.17 – Поведение окисляемой формы (II фракции) для Cu, Mn, Fe, U с глубиной

Красная/фиолетовая линия – «метановые» станции моря Лаптевых и Восточно-Сибирского моря, соответственно, темно-синяя линия – фоновые станции, голубая – станция под экспозиции метанового сипа. По оси X отложен объем растворенных фракций, по оси Y – глубина

Интересная тенденция была выявлена для III фракции молибдена: для сиповых осадков на количественном уровне фиксируется повышенное содержание Mo в верхнем окисленном горизонте донных осадков моря Лаптевых по сравнению с фоновыми осадками, что также может служить характерным признаком метанового просачивания (Рисунок 6.2.18).

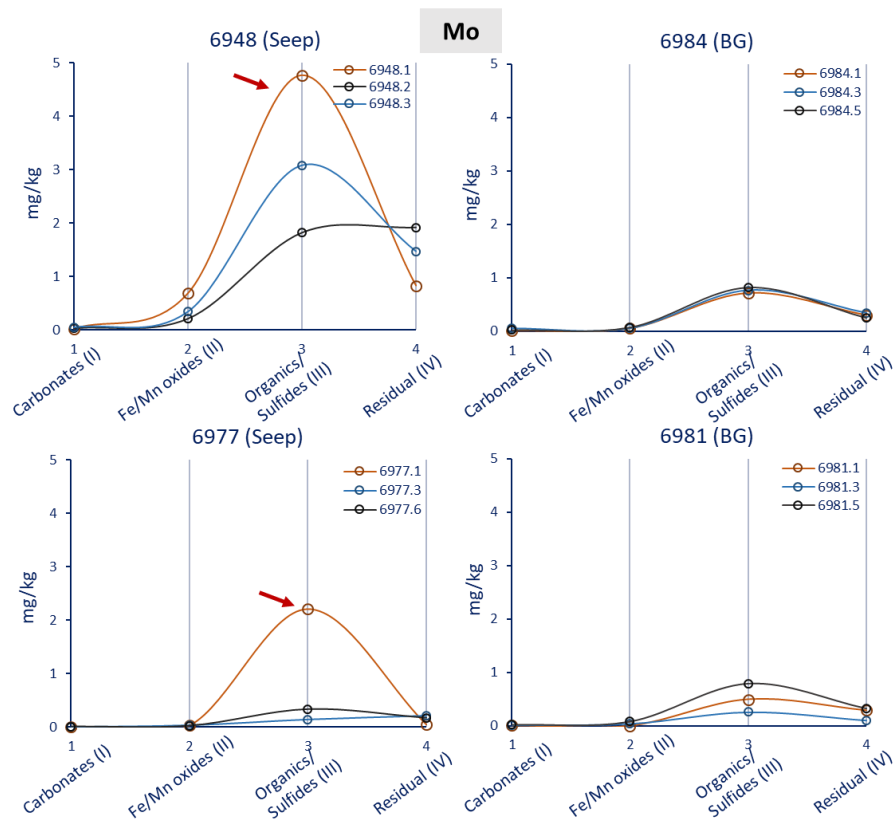


Рисунок 6.2.18 – Поведение Mo по горизонтам

Оранжевая линия – окисленный горизонт (0-1 см), синяя линия – промежуточный восстановленный горизонт (6-10 см), черная линия – погруженный более восстановленный горизонт (12-17,5 см). По оси X – стадии селективного выщелачивания (фракции), по оси Y – содержание экстрагированного Mo

**Остаточная фракция** преобладает для Cu, Fe, частично для Cr, Sn и Sb (>50%) (Рисунок 6.2.9, 6.2.11, 6.2.12, 6.2.13). В остаточную фракцию могут растворяться первичные и вторичные минералы, которые не были извлечены на предыдущих этапах и которые могут содержать микроэлементы в их кристаллической решетке (Аношин Г.Н., 2016).

В свою очередь, обломочная фракция сиповых образцов внешнего шельфа моря Лаптевых представлена кварцем, полевыми шпатами и глинистыми минералами (Ruban et al., 2021). По данным рентгеноструктурного анализа в исследовании (Ruban et al., 2024) было выявлено, что по минералогическому составу сиповые станции близ прибрежной зоны и у континентального склона на внешнем шельфе очень близки по минералогии, за исключением вариации по долям глинистых минералов. Преобладающими минеральными фазами является кварц ( $\approx 30-35\%$ ) и плагиоклаз ( $\approx 20-25\%$ ), в меньшей степени калиево-полевые

шпаты ( $\approx 10-15\%$ ), глинистые минералы ( $\approx 10-15\%$ ) и амфиболы (менее  $5\%$ ). В свою очередь глинистые минералы представлены монтмориллонитом, иллит-монтмориллонитом, иллитом, хлоритом и каолинитом (Ruban et al., 2024).

Существенное уменьшение остаточной фракции зафиксировано для силовых осадков внешнего шельфа (Рисунок 6.2.8, Таблица 6.2.3):

- Внешний шельф моря Лаптевых: Cr (-10.6 отн.%), Mn (-14.8 отн.%), Fe (-23.2 отн.%), Co (-10.2 отн.%), Cu (-23.5 отн.%), Zn (-14.1 отн.%), Sn (-41.4 отн.%), Sb (+25.2 отн.%);
- Прибрежная зона моря Лаптевых: Sn (-11.3 отн.%);
- Средний шельф Восточно-Сибирского моря: Ba (-10,2 отн.%)

На Рисунке 6.2.19 представлена динамика изменений подвижной и инертной форм для «метановых» осадков зоны внешнего шельфа и прибрежной зоны моря Лаптевых и среднего шельфа Восточно-Сибирского моря.

Под подвижной формой понимается сумма I, II и III фракций. В свою очередь, остаточная фракция (IV) считается инертной (Ure et al., 1993; Rauret et al., 1999). Оранжевая и серая штриховка отражают рост вклада подвижной и инертной составляющей для донных осадков зон эмиссии метана относительно фоновых, соответственно.

На рисунке 6.2.19 – А мы видим кардинальное расхождение в поведении химических элементов в донных осадках «метановых» станций моря Лаптевых: для зоны внешнего шельфа (ст. 6948) отмечается переход инертной составляющей в подвижную для большинства рассматриваемых элементов (Sn, Cu, Fe, Mn, Zn Cr, Ni и др, за исключением Sb, Mo, As, накопление которых было отмечено при анализе средневзвешенных концентрация в виду их инертности в аноксических условиях, создаваемых эмиссией метана (Таблица 6.2.1).

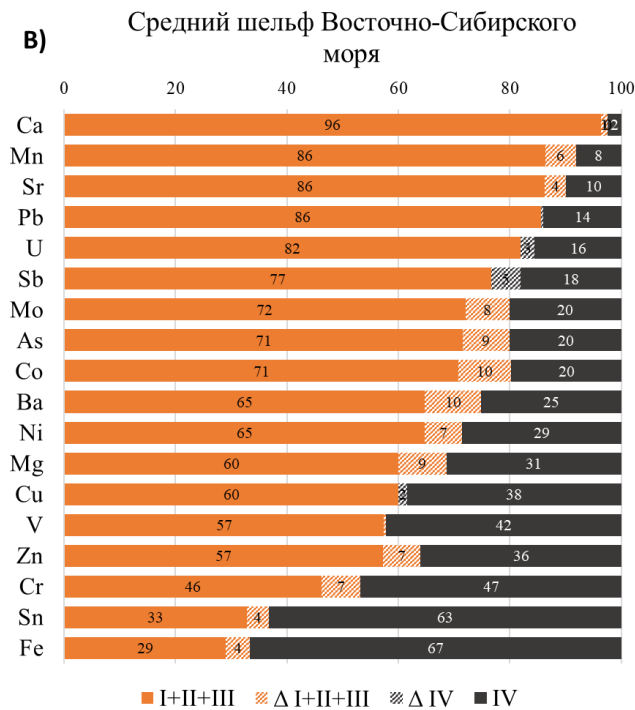
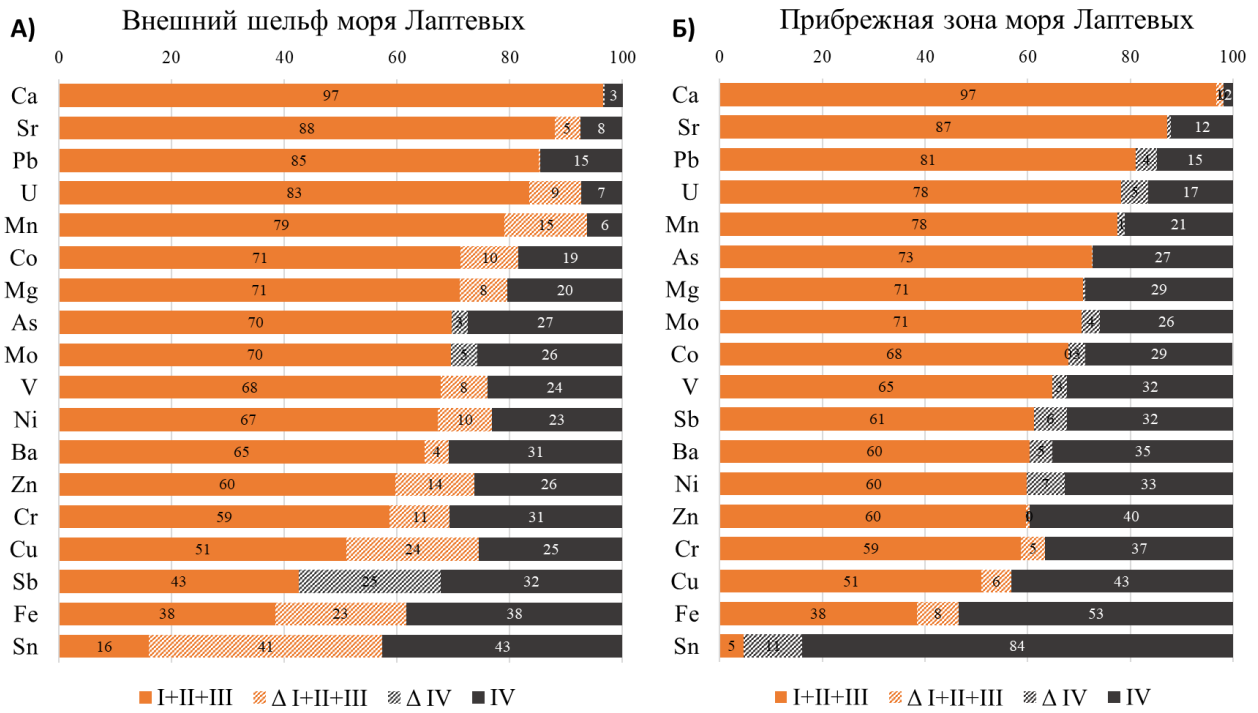


Рисунок 6.2.19 – Динамика изменения подвижной и инертной форм нахождения химических элементов, вызванная эмиссией метана

I+II+III – подвижная фракция;  $\Delta I+II+III = (I+II+III)_{\text{сип}} - (I+II+III)_{\text{фон}}$  – положительное приращение подвижной фракции; IV – инертная (остаточная) фракция;  $\Delta IV = IV_{\text{сип}} - IV_{\text{фон}}$  – положительное приращение инертной фракции

При анализе «метановых» донных осадков прибрежной зоны (ст. 6977) моря Лаптевых обнаружен преимущественный рост инертной фракции (Рисунок 6.2.19 – Б). Предположительно, для осадков прибрежной зоны характерно перераспределение подвижных фракций между собой, что можно предположить при анализе амплитуд смещения долей форм нахождения (Рисунок 6.2.8), а для внешнего шельфа – переход инертной фракции в подвижные.

Для Co, Ba, As, Mo и Mg «метановой» станции Восточно-Сибирского моря характерны максимальная величина трансформации инертной составляющей в подвижные формы. Незначительный рост инертной составляющей наблюдается для Sb, U, Cu (Рисунок 6.2.19 – В).

Данное различие позволяет подтвердить гипотезу о различии во взаимодействии компонентов системы «поровая вода – донный осадок – ОВ» в ответ на разгрузку метан-содержащих флюидов на донные осадки различных физико-географических условий. Как отмечалось выше, данный факт может быть объяснен двумя факторами: 1) различным генезисом разгружающегося флюида: преимущественно биогенным в прибрежной зоне (Sapart et al., 2017) и преимущественно термогенным – в зоне внешнего шельфа (Steinbach et al., 2021); 2) также можно предположить о зависимости величины растворенного метана на амплитуду перераспределения фракций. Так содержание растворенного метана в осадках зоны внешнего шельфа моря Лаптевых (44,1 мкмоль/л  $\text{CH}_4$ ) в среднем в 416 раз превышает содержание метана в «метановых» осадках прибрежной зоны (0,11 мкмоль/л  $\text{CH}_4$ ). В свою очередь, концентрации метана в рассматриваемой «метановой» станции Восточно-Сибирского моря с пузырьковым типом переноса составляют в среднем 2,9 мкмоль/л  $\text{CH}_4$ .

Значимые изменения ( $\pm 10$  отн.%) фракций, выявленные при анализе влияния просачивания метана для изученных зон представлены в таблице 6.2.4. Данные значения соответствуют арифметической разнице (дельте) между долей соответствующей формы нахождения химического элемента в донном осадке «метановой» и фоновой станции.

Таблица 6.2.4 – Изменения долей (вклада) каждой из формы нахождения химических элементов, вызванные эмиссией метана

Форма нахождения	+/-	Море Лаптевых		Восточно-Сибирское море
		Внешний шельф (44,1 нМ СН <sub>4</sub> )	Прибрежная зона (0,11 нМ СН <sub>4</sub> )	Внешний шельф (2,9 нМ СН <sub>4</sub> ), пузырьковый тип переноса СН <sub>4</sub>
I – Обменная, кислоторастворимая/ Extractable, acid- soluble	+	Sr (+15.7 отн.%), Mg (+11.9 отн.%), Mn (+11.6 отн.%)	Mg (+17.5 отн.%), Ca (+11.3 отн.%), Mn (+11.3 отн.%)	Mn (+10.7 отн.%)
	-	Sb (-21.4 отн.%)	Sb (-11.5 отн.%)	-
II – Восстанавливаемая/ Reducible	+	Fe (+10 отн.%), Sn (+44.9 отн.%)	As (+10.6 отн.%)	-
	-	Mn (-10.9 отн.%)	Sn (-11.6 отн.%)	Ca (-10.3 отн.%), U (-19 отн.%)
III – Окисляемая/ Oxidizable	+	Mn (+14 отн.%), Fe (+11.8 отн.%), Cu (+24.7 отн.%)	Cu (+12.4 отн.%)	Mn (+12 отн.%), Ca (+11.3 отн.%), Cr (+11.2 отн.%), Mo (+13.3 отн.%), Ba (+11.8 отн.%), U (+17.2 отн.%)
	-	-	Mg (-17.6 отн.%), Ca (-10 отн.%), Ni (-11.2 отн.%), U (-9.7 отн.%)	-
IV – Остаточная/ Residual	+	Sb (+25.2 rel.%)	-	-
	-	Sn (-41.4 отн.%), Fe (-23.2 отн.%), Cu (-23.5 отн.%), Mn (-14.8 отн.%), Cr (- 10.6 отн.%), Zn (-14.1 отн.%), Co (-10.2 отн.%)	Sn (-11.3 отн.%)	Ba (-10.2 отн.%)

Таким образом, в ходе работ по селективному выщелачиванию по методике BCR было апробировано, что обменная и окисляемая фракция информативны как маркеры процессов аутигенного карбонато- и сульфидообразования, соответственно, на участках сиповой активизации.

По рассчитанным средневзвешенным концентрациям наблюдается обогащение «метановых» донных осадков моря Лаптевых Mg, Ca, Sr, Mo и As. Для донных осадков Восточно-Сибирского моря отмечается преимущественное обеднение «метановых» станций для почти всего рассматриваемого спектра, что подтверждает гипотезу о сравнительно малоинвазионном пузырьковом типе эмиссии метана.

Помимо этого, была выявлена различная реакция донных осадков «метановых» станций на разгрузку метан-содержащих флюидов, зависящая, предположительно, как от типа переноса метана (пузырьковая или растворенная форма) и интенсивности разгрузки, так и от разного источника разгружающегося

флюида: преимущественно биогенным в прибрежной зоне и преимущественно термогенным в зоне внешнего шельфа моря Лаптевых.

Наиболее отчетливое тандемное аутигенное минералообразование отмечается для станции разгрузки метан-содержащих флюидов внешнего шельфа моря Лаптевых с максимальной интенсивностью потока метана (44,1 мкмоль/л  $\text{CH}_4$ ). В целом для всех изученных станций косвенно фиксируется аутигенное карбонатообразование в интервале 4 – 16 см по увеличению карбонатной фракции для Mg (до +17,5 отн. %), Sr (до +15,7 отн. %), Ca (до +11,3 отн. %) и Mn (до +11,9 отн. %) с примесным участием Co, Ni, Zn, U, As (до +9,5 отн. %).

Аутигенное сульфидообразование наиболее проявлено на «метановой» станции внешнего шельфа моря Лаптевых и фиксируется по увеличению окисляемой фракции для Mn (+14 отн. %), Fe (+11,8 отн. %) и Cu (+24,7 отн. %) с вероятно примесным включением редокс-чувствительных элементов таких как Co, Ni, Zn, As, V (до +9,5 отн. %). Рост окисляемой фракции для Ba (+11,8 отн. %) и U (+17,2 отн. %) на «метановой» станции Восточно-Сибирского моря может быть обусловлен образованием органо-минеральных комплексов, о чем свидетельствует микроассоциация  $\{S_2 - S_1 - Ba - U - Cu\}$ , выявленная по данным кластерного анализа.

Для горизонта 6 – 8 см «метановых» осадков Восточно-Сибирского моря фиксируется аномально высокое содержание Mn в обменной форме, что может быть маркером пузырькового типа переноса метана. Для «метановых» станций моря Лаптевых с растворенным способом эмиссии наблюдается истощение обменной фракции Sb и повышение содержаний окисляемой фракции Mo в поверхностном горизонте, что может быть диагностическими признаками данного типа миграции. Рост восстанавливаемой формы и общего содержания As на горизонте 6 – 8 см донных осадков «метановой» станции прибрежной зоны моря Лаптевых может быть характерным признаком разгрузки метан-содержащего флюида биогенного плейстоценового генезиса.

Полученные результаты после минералогической апробации могут стать основой для выявления наиболее эффективных химических индикаторов разгрузки глубинного флюида на шельфе МВА.



## 7 ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ПОРОВЫХ ВОД

Химический состав поровых (иловых) вод, преимущественно заключенных в поровом пространстве донных осадков, отражает особенности взаимодействия между твердой и водной фазой осадка, а также чутко реагируют на изменения диагенетического процесса. Взаимодействие поровой воды с осадком определяет потоки и преобразование вещества в системе «вода – осадок», а в совокупности – диагенез и формирование осадочных пород (Ульянцев и др., 2021).

По данным альтернативных исследований, разгрузка глубинных вод и углеводородных флюидов трансформирует макро- и микрокомпонентный состав поровых вод (Петров и Яковлев, 2023). Таким образом, разгрузка метан-содержащих флюидов должна сказаться на балансе системы «осадок – поровая вода» и отразиться на вещественном составе ее компонентов (Guseva et al., 2020).

Данные по средним концентрациям основных ионов и микроэлементов в изученных образцах поровых вод представлены в таблице 7.1 и 7.2.

Таблица 7.1 – Содержание основных ионов в поровой воде, г/л

Станция	pH, ед. pH	Eh, мВ	M <sup>гр</sup>	Alk, ммоль/л	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Cl <sup>-</sup>	Na <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>
<b>Море Лаптевых</b>										
6948	7,29 – 8,37	-265 – +28	31,8 – 37,3	5,8 – 12,6	1,76 – 2,33	17,6 – 19,6	9,11 – 9,88	1,37 – 1,55	0,37 – 0,44	0,2 – 0,32
Сип	7,87	-144	34,2	8,6	2,04	18,5	9,5	1,46	0,4	0,26
6958	7,17 – 7,53	н.д.	37,5 – 39,3	5,2 – 6	2,54 – 2,77	22,1 – 22,9	10,07 – 11,48	1,46 – 1,52	0,41 – 0,46	0,33 – 0,35
Фон	7,36		38,6	5,6	2,66	22,6	11,07	1,49	0,44	0,34
6977	7,03 – 7,61	-165 – +22	22,0 – 28,0	н.д.	1,44 – 1,72	11,4 – 14,5	7,53 – 10,49	0,86 – 1	0,26 – 0,33	0,24 – 0,26
Сип	7,33	-76	25,2		1,58	13,1	9,02	0,91	0,29	0,25
6981	7,07 – 7,26	-173 – +13	26,8 – 34,1	6,63 – 7,88	1,93 – 2,37	14,6 – 18,7	8,98 – 11,14	0,98 – 1,26	0,31 – 0,42	0,27 – 0,34
Фон	7,17	-79	31,5	7,44	2,21	17,0	10,43	1,14	0,37	0,32
6984	6,74 – 7,61	-185 – -70	32,8 – 35,6	6,38 – 8,25	2,23 – 2,39	17,9 – 19,0	9,73 – 13,53	1,07 – 1,14	0,34 – 0,39	0,27 – 0,28
Фон	7,3	-131	34,2	7,45	2,31	18,4	11,75	1,1	0,37	0,28
6991	6,73 – 7,89	-203 – +25	35,9 – 40,4	6,88 – 10,38	2,52 – 2,72	20,9 – 21,8	9,94 – 14,2	1,09 – 1,18	0,41 – 0,48	0,3 – 0,33
Фон	7,37	-123	37,3	8,63	2,6	21,4	11,37	1,14	0,43	0,31
Сред.	<b>7,42</b>	<b>-119</b>	<b>33,6</b>	<b>7,58</b>	<b>2,25</b>	<b>18,5</b>	<b>10,62</b>	<b>1,22</b>	<b>0,38</b>	<b>0,29</b>
Сип сред.	7,61	-126,7	30,5	8,64	1,75	15,1	9,2	1,23	0,33	0,25
Фон сред.	7,3	-113,9	35,5	7,58	2,45	19,9	11,21	1,21	0,41	0,31
<b>Восточно-Сибирское море</b>										
6964	6,79 – 7,75	-205 – +11	31,0 – 33,8	7,88 – 13	2,09 – 2,33	17,4 – 19,0	8,95 – 10,99	1,05 – 1,19	0,35 – 0,38	0,3 – 0,32
Сип	7,17	-93	32,3	10,38	2,22	18,3	10,03	1,11	0,37	0,31
6966	6,84 – 7,49	-158 – +14	32,1 – 35,2	9,88 – 11,25	2,14 – 2,48	18,3 – 20,2	9,46 – 10,59	1,06 – 1,23	0,34 – 0,48	0,32 – 0,34
Фон	7,21	-62	33,2	10,53	2,28	18,9	10,1	1,15	0,41	0,33
Сред.	<b>7,18</b>	<b>-81,3</b>	<b>32,6</b>	<b>10,44</b>	<b>2,24</b>	<b>18,5</b>	<b>10,06</b>	<b>1,12</b>	<b>0,38</b>	<b>0,32</b>

\*М – минерализация; н.д. – нет данных; (мин–макс/среднее)

Величины pH и Eh поровых вод на фоновых станциях варьируется от 6,73 до 7,89 и от +25 до -203 мВ, соответственно. В поровых водах в зонах разгрузки флюида величина pH составляет от 6,79 до 8,37; Eh – от +28 до -265 мВ. С увеличением глубины геохимическая среда становится более щелочной и

восстановительной, что свидетельствует о диагенетической ненарушенности осадка. Наиболее щелочная и восстановительная среда наблюдаются на погруженном горизонте станции с эмиссией метана на внешнем шельфе моря Лаптевых (ст. 6948). Величина общей минерализации изменяется 20,2 до 40,4 г/л, минимальные значения приурочены к прибрежной зоне с влиянием речных вод (ст. 6977).

Концентрации  $\text{Cl}^-$  и  $\text{Na}^+$  в поровых водах колеблются в пределах 11,44 – 22,85 г/л и 7,53 – 14,2 г/л, соответственно. Более существенные колебания концентраций наблюдаются для  $\text{Mg}^{2+}$  в пределах 0,86 – 1,55 г/л, для  $\text{Ca}^{2+}$  концентрации принимают значения от 0,2 – 3,5 г/л. Концентрации  $\text{SO}_4^{2-}$  и щелочности колеблются от 1,44 до 2,77 г/л и от 5,2 до 13 ммоль/л, соответственно.

При сопоставлении концентрации основных ионов в поровых водах в сиповых и фоновых станциях для большинства ионов значимых различий не отмечается. Исключением является кальций, концентрация которого в поровых водах на шельфе моря Лаптевых в сиповых станциях ниже, чем в фоновых. В поровых водах Восточно-Сибирского моря величина щелочности выше в сравнении с поровыми водами моря Лаптевых.

В целом, ионный состав поровых вод существенно не отличается от состава морских вод и характеризуется преобладанием ионов  $\text{Cl}^-$  и  $\text{Na}^+$ . Для зон разгрузки метан-содержащих флюидов не выявлено также значимых изменений в соотношении основных ионов в поровых водах ( $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ) (Таблица 7.1, Рисунок 7.1), что говорит о том, что эмиссия метана не приводит к изменению химического типа поровых вод.

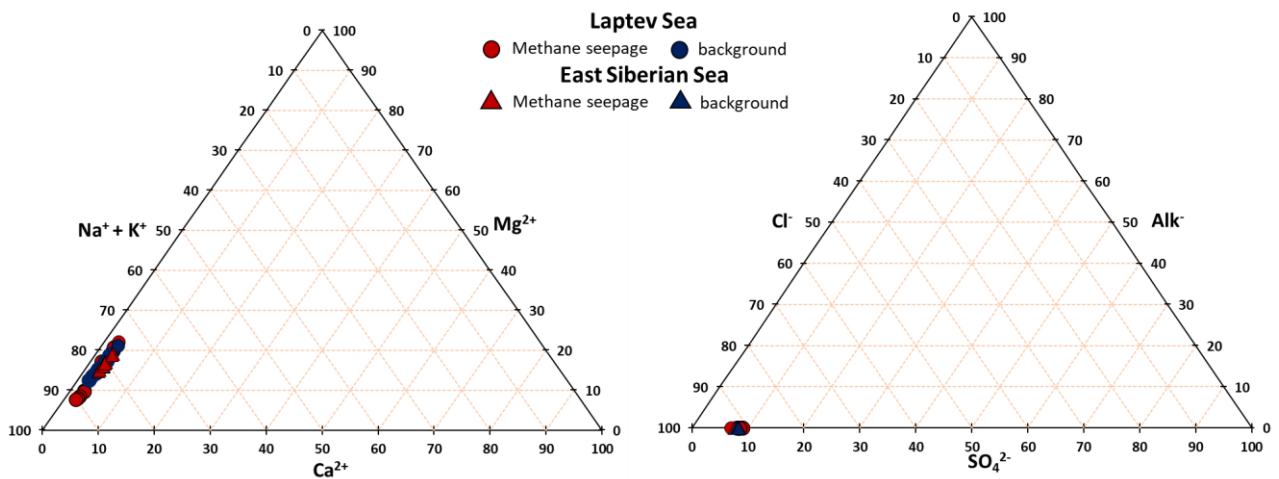


Рисунок 7.1 – Макрокомпонентный состав поровых вод донных осадков изученных станций моря Лаптевых и Восточно-Сибирского моря

На всех «метановых» станциях в поровых водах выявлен различный отклик на разгрузку метана, предположительно, обусловленный как величиной измеренного метана, так и разновидностью переноса газа (диффузионный, пузырьковый).

Для станции внешнего шельфа моря Лаптевых с наивысшими концентрациями метана (содержание CH<sub>4</sub> – 44,1 мкмоль/л) и диффузионным переносом зафиксированы существенные отличия химического состава поровых вод в сравнении с фоновыми станциями как в аспекте обогащения, так и удаления элементов (Рисунок 7.2). Существенное обогащение ( $C_{\text{сип}}/C_{\text{фон}} > 2$ ) фиксируется для: Sn<sub>4,0</sub> – Zn<sub>3,5</sub> – Mg<sub>3,1</sub> – Cr<sub>3,0</sub> – P<sub>2,4</sub> – U<sub>2,3</sub> – Hg<sub>2,1</sub> – Ag<sub>2,0</sub>. Коэффициент концентрации от 1,5 до 2 наблюдается для следующего ряда химических элементов : Eu<sub>1,9</sub> – W<sub>1,8</sub> – Y<sub>1,7</sub> – В<sub>1,6</sub> – In<sub>1,5</sub> – Sb<sub>1,5</sub> – Pb<sub>1,5</sub>. Обеднение поровых вод «метановой» станции фиксируется для широкого спектра элементов ( $C_{\text{сип}}/C_{\text{фон}} < 0,5$ ): I, Nb, Ir, Ni, Gd, Au, Mn, Sm, Bi, Zn, Co, Fe, Er. Для таких переходных металлов как Mn, Zn, Co, Fe и редкоземельных элементов (Nb, Ir, Gd, Sm, Er) характерны наименьшие коэффициенты концентрации, что говорит об их чувствительности в ответ на разгрузку метан-содержащих флюидов. Удаление химических элементов из поровых вод может говорить, как об их сорбции твердой фазой, так и об их миграции из областей разгрузки метан-содержащих флюидов.

В работе (Guseva et al., 2021) было также отмечено, что в активных зонах метановыделения в поровых водах понижены концентрации Co, Fe, Mn, U, Mo, Cu, поскольку поведение этих элементов определяется биогеохимическими процессами, происходящими в поровых водах в местах выхода метана (сульфатредукция, анаэробное окисление метана, вторичное осаждение карбонатов и сульфидов). Более того, в ходе данного исследования также подтвердилось повышенное содержание В, U с одновременно дефицитным содержанием I, Mn в активных зонах разгрузки метана на внешнем шельфе моря Лаптевых, как и было ранее обозначено в работе Guseva et al., 2021.

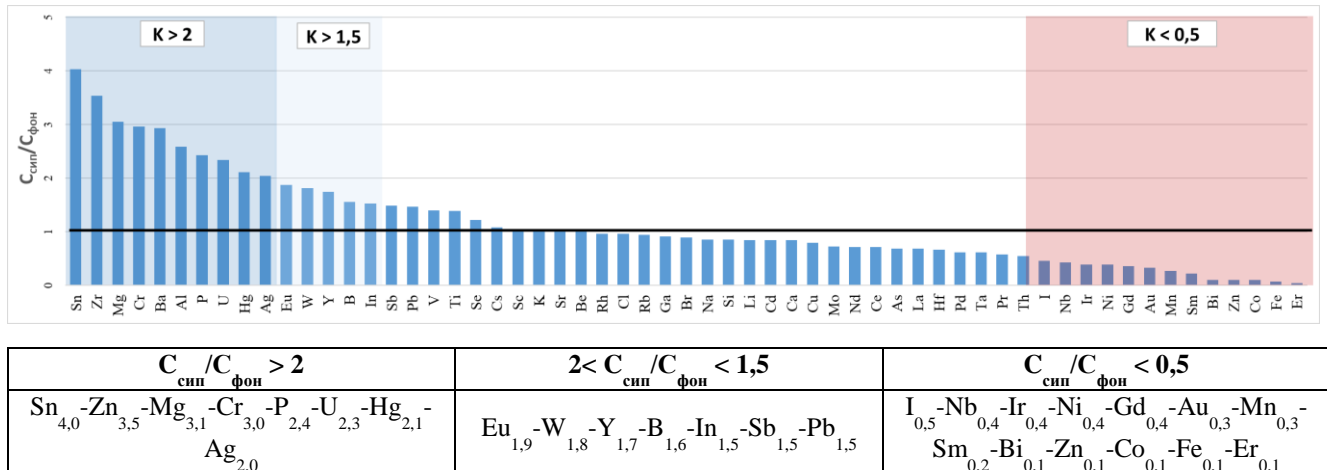


Рисунок 7.2 – Соотношение концентраций химических элементов в поровых водах внешнего шельфа моря Лаптевых на «метановой» и фоновой станциях

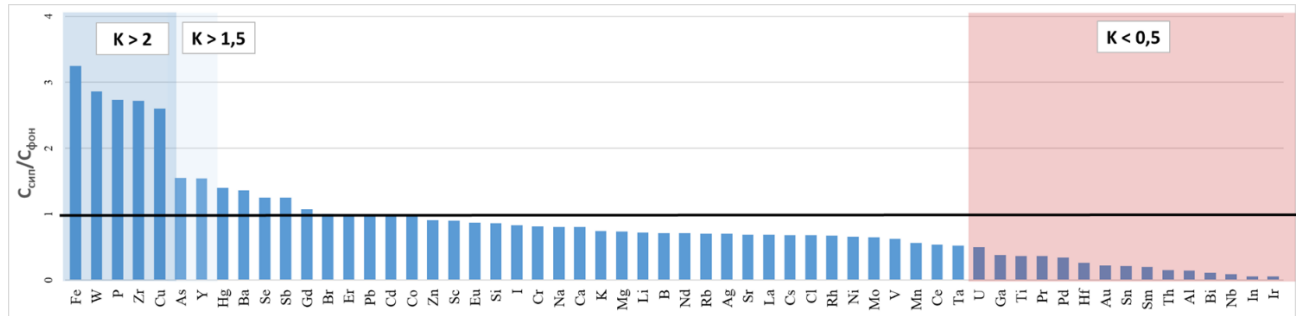
Для станции прибрежной зоны (содержание  $CH_4$  – 0,11 мкмоль/л) со значительно меньшей интенсивностью эмиссии наблюдается преимущественное удаление химических элементов из поровых вод: U, Ga, Ti, Pr, Pd, Hf, Au, Sn, Sm, Th, Al, Bi, Nb (Рисунок 7.3). Обогащение фиксируется для более короткого перечня элементов: Fe, W, P, Zr, Cu, As, Y. Данная картина противоположна тенденциям для станции с активным просачиванием метана на внешнем шельфе, за исключением яркого обогащения фосфором.

Так, изучение геохимических особенностей накопления фосфора в донных осадках Онежского озера показало, что основным механизмом удержания фосфора в донных осадках являются сорбционные процессы на гидроксидах железа в

области редокс-барьера (Hartikainen, 1979; Bostrom et al., 1982; Cornwell, 1985; Белкина Н.А., 2015). Фосфор поступает на дно в составе коллоидных гидрооксосоединений железа и терригенных минеральных частиц. Растворенный в воде неорганический фосфор вовлекается в трофические цепи в результате его потребления водорослями и бактериями. В результате биологической утилизации ОВ различными бентическими сообществами, которая сопровождается физическими и химическими процессами, подвижные формы фосфора поступают обратно в воду (Hutchinson et al., 1957; Bengtsson, 1975; Игнатьева, 2002; Williams & Mayer, 1972).

По данным селективного выщелачивания, проводимого в рамках данной работы (глава 6), фосфор преимущественно находится в окисляемой форме, связанной с ОВ и сульфидами (от 45 до 60 %) (Рисунок 6.1.1). Причем доля III фракции фосфора растет при удалении от береговой зоны к зоне внешнего шельфа. На долю восстанавливаемой фракции, связанной с оксидами/гидроксидами Fe/Mn, приходится от 17 до 35 %. Причем только для Восточно-Сибирского моря характерно наличие фосфора в обменной форме (от 8,3 до 12,5 %). Существенных отличий в соотношении форм нахождения элементов, вызванных эмиссией метан-содержащих флюидов для фосфора выявлено не было, за исключением незначительного роста восстанавливаемой фракции (+11 отн.%) в донных осадках «метановой» станции моря Лаптевых (ст. 6977), что может быть обусловлено выносом оксидов/гидроксидов Fe/Mn с продуктами речного стока. По данным кластерного анализа средневзвешенных концентраций элементов фосфор имеет тесную геохимическую связь как с Mn, так и с Fe, причем для разных географических зон доминирует связь либо с железом (донные осадки мест разгрузки метан-содержащих флюидов моря Лаптевых), либо с марганцем (фоновые донные осадки моря Лаптевых, «метановая» станция Восточно-Сибирского моря) (Рисунок 6.4, 6.5). Данные кластерного анализа средневзвешенных концентраций химических элементов, полученных в ходе селективного выщелачивания, частично согласуются с данными факторного и кластерного анализа поровых вод.

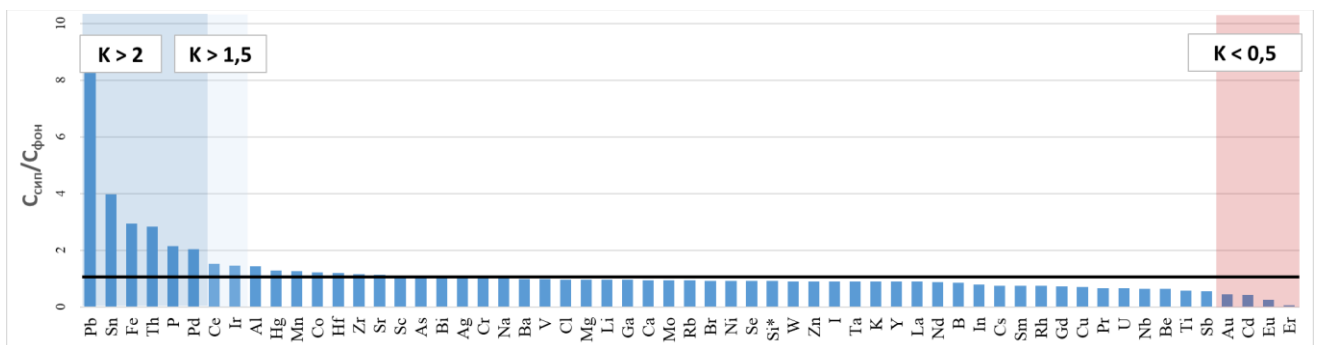
Повышенное содержание таких элементов как As, Cu, Fe может быть обусловлено влиянием продуктов речного стока (Patra et al., 2012; Мирошников и др., 2020; Moiseeva et al., 2024).



$C_{сипп}/C_{фон} > 2$	$2 < C_{сипп}/C_{фон} < 1,5$	$C_{сипп}/C_{фон} < 0,5$
Fe <sub>3,2</sub> -W <sub>2,9</sub> -P <sub>2,7</sub> -Zr <sub>2,7</sub> -Cu <sub>2,6</sub>	As <sub>1,6</sub> -Y <sub>1,5</sub>	U <sub>0,5</sub> -Ga <sub>0,4</sub> -Ti <sub>0,4</sub> -Pr <sub>0,4</sub> -Pd <sub>0,3</sub> -Hf <sub>0,3</sub> -Au <sub>0,2</sub> -Sn <sub>0,2</sub> -Sm <sub>0,2</sub> -Th <sub>0,2</sub> -Al <sub>0,1</sub> -Bi <sub>0,1</sub> -Nb <sub>0,1</sub> -In <sub>0,1</sub> -Ir <sub>0,1</sub>

Рисунок 7.3 – Соотношение концентраций химических элементов в поровых водах прибрежной зоны моря Лаптевых на «метановой» и фоновой станциях

Для сиповой станции Восточно-Сибирского моря (содержание CH<sub>4</sub> – 2,9 мкмоль/л) с, предположительно, пузырьковым переносом метана, отличия по химическому составу фоновой и сиповой станции минимальны, что подтверждает гипотезу о незначительном воздействии данного типа переноса на геохимическую обстановку осадконакопления (Рисунок 7.4). Обогащение характерно для Pb<sub>9,1</sub> – Sn<sub>4,0</sub> – Fe<sub>2,9</sub> – Th<sub>2,8</sub> – P<sub>2,1</sub> – Pd<sub>2,0</sub> – Ce<sub>1,5</sub>. В поровых водах станции с эмиссией метана отмечается удаление Au<sub>0,4</sub> – Cd<sub>0,4</sub> – Eu<sub>0,3</sub> – Er<sub>0,3</sub>.



$C_{сипп}/C_{фон} > 2$	$2 < C_{сипп}/C_{фон} < 1,5$	$C_{сипп}/C_{фон} < 0,5$
Pb <sub>9,1</sub> -Sn <sub>4,0</sub> -Fe <sub>2,9</sub> -Th <sub>2,8</sub> -P <sub>2,1</sub> -Pd <sub>2,0</sub>	Ce <sub>1,5</sub> -Ir <sub>1,5</sub>	Au <sub>0,4</sub> -Cd <sub>0,4</sub> -Eu <sub>0,3</sub> -Er <sub>0,3</sub>

Рисунок 7.4 – Соотношение концентраций химических элементов в поровых водах среднего шельфа Восточно-Сибирского моря на «метановой» и фоновой станциях

Таблица 7.2 – Содержание химических элементов в поровых водах

Элемент	Море Лаптевых						Восточно-Сибирское море	
	Внешний шельф		Прибрежная зона	Средний шельф	Внешний шельф		Средний шельф	
	Сип	Фон	Сип	Фон	Фон	Экспозиция сипа	Сип	Фон
	6948	6958	6977	6981	6984	6991	6964	6966
МГ/Л								
Li	0,14 – 0,16 0,15	0,17 – 0,19 0,18	0,11 – 0,15 0,13	0,14 – 0,19 0,17	0,18 – 0,19 0,18	0,15 – 0,22 0,17	0,13 – 0,17 0,15	0,15 – 0,17 0,15
Be	н.д.	н.д.	0 – 0,00027 0,00011	н.д.	н.д.	н.д.	0 – 0,0003 0,00008	0 – 0,00059 0,00012
B	5,41 – 10,04 7,2	3,88 – 4,86 4,37	2,65 – 4,42 3,29	3,59 – 4,95 4,44	4,41 – 5,29 4,92	2,33 – 2,84 2,58	3,09 – 4,74 3,89	4,28 – 4,82 4,59
Al	0,36 – 0,45 0,41	0,01 – 1,41 0,48	0,02 – 0,05 0,02	0,01 – 0,02 0,02	0,01 – 0,02 0,01	0,01 – 4,67 0,79	0,23 – 0,49 0,33	0,02 – 0,3 0,23
Si	5,36 – 9,42 7,35	7,03 – 8,57 8,17	4,34 – 11,55 7,46	4,26 – 13,3 9,09	4,45 – 11,03 8,64	2,92 – 18,09 6,9	7,2 – 16,36 11,69	7,06 – 16,78 12,88
P	1,73 – 2,16 2,01	0,25 – 0,8 0,58	0,29 – 4,57 2,26	0,29 – 1,87 0,96	0,21 – 1,97 0,92	0,24 – 0,89 0,65	0,25 – 3,05 1,3	0,26 – 1,33 0,61
Sc	0,0004 – 0,0012 0,0009	0,0009 – 0,0019 0,0014	0,0001 – 0,001 0,0008	0,0001 – 0,0008 0,0005	0,0004 – 0,0013 0,0007	0 – 0,0029 0,0009	0,0001 – 0,0015 0,0011	0,0006 – 0,0015 0,001
Ti	0,0054 – 0,0325 0,0149	0,0027 – 0,0689 0,0249	0,0003 – 0,0069 0,004	0,0031 – 0,0094 0,0059	0,0022 – 0,0058 0,0033	0,0006 – 0,4637 0,0803	0,001 – 0,0089 0,0047	0,002 – 0,0245 0,0082
V	0,0294 – 0,0483 0,0359	0,0271 – 0,0416 0,0326	0,0112 – 0,0216 0,016	0,0151 – 0,0284 0,0223	0,0179 – 0,0272 0,0228	0,0099 – 0,05 0,0194	0,0186 – 0,0294 0,0258	0,0191 – 0,0336 0,0265
Cr	0,0033 – 0,008 0,0049	0,0019 – 0,0033 0,0024	0,0006 – 0,0026 0,0014	0,0009 – 0,0018 0,0013	0,0007 – 0,0022 0,0013	0 – 0,0115 0,0025	0,0013 – 0,0025 0,0017	0,0007 – 0,0023 0,0016
Mn	0,56 – 2,21 1,11	1,21 – 2,76 2,04	1,68 – 2,8 2,27	1,68 – 3,39 2,77	2,44 – 9,1 6,62	0,01 – 3,1 2,21	3,6 – 25,21 20,28	1,78 – 23 16
Fe	0,21 – 0,39 0,29	2,12 – 6,54 4,7	0,19 – 17,37 12,84	0,27 – 9,26 4,42	0,22 – 6,27 2,98	0,22 – 8,75 3,21	0,21 – 11,4 4,75	0,28 – 3,05 1,62
Co	0,0002 – 0,0003 0,0002	0,0026 – 0,0049 0,0039	0,0005 – 0,0039 0,0022	0,0008 – 0,002 0,0014	0,0002 – 0,0044 0,0016	0,0002 – 0,0059 0,0018	0,0004 – 0,0102 0,0042	0,0002 – 0,0062 0,0034
Ni	0,16 – 0,21 0,18	0,48 – 0,78 0,65	0,18 – 0,38 0,31	0,17 – 0,46 0,3	0,32 – 0,57 0,45	0,27 – 1,18 0,83	0,26 – 0,72 0,54	0,42 – 0,72 0,58
Cu	0,0006 – 0,0015 0,0011	0,0002 – 0,0022 0,001	0,0013 – 0,0054 0,0038	0,0009 – 0,0029 0,0019	0,0009 – 0,0023 0,0014	0,0001 – 0,01 0,002	0,0014 – 0,0036 0,0023	0,001 – 0,0068 0,0033
Zn	0,0014 – 0,0016 0,0015	0,0002 – 0,0843 0,0218	0,0045 – 0,0226 0,0133	0,0042 – 0,0222 0,0154	0,0023 – 0,0171 0,0081	0,0363 – 0,169 0,0933	0,0024 – 0,014 0,0088	0,006 – 0,0165 0,0098
Ga	0,0001 – 0,0005 0,0003	0,0001 – 0,0009 0,0004	0 – 0,0003 0,0001	0,0001 – 0,0003 0,0002	0,0001 – 0,0005 0,0003	0 – 0,0029 0,0005	0,0004 – 0,0013 0,001	0,0003 – 0,0014 0,001
Ge	н.д.	н.д.	н.д.	н.д.	н.д.	н.д.	н.д.	н.д.
As	0,02 – 0,03 0,02	0,02 – 0,05 0,04	0,01 – 0,1 0,05	0,01 – 0,05 0,03	0,01 – 0,05 0,03	0,01 – 0,03 0,03	0,01 – 0,05 0,03	0,01 – 0,03 0,03
Se	0,14 – 0,18 0,16	0,11 – 0,14 0,13	0,13 – 0,21 0,17	0,12 – 0,16 0,14	0,12 – 0,16 0,14	0,25 – 0,65 0,51	0,07 – 0,12 0,09	0,09 – 0,12 0,1
Br	42,74 – 52,07 47,29	49,21 – 53,96 51,77	42,13 – 64,75 53,27	41,36 – 60,7 52,05	53,63 – 57,79 54,75	23,3 – 71,74 56,51	32,25 – 39,4 35,22	35,12 – 42,4 38,11
Rb	0,11 – 0,12 0,12	0,13 – 0,15 0,14	0,08 – 0,1 0,09	0,09 – 0,14 0,12	0,11 – 0,13 0,13	0,13 – 0,18 0,16	0,1 – 0,12 0,11	0,11 – 0,13 0,12
Sr	5,76 – 10,21 7,29	4,93 – 5,42 5,15	4,6 – 5,44 4,98	7,08 – 8,65 8,05	8,04 – 8,38 8,23	10,77 – 11,97 11,31	5,26 – 7,73 5,53	5,2 – 6,05 5,53
НГ/Л								
Y	0,18 – 0,33 0,24	0,01 – 1 0,3	0,03 – 0,36 0,22	0,06 – 0,11 0,09	0 – 0,11 0,06	0 – 4,64 0,84	0,05 – 0,15 0,09	0,05 – 0,15 0,1
Zr	0,66 – 1,54 1,16	0,25 – 0,56 0,38	0,17 – 1,6 0,89	0,04 – 0,61 0,3	0,1 – 0,48 0,3	0 – 7,77 1,41	0,08 – 0,21 0,13	0,03 – 0,24 0,12
Nb	0,11 – 0,28 0,21	0,04 – 2,37 1,02	0,01 – 0,08 0,04	0,04 – 0,53 0,26	0,03 – 0,6 0,21	0,01 – 0,86 0,23	0,01 – 0,2 0,11	0,01 – 0,68 0,17
Mo	2,81 – 32,71 14,33	18,54 – 29 22,55	8,34 – 16,05 12,86	14,02 – 65,06 29,58	6,38 – 13,83 9,61	9,49 – 137,02 49,66	18,24 – 81,71 46,87	32,12 – 68,62 49,96
Ru	0,03 – 0,58 0,23	0,02 – 0,33 0,11	0 – 0,17 0,07	0 – 0,09 0,04	0 – 0,46 0,12	0 – 0,45 0,13	0 – 0,1 0,04	0 – 0,11 0,04
Rh	0,11 – 0,2 0,16	0,05 – 0,22 0,11	0,09 – 0,13 0,11	0,15 – 0,25 0,2	0,12 – 0,39 0,19	0,03 – 0,19 0,1	0,08 – 0,13 0,11	0,11 – 0,19 0,15
Pd	0,05 – 0,07 0,06	0,01 – 0,12 0,06	0 – 0,1 0,03	0,06 – 0,47 0,19	0,01 – 0,19 0,06	0 – 0,29 0,2	0 – 0,23 0,08	0 – 0,11 0,04
Ag	0,07 – 0,17 0,12	0,09 – 0,27 0,16	0 – 0,16 0,04	0 – 0,07 0,02	0 – 0,02 0,01	н.д.	0,03 – 0,25 0,13	0,03 – 0,22 0,12
Cd	0,01 – 0,06 0,04	0 – 0,04 0,02	0 – 0,22 0,05	0 – 0,17 0,07	0 – 0,09 0,05	0 – 0,15 0,05	0 – 0,29 0,14	0 – 0,79 0,33
In	0 – 0,03 0,01	0 – 0,03 0,02	н.д.	н.д.	н.д.	0 – 0,06 0,02	н.д.	0 – 0,01 0,01
Sn	0,26 – 0,39 0,34	0 – 0,23 0,12	0 – 0,06 0,02	0 – 0,17 0,06	0,03 – 0,12 0,07	0 – 0,42 0,18	0,03 – 3,47 0,54	0,08 – 0,21 0,14
Sb	5,47 – 16,24 9,66	7,42 – 9,56 6,09	5,07 – 10,68 8,07	4,45 – 10,67 8,11	0,1 – 7,62 3,51	0,34 – 14,62 3,4	5,36 – 7,06 5,53	5,02 – 23,13 10,94
Te	0 – 0,03 0,01	0 – 0,58 0,27	0 – 0,54 0,11	0 – 0,97 0,41	0 – 0,97 0,43	0 – 0,71 0,17	0 – 0,56 0,2	0 – 0,57 0,24

Элемент	Море Лаптевых						Восточно-Сибирское море	
	Внешний шельф		Прибрежная зона	Средний шельф	Внешний шельф		Средний шельф	
	Сип	Фон	Сип	Фон	Фон	Экспозиция сипа	Сип	Фон
	6948	6958	6977	6981	6984	6991	6964	6966
I	186 – 224 206	271 – 562 405	160 – 534 374	129 – 672 477	150 – 690 467	228 – 419 316	106 – 1592 847	315 – 1291 946
Cs	0,21 – 0,33 0,25	0,03 – 0,58 0,32	0,03 – 0,27 0,16	0,06 – 0,31 0,19	0,13 – 0,23 0,19	0,29 – 1,68 0,65	0,14 – 0,52 0,27	0,23 – 0,83 0,37
Ba	44,71 – 85,81 64,51	19,47 – 29 23,74	20,48 – 40,67 29,95	11,55 – 28,07 19,48	17,31 – 27,43 22,63	18,84 – 64,55 31,45	20,82 – 61,25 42,58	13,29 – 72,41 43,38
La	0,1 – 0,11 0,1	0,02 – 1,72 0,45	0,03 – 0,19 0,1	0 – 0,06 0,03	0 – 0,03 0,01	0 – 7,9 1,32	0 – 0,09 0,05	0,01 – 0,08 0,05
Ce	0,21 – 0,32 0,26	0 – 4,41 1,12	0 – 0,37 0,2	0 – 0,09 0,03	0 – 0,06 0,02	0 – 20,34 3,4	0,02 – 0,2 0,13	0,02 – 0,16 0,09
Pr	0,009 – 0,042 0,021	0 – 0,447 0,112	0 – 0,034 0,013	0 – 0,009 0,003	0 – 0,006 0,001	0 – 1,905 0,323	0 – 0,057 0,021	0,009 – 0,074 0,032
Nd	0,05 – 0,149 0,112	0 – 1,885 0,476	0,014 – 0,211 0,112	0 – 0,06 0,025	0 – 0,039 0,008	0 – 7,138 1,19	0 – 0,088 0,042	0 – 0,06 0,048
Sm	0 – 0,026 0,009	0 – 0,482 0,13	0 – 0,033 0,008	н.д.	н.д.	0 – 1,667 0,278	0 – 0,003 0,001	0 – 0,003 0,001
Eu	0,006 – 0,014 0,009	0 – 0,057 0,014	0 – 0,011 0,004	н.д.	н.д.	0 – 0,324 0,057	0 – 0,011 0,003	0 – 0,027 0,01
Gd	0 – 0,014 0,009	0 – 0,315 0,079	0 – 0,051 0,027	0 – 0,015 0,004	н.д.	0 – 1,771 0,295	0 – 0,031 0,007	0 – 0,028 0,009
Tb	0,003 – 0,014 0,007	0 – 0,039 0,01	0 – 0,003 0,001	н.д.	0 – 0,006 0,001	0 – 0,23 0,038	0 – 0,008 0,001	н.д.
Dy	н.д.	0 – 0,311 0,078	0 – 0,029 0,015	0 – 0,029 0,007	н.д.	0 – 0,762 0,127	0 – 0,016 0,002	н.д.
Ho	0 – 0,013 0,005	0 – 0,068 0,017	0 – 0,008 0,002	н.д.	0 – 0,003 0,001	0 – 0,223 0,039	н.д.	0 – 0,005 0,001
Er	н.д.	0 – 0,056 0,014	0 – 0,026 0,006	н.д.	0 – 0,018 0,004	0 – 0,396 0,066	н.д.	0 – 0,019 0,004
Tm	0 – 0,006 0,002	н.д. 0	н.д.	н.д.	0 – 0,012 0,003	0 – 0,057 0,012	0 – 0,022 0,004	0 – 0,003 0,001
Yb	н.д.	0 – 0,07 0,018	н.д.	0 – 0,029 0,007	0 – 0,029 0,006	0 – 0,259 0,043	н.д.	н.д.
Lu	0 – 0,003 0,001	0 – 0,005 0,001	0 – 0,008 0,002	н.д.	0 – 0,011 0,004	0 – 0,06 0,014	0 – 0,011 0,002	0 – 0,005 0,001
Hf	0,053 – 0,142 0,106	0,036 – 0,396 0,155	0 – 0,095 0,041	0 – 0,254 0,121	0,046 – 0,537 0,19	0 – 0,128 0,022	0 – 0,108 0,028	0 – 0,047 0,023
Ta	0,005 – 0,105 0,056	0,04 – 0,311 0,138	0,005 – 0,2 0,047	0,013 – 0,09 0,047	0,025 – 0,139 0,086	0,005 – 0,146 0,054	0,01 – 0,119 0,043	0,014 – 0,091 0,049
W	0,541 – 0,859 0,734	0,111 – 0,915 0,4	0,106 – 2,541 1,156	0,092 – 0,518 0,319	0,161 – 0,742 0,475	0,005 – 1,219 0,633	0,016 – 1,14 0,613	0,035 – 1,187 0,679
Re	0,001 – 0,005 0,002	0,001 – 0,018 0,007	0,001 – 0,015 0,003	0,001 – 0,013 0,007	0,001 – 0,017 0,004	0,001 – 0,124 0,03	0,001 – 0,001 0,001	0,001 – 0,008 0,005
Os	н.д.	н.д.	н.д.	н.д.	н.д.	н.д.	н.д.	н.д.
Ir	0,111 – 0,138 0,128	0,034 – 0,366 0,154	0 – 0,063 0,02	0,169 – 0,883 0,408	0,134 – 1,182 0,397	0,011 – 0,223 0,135	0,004 – 0,083 0,056	0,004 – 0,115 0,039
Pt	0,003 – 0,003 0,003	0,003 – 0,003 0,003	0,003 – 0,003 0,003	0,003 – 0,024 0,008	0,003 – 0,024 0,011	0,003 – 0,003 0,003	0,003 – 0,026 0,005	0,003 – 0,003 0,003
Au	0,256 – 0,697 0,478	0,123 – 3,063 1,222	0,186 – 0,628 0,32	0,239 – 5,08 1,527	0,209 – 5,379 1,533	0,265 – 0,954 0,554	0,024 – 0,605 0,269	0,167 – 1,893 0,605
Hg	0,372 – 0,947 0,706	0,162 – 1,026 0,484	0,093 – 0,687 0,466	0,025 – 0,145 0,102	0,228 – 0,685 0,398	0,025 – 0,667 0,304	0,016 – 0,917 0,347	0,036 – 0,564 0,269
Tl	0,001 – 0,001 0,001	0,001 – 0,661 0,236	0,001 – 0,014 0,005	0,001 – 0,001 0,001	0,001 – 0,001 0,001	0,001 – 0,016 0,005	0,001 – 0,039 0,014	0,001 – 0,039 0,008
Pb	0,083 – 0,381 0,245	0,01 – 1,374 0,377	0,037 – 0,429 0,162	0,01 – 0,026 0,016	0,003 – 0,328 0,119	1,44 – 10,783 5,37	0,003 – 3,771 0,595	0,01 – 0,163 0,066
Bi	0,002 – 0,016 0,008	0,034 – 0,169 0,08	0,002 – 0,023 0,009	0,016 – 0,13 0,049	0,035 – 0,213 0,091	0,002 – 0,17 0,06	0,006 – 0,119 0,062	0,002 – 0,226 0,059
Th	0,145 – 0,19 0,173	0,073 – 0,665 0,368	0,003 – 0,156 0,049	0,103 – 0,612 0,285	0,131 – 0,691 0,291	0,066 – 1,535 0,436	0,074 – 0,202 0,15	0,003 – 0,094 0,053
U	1,37 – 11,01 4,87	0,87 – 4,58 2,99	0,31 – 2,18 1,05	1,96 – 3,47 2,59	0,36 – 2,07 0,94	2,24 – 85,98 18,61	0,12 – 4,46 1,74	1,32 – 4,05 2,66

Для выявления геохимических микроассоциаций химических элементов был проведен кластерный анализ. По данным кластерного анализа в поровых водах сиповых станций Восточно-Сибирского моря и моря Лаптевых отмечаются различный набор геохимических микроассоциаций, за исключением ассоциации фосфор-мышьяк-барий-кремний (Рисунок 7.5).



Также для изученных образцов был проведен факторный анализ. Он является одним из подходов современной многомерной статистики и широко используется в различных областях исследовательской деятельности. По результатам факторного анализа не было зафиксировано существенного влияния какого-либо фактора (Рисунок 7.6). Так максимальный вес фактора составляет 23% для «метановой» станции моря Лаптевых, в котором имеется значимая отрицательная связь с ассоциациями Pb – Rh – Co – Nb – I – Se (-0,62 – -0,8) и Sr – Mn – V – Ga – As – Fe – Ni (-0,89 – -0,99), а также положительная с Ba – Si – Cs – Al – Zr – Sc – P – Cu – W – Pd (0,89 – 0,99) и Sb – Mo (0,7) (Рисунок 7.6 – А). Отрицательная связь может косвенно говорить об обеднении раствора данными элементами под действием фактора, а положительная – к обогащению, соответственно.

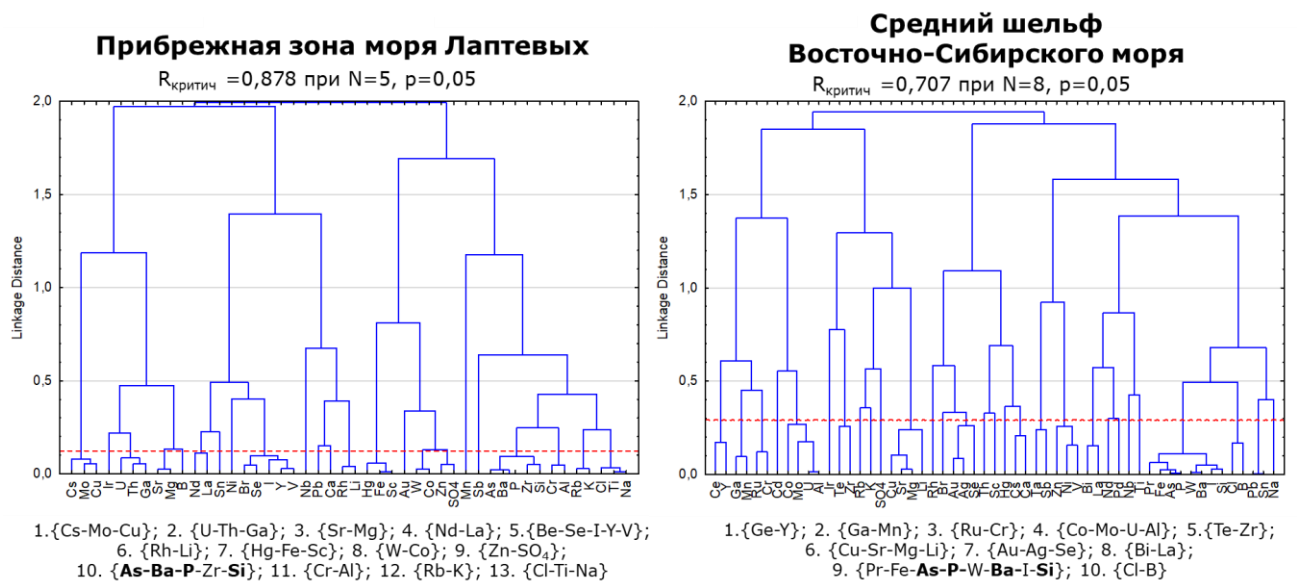


Рисунок 7.5 – Геохимические ассоциации «метановых» станций прибрежной зоны моря Лаптевых и среднего шельфа Восточно-Сибирского моря

Для станции прибрежной зоны моря Лаптевых (ст.6977) веса факторов составляют  $F_1 = 19,8\%$ ;  $F_2 = 9,78\%$ . Положительная зависимость между  $F_1$  фиксируется для Ti (0,73), V (0,95), Cr (0,79), Fe (0,78), As (0,95), Se (0,86), Br (0,95), Y (0,92), Zr (0,98), I (0,95), Ba (0,97), Hg (0,74). Отрицательная связь

прослеживается для меньшего числа элементов Cu (-0,94), Ga (-0,74), Mo (-0,95), Cs (-0,83), Ir (-0,77) Th (-0,91), U (-0,85) (Рисунок 7.6 – Б).

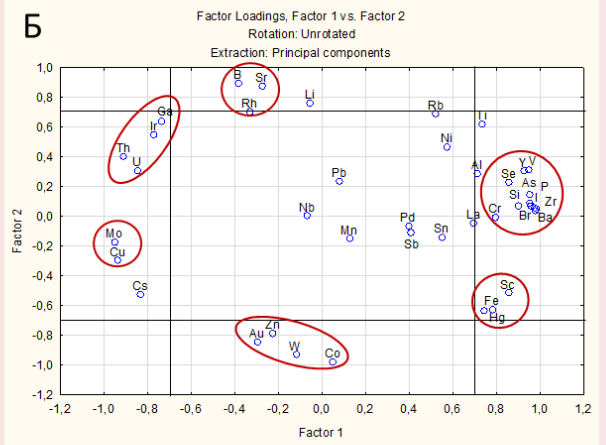
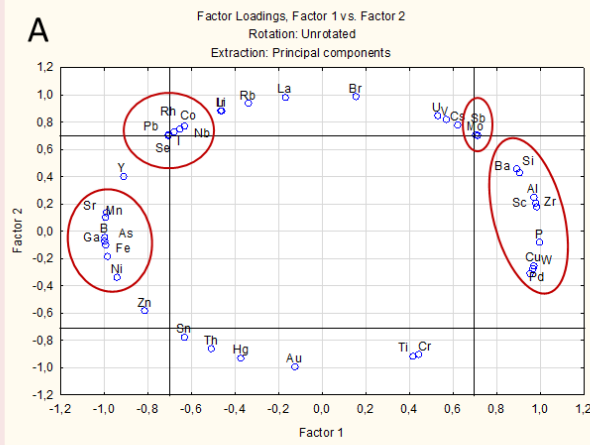
Для силовой станции Восточно-Сибирского моря (ст. 6964) на долю первого фактора  $F_1$  отводится 20%, на второй фактор  $F_2$  – 10,5 %. Анализ признаковой структуры фактора  $F_1$  показывает, что нагрузка этого фактора имеет значимую отрицательную связь с I (-0,96), Ba (-0,98), Pr (-0,91), W (-0,97), Bi (-0,71) и положительную связь с Sr (0,89), Mo (0,75), U (0,89). Такой набор признаков и характер их действия позволяет предполагать, что фактор  $F_1$  отражает процесс, который протекает с привнесением Mo, U, Sr и выносом из раствора I, Ba, Pr, W и Bi. Для  $F_2$  наблюдаются только значимые положительные связи с Ag (0,81), Cs (0,96), Au (0,71), Hg (0,73), что может говорить об обогащении раствора данными элементами (Рисунок 7.6 – В).

Факторный анализ процессов, протекающий на фоновых станциях позволяет убедиться в значимости физико-географического положения и пространственной изменчивости двух морей (Рисунок 7.6 – Г, Д). Однако незначительная выборка и малый вес факторов ставит под сомнение информативность факторного анализа.

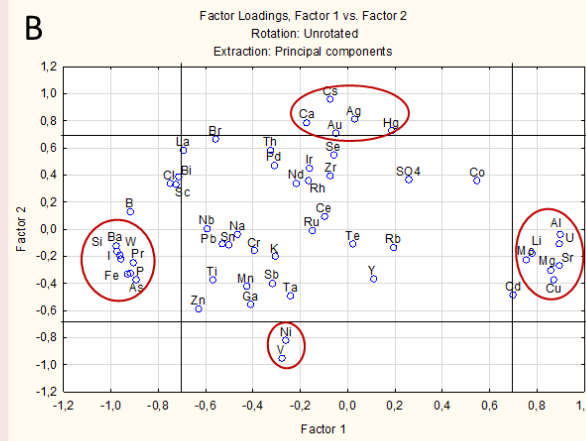
Разгрузка метан-содержащих флюидов

Внешний шельф  
моря Лаптевых

Прибрежная зона  
моря Лаптевых



Средний шельф  
Восточно-Сибирского моря



Фоновые станции

Средний шельф Восточно-Сибирского моря

Внешний шельф  
моря Лаптевых

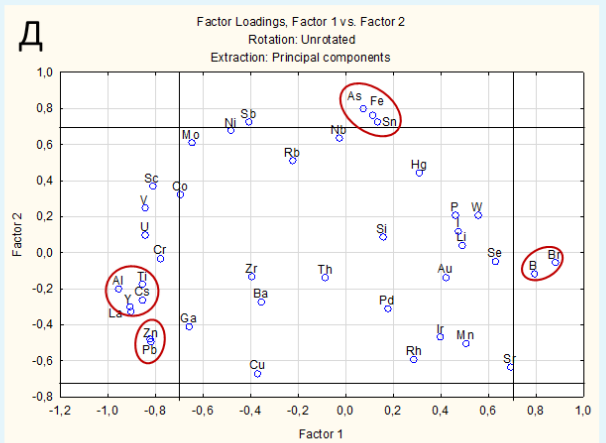
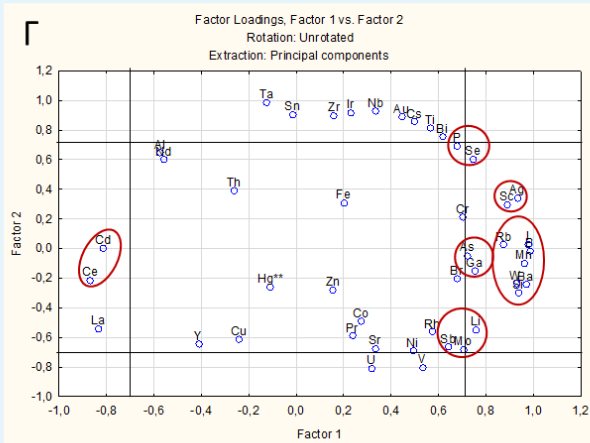


Рисунок 7.6 – Результаты факторного анализа поровых вод «метановых» и фоновых станций

Диаграммы изменения содержаний химических элементов с глубиной (Рисунок 7.7 и Рисунок 7.8) показывают пониженное содержание основных участников и спутников аутигенного карбонатообразования (Ca, Mg, Sr), что, косвенно подтверждает течение данного процесса в донных осадках на станциях с выраженной разгрузкой метан-содержащих флюидов (Рисунок 7.7 – А, Б, В).

Наличие аутигенного сульфидообразования фиксируется для сиповой станции внешнего шельфа моря Лаптевых (ст. 6948) по данным химического состава поровых вод, однако, не отражается для остальных сиповых станций (Рисунок 7.7 – Г, Д, Е; Рисунок 7.8 – А).

Также была выявлена отчетливая реакция Р и Si на разгрузку метана: на станциях с повышенным потоком метана зафиксированы повышенные содержания фосфора и рост концентраций кремния с увеличением глубины (Рисунок 7.7 – З, И). Также данные диаграммы ярко отражают пространственную специфику исследуемых станций. Так, для Восточно-Сибирского моря отмечаются высокие концентрации марганца в поровых водах в сравнении с морем Лаптевых (Рисунок 7.7 – Ж). Высокое содержание железа и фосфора в поровых водах прибрежной зоны моря Лаптевых может быть обусловлено их привнесением со стоком р. Лена (Moiseeva et al., 2024) (Рисунок 7.7 – З; Рисунок 7.8 – А). Для станций внешнего шельфа моря Лаптевых отмечаются повышенные содержания Pb и Cr (Рисунок 7.8 – Б, В). Для поровых вод рассматриваемых зон разгрузки метана отмечается повышенное содержание легких и тяжелых РЗЭ, за исключением HREE для метановой станции Восточно-Сибирского моря (Рисунок 7.8 – Г, Д). К группе РЗЭ относятся элементы, входящие в 3-ю группу таблицы Менделеева от La до Lu (всего 14 элементов). Их делят на две группы: легкие РЗЭ (LREE) – La, Ce, Pr, Nd, Sm и тяжелые РЗЭ (HREE) – Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, иногда на три: легкие (La–Pr), средние (Nd–Gd), тяжелые (Tb–Lu) (Patra et al., 2012; Новиков и др., 2019). При анализе воды принято использовать не торий-урановое отношение, а уран-ториевое, которое также является чувствительным индикатором изменчивости окислительно-восстановительных условий. Для некоторых «метановых» станций характерны

точечные амплитудные изменения U/Th отношения (ст. 6964, 6977) (Рисунок 7.8 – Е).

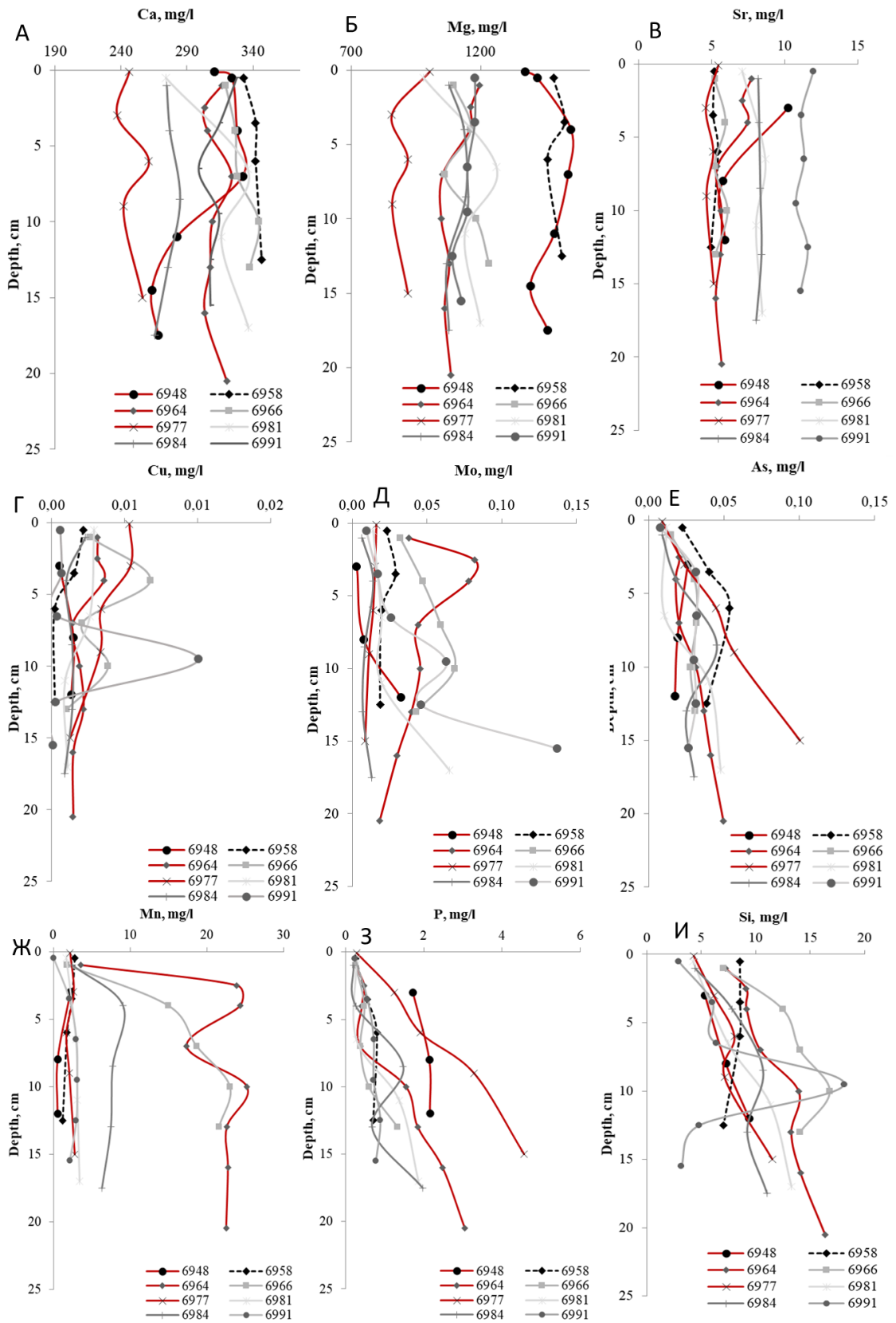


Рисунок 7.7 – Диаграммы изменения содержания Ca, Mg, Sr, Cu, Mo, As, Mn, P, Si с глубиной

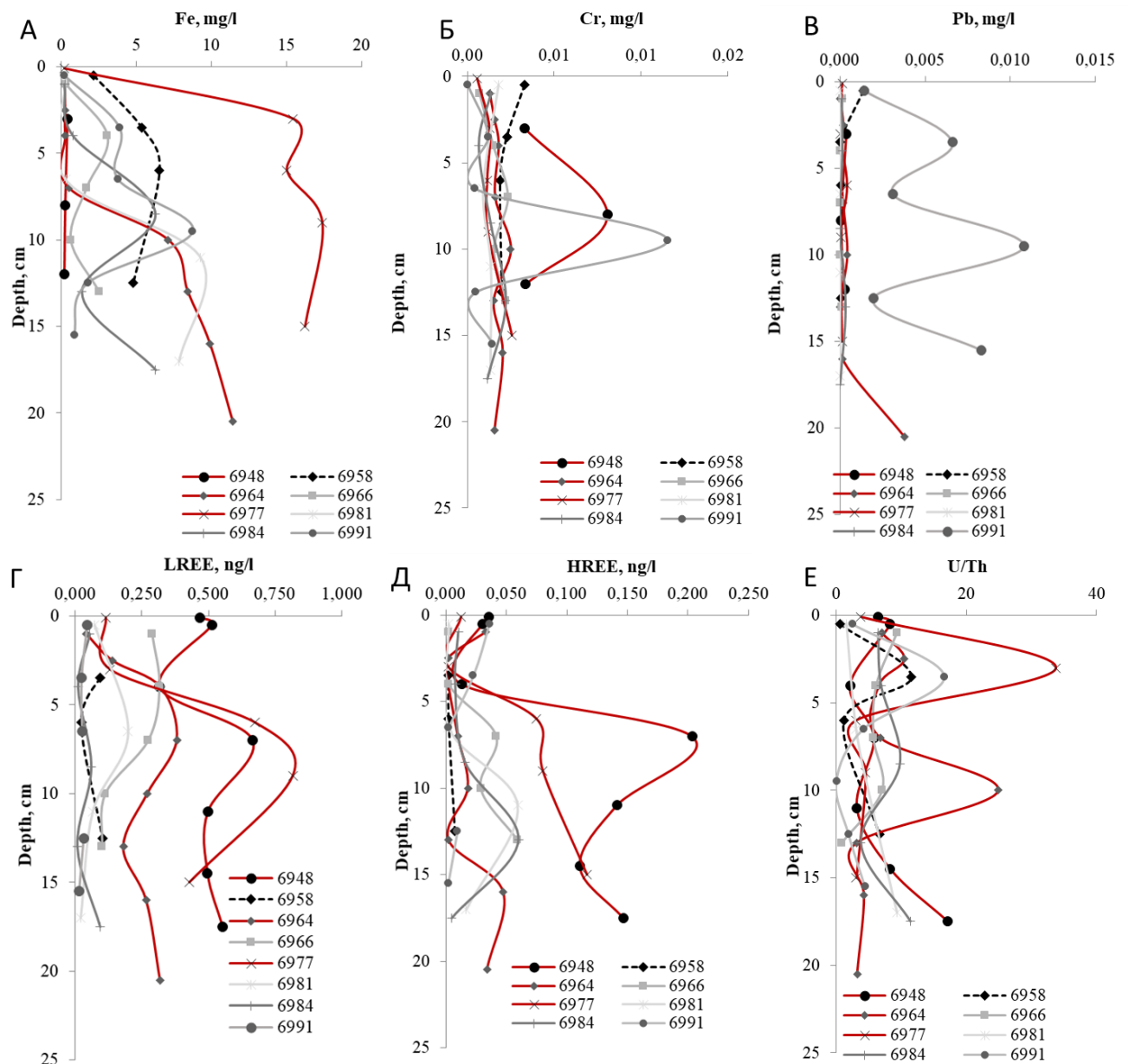


Рисунок 7.8 – Диаграммы изменения содержания Fe, Cr, Pb, LREE, HREE и соотношения U/Th с глубиной

Таким образом, было выявлено, что разгрузка метан-содержащих флюидов приводит к изменению химического состава поровых вод, что, несомненно, сказывается и на химическом составе донных осадков. На всех «метановых» станциях в поровых водах выявлен различный отклик на разгрузку метана, предположительно, обусловленный как величиной измеренного метана, так и разновидностью переноса газа (диффузионный, пузырьковый), что фиксируется как по ионному, так и по микроэлементному составу.

Для станции внешнего шельфа моря Лаптевых с наивысшими концентрациями метана (44,1 мкмоль/л  $\text{CH}_4$ ) зафиксированы существенные отличия химического состава от фоновых станций как в аспекте обогащения, так и удаления элементов. Для станции прибрежной зоны (0,11 мкмоль/л  $\text{CH}_4$ ) со значительно меньшей интенсивностью эмиссии зафиксировано преимущественное удаление химических элементов из поровых вод. Для сиповой станции Восточно-Сибирского моря с, предположительно, пузырьковым переносом метана (3,5 мкмоль/л  $\text{CH}_4$ ), отличия по химическому составу фоновой и сиповой станции минимальны, что подтверждает гипотезу о незначительном воздействии пузырькового переноса на геохимическую обстановку осадконакопления.

Более того, для элементов с существенным обеднением (Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Sn, Sb, Pb, U) и обогащением (Ca, Mg, Sr) донных осадков, выявленных в главах 4 и 6, при анализе поровых вод отмечаются обратные процессы обогащения/удаления, что говорит о целостности связей в изучаемой системе. Выявленный спектр элементов позволяет проследить процессы перераспределения в системе «поровая вода-осадок» в различных геохимических обстановках.

## 8 ПЕРЕРАСПРЕДЕЛЕНИЕ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ В СИСТЕМЕ «ПОРОВЫЕ ВОДЫ – ДОННЫЙ ОСАДОК» ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ РАЗГРУЗКИ МЕТАН-СОДЕРЖАЩИХ ФЛЮИДОВ

Разгрузка метан-содержащих флюидов оказывает влияние на микроэлементный состав рассматриваемых поровых вод. На рисунке 8.1 показано соотношение концентраций химических элементов в поровых водах на фоновых и сиповых станциях по морю Лаптевых и Восточно-Сибирскому морю, соответственно. В поровых водах зон разгрузки метана на шельфе моря Лаптевых отмечается увеличение концентрации P, W, Ba, B, Fe, Ag, Sb, Cr и снижение концентраций Mo, U, PЗЭ, Pb, Zn, Ti. Для рассматриваемой зоны эмиссии метана в Восточно-Сибирском море отмечается обогащение поровых вод Pb, Sn, Fe, Th, P и удаление U, Ti, Sb, Au, Cd. Среди указанных элементов к универсальным индикаторам разгрузки метан-содержащих флюидов на шельфе МВА можно отнести P, Fe, U, Ti.

В зонах разгрузки метан-содержащего флюида поведение указанных элементов контролируется процессами анаэробного окисления метана, сульфатредукции, аутигенного сульфидо- и карбонатообразования, анаэробного разрушения оксидов/гидроксидов Fe и Mn. Так в процессе сульфатредукции в результате микробиологической активности происходит преобразование органического вещества, в результате чего происходит обогащение поровых вод фосфатами, а также такими редокс-чувствительными элементами, связанными с ОВ, как W, Cr и Th (Tribovillard et al., 2006; Scholz et al., 2011; Guseva et al., 2021).



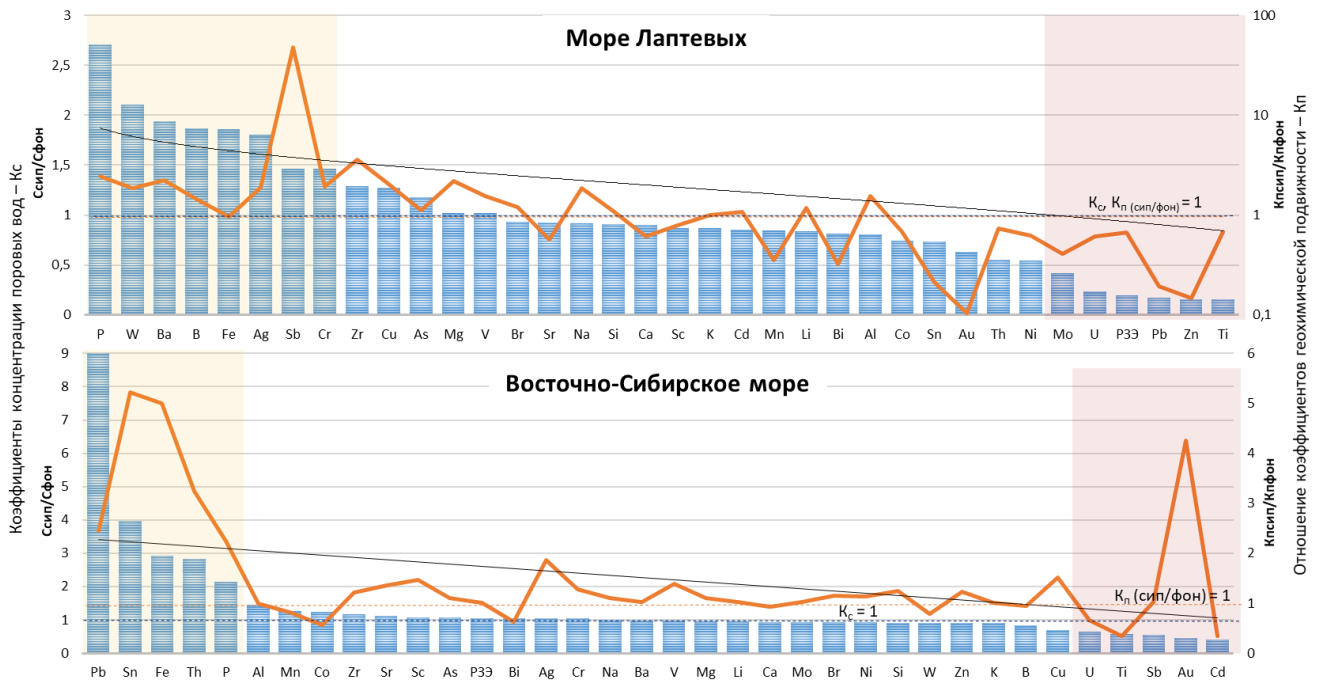


Рисунок 8.1 – Влияние разгрузки метан-содержащих флюидов на перераспределение элементов в системе «поровая вода – донный осадок»

Синие гистограммы – коэффициент концентраций ( $K_c$ ), оранжевая линия – отношение коэффициентов геохимической подвижности ( $K_p$ ) в сиповых и фоновых станциях (логарифмическая шкала для моря Лаптевых). Черная линия – линия тренда графика отношения коэффициентов геохимической подвижности. Пунктирные линии соответствующего цвета обозначают уровни соотношения и коэффициента, равные единице

В окислительных условиях в процессе формирования оксидов и гидроксидов железа и марганца происходит соосаждение многих химических элементов, однако в восстановительных условиях эти соединения являются нестабильными (Аношин Г.Н., 2016). В анаэробных условиях может происходить процесс окисления ОВ донных осадков с участием кислородсодержащих оксидов/гидроксидов Fe и Mn, что приводит к переходу связанных с ними элементов в растворенную ионную форму (Huangfu et al, 2024). При восстановительном растворении оксигидроксидов Mn и Fe в поверхностном осадке химические элементы, адсорбированные или химически связанные с ними элементы (например, Sn, Pb) поступают в поровую воду. Такие элементы как Mo, V, Sb, Zn, Pb, P3Э, обладая сродством к сульфидам, вовлекаются в аутигенное сульфидообразование как элементы-примеси (Scholz et al., 2011; Smrzka et al., 2021). Восстановительные условия не благоприятны для водной миграции молибдена и урана. Механизм перехода растворенного Mo в твердую фазу при восстановительных условиях остается дискуссионным (Chappraz

et al., 2014; Kuzyk et al., 2017), однако вероятно Mo трансформируется в тиомолибдат/тетратиомолибдат и быстро связывается с ОВ или осаждается с сульфидами в Fe-Mo-S фазах (Lin et al., 2017; Helz et al., 1996).

Для иллюстрации влияния разгрузки метан-содержащих флюидов на перераспределение химических элементов в системе «поровая вода – донные осадки» в процессе раннего диагенеза на рисунке 8.1 также показано отношение коэффициентов геохимической подвижности на сиповых и фоновых станциях. Коэффициент геохимической подвижности ( $K_{п}$ ) – условная величина, которая характеризует не вынос элемента из горных пород, а связывание минеральными фазами, что позволяет проследить процесс перераспределения химических элементов в системе «поровая вода – донные осадки». Чем меньше величина коэффициента геохимической подвижности, тем в большей степени происходят процессы удаления химических элементов из раствора и накопления их в минеральной фазе.

Коэффициент геохимической подвижности был рассчитан по формуле (Шварцев С.Л., 1998):

$$K_{п} = m_x * 100 / a * n_x,$$

где  $a$  – сумма минеральных веществ, растворенных в воде, г/л;  $m_x$  – содержание элемента  $x$  в воде, г/л;  $n_x$  – содержание элемента  $x$  в продуктах химического выветривания или их аналогах (почвах, торфах, донных осадках и т.д.), %.

В данной работе за  $n_x$  взята сумма подвижных фракций, мобильных в гипергенном процессе, что соответствует представлениям С. Л. Шварцева, который предлагал оценивать интенсивность миграции химических элементов в природных водах отношением содержания элемента в растворе к его содержанию в минеральных продуктах, образованных из раствора.

Величина отношения коэффициентов геохимической подвижности химических элементов в поровых водах на сиповых и фоновых станциях ( $K_{п\text{сип}}/K_{п\text{фон}}$ ) более 1,5 также свидетельствует об обогащении поровых вод Р, W, Ва, В, Fe, Ag, Sb, Cr, Pb, Sn, Th на сиповых станциях, в свою очередь, менее 0,5 об

удалении Mo, U, PЗЭ, Pb, Zn, Ti, Sb, Au, Cd (Рисунок 8.1, Таблица 8.1). Линия тренда рассматриваемого отношения (черная линия) для всех химических элементов повторяет тенденцию к понижению  $K_c$ .

Для уточнения перераспределения химических элементов в системе «донный осадок – поровая вода» с учетом комплексирования подходов произведено сопоставление геохимических коэффициентов, описывающих не только интегральное состояние твердой и жидкой фазы, как отношение коэффициентов геохимической подвижности ( $K_{\text{псип}}/K_{\text{пфон}}$ ), но и по отдельности контрастности в твердой (отношения коэффициентов обогащения –  $EF_{(Al)\text{сип}}/EF_{(Al)\text{фон}}$ , коэффициенты концентрации по вытяжкам и ИНАА в донных осадках –  $K_c$ ) и жидкой фазе ( $K_c$  в поровых водах), вызванные разгрузкой метан-содержащих флюидов. Таким образом, по значимым контрастностям ( $> 1,5$ ;  $< 0,5$ ) можно гипотезировать удаление химических элементов из одной фазы и ее накопление в другом компоненте системы (Таблица 8.1).

Значения  $K_{\text{псип}}/K_{\text{пфон}}$  и  $K_c$  поровых вод  $> 1,5$  при одновременном  $EF_{(Al)\text{сип}}/EF_{(Al)\text{фон}}$  и  $K_c$  донных осадков  $< 0,5$  показывают, что разгрузка метан-содержащих флюидов создает условия, благоприятствующие удалению Au, Ca, Mo, Sr и Ti из поровых вод с их сорбцией на донных осадках в море Лаптевых с одновременным выносом из донных осадков и обогащением поровых вод Sb (по обратным закономерностям:  $K_{\text{псип}}/K_{\text{пфон}}$  и  $K_c$  поровых вод  $< 1,5$  при одновременном  $EF_{(Al)\text{сип}}/EF_{(Al)\text{фон}}$  и  $K_c$  донных осадков  $> 0,5$ ). В то время как для Восточно-Сибирского моря характерно удаление U, Ti, Sb и Co из поровых вод с обогащением ими донных осадков и обратные процессы для Au и Fe (Таблица 8.1).

Для двух морей титан является универсальным маркером эмиссии метана, для которого характерно удаление из поровых вод и сорбция на донных осадках. Различия в поведении двух морей могут быть обусловлены как региональными геохимическими различиями двух морей, так и различными типами разгрузки метан-содержащих флюидов: диффузионный и пузырьковый.

Таблица 8.1 – Сводные данные о значимых изменениях в соотношениях коэффициентов пар сип/фон в ответ на разгрузку метана в море Лаптевых и в Восточно-Сибирском море

Море Лаптевых сип/фон				
Коэффициенты	Обогащение поровых вод, вынос из донных осадков		Удаление из поровых вод, обогащение донных осадков	
$K_{\text{псип}}/K_{\text{пфон}}$	> 1,5	<b>Sb*</b> , Hg, Zr, P, Ba, Mg, Cu, Cr, Ag, Na, W, Al, V	< 0,5	U, <b>Sr, Mo</b> , Mn, Bi, Sn, Pb, Zn, <b>Au</b> , PЗЭ (0,66)
$K_{\text{с поровые воды}}$	> 1,5	P, W, Ba, B, Fe, Ag, <b>Sb</b> , Cr	< 0,5	<b>Mo</b> , U, PЗЭ, Pb, Zn, <b>Ti, Ca</b> (0,6)
$EF_{(Al)\text{сип}}/EF_{(Al)\text{фон донные осадки}}$	< 0,5	<b>Sb</b>	> 1,5	<b>Au, Ca, Mo, Sr, Ti</b> , Cd, Ag
$K_{\text{с донные осадки}}$	< 0,5	<b>Sb</b> , U	> 1,5	<b>Ca, Au, Mo, Sr, Ti</b> , Cd, Cu
Восточно-Сибирское море сип/фон				
Коэффициенты	Обогащение поровых вод, вынос из донных осадков		Удаление из поровых вод, обогащение донных осадков	
$K_{\text{псип}}/K_{\text{пфон}}$	> 1,5	Sn, <b>Fe, Au</b> , Th, Pb, P, Ag, Cu	< 0,5	<b>U</b> , Bi, <b>Co, Ti</b> , Cd
$K_{\text{с поровые воды}}$	> 1,5	Pb, Sn, <b>Fe</b> , Th, P	< 0,5	Cu, <b>U, Ti, Sb</b> , Au, Cd
$EF_{(Al)\text{сип}}/EF_{(Al)\text{фон донные осадки}}$	< 0,5	<b>Au</b>	> 1,5	Sn, B, <b>Co</b> , P, Mo, Li, Ca, W, <b>Sb, Ti</b> , Si, Ba
$K_{\text{с донные осадки}}$	< 0,5	<b>Fe</b> , Mn, <b>Au</b> , As, Ba, Zn, Sr	> 1,5	<b>U</b> , Br, Ca

\*Жирным выделены повторяющиеся элементы, имеющиеся выделяющиеся значения коэффициентов

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе данной работы были выявлены особенности состава и взаимодействия компонентов системы «поровая вода – донный осадок – органическое вещество» на различный тип и интенсивность разгрузки метан-содержащих флюидов на шельфе морей Восточной Арктики.

Анализ органической компоненты донных осадков с использованием пиролитического и хромато-масс-спектрометрического метода показал высокую информативность характеристик ОВ донных осадков при выявлении естественной пространственной изменчивости, а также высокую сопоставимость органических и неорганических геохимических маркеров. Интегральный органо-геохимический сигнал показал устойчивый латеральный перенос терригенного ОВ с продуктами речного стока, а также влияние ремобилизованного ОВ, поступающего в бассейн в результате термоабразии берегового ледового комплекса (едомы), на геохимический облик моря Лаптевых.

Море Лаптевых и Восточно-Сибирское море имеют близкую литогеохимическую специализацию по рассматриваемому спектру элементов. При этом обогащение донных осадков прибрежной зоны и среднего шельфа моря Лаптевых Ca, As, Sr, La, Ce, Nd, Sm, Tb, Au и Th обусловлено влиянием наземного сигнала, отражающего вклад береговой эрозии и стока реки Лены, дренирующей Алданский кристаллический щит с многообразными проявлениями обогащённых лантаноидами карбонатитов, фторидов и лампроитов, что потенциально позволяет рассматривать их как индикаторы терригенного сноса.

При анализе реакции поровых вод на разгрузку метана выявлено, что химический тип поровых вод остается неизменным, в то время как особенности микроэлементного состава обуславливаются процессами АОМ и сульфатредукции (аутигенное сульфидо- и карбонатообразование, анаэробное разрушение оксидов/гидроксидов Fe и Mn). В поровых водах зон разгрузки метана на шельфе Моря Лаптевых наблюдается увеличение концентрации P, Fe, W, Ba, B, Ag, Sb, Cr, а в характеристических точках Восточно-Сибирского моря – P, Fe, Pb, Sn, Th. В этих же зонах в поровых водах отмечается снижение концентраций U, Ti, Mo, PЗЭ,

Pb, Zn, и U, Ti, Sb, Au, соответственно. При этом P, Fe, U, Ti могут рассматриваться как универсальные индикаторы разгрузки метан-содержащих флюидов в рассматриваемых поровых водах.

Сопоставление геохимических индексов – коэффициентов концентрации в поровых водах и донных осадках, коэффициентов обогащения и геохимической подвижности позволили выявить особенности перераспределения химических элементов в системе «поровая вода – донные осадки». Выявлено, что разгрузка метан-содержащих флюидов способствует удалению Au, Ca, Mo, Sr, Ti, Cd, и Ag из поровых вод с их сорбцией на донных осадках в море Лаптевых с одновременным обогащением поровых вод Sb. В то время как для Восточно-Сибирского моря характерно удаление Ti, Sb и Co из поровых вод с обогащением ими донных осадков и обратные процессы для Au и Fe.

В условиях разгрузки метана происходит изменение в соотношениях форм нахождения химических элементов, по амплитудам изменений которых можно выявить основных и примесных агентов протекающих процессов (аутигенное карбонато- и сульфидообразование, разрушение оксидов/гидроксидов Fe и Mn). На шельфе моря Лаптевых в зонах разгрузки флюида отмечается значимый рост доли обменной формы для Mg, Ca, Sr, Mn и окисляемой – для Fe, Cu, Mn (более 10 отн.%), что можно связать с развитием процессов аутигенного минералообразования. По соответствующему росту на уровне 5 – 10 отн.% обменной и окисляемой фракций можно предположить примесное участие Co, Ni, Zn, U в процессе аутигенного карбонатообразования и вовлечение P, Cr, As в аутигенное сульфидообразование, соответственно. В донных осадках среднего шельфа Восточно-Сибирского моря изменения в соотношении форм химических элементов в ответ на разгрузку метана незначительны.

Показано, что на геохимические особенности зон разгрузки оказывает влияние не только интенсивность потока метана, но и форма его переноса. Для донных осадков зоны с наибольшей интенсивностью выхода газового флюида, предположительно в ходе диффузионного переноса (внешний шельф моря Лаптевых), отмечаются наиболее существенные геохимические изменения,

вызванные эмиссией метана. В свою очередь на «метановой» станции прибрежной зоны с аналогичным типом переноса, но существенно меньшей интенсивностью разгрузки – амплитуда изменения геохимических параметров среды существенно меньше. Для очага разгрузки флюида на среднем шельфе Восточно-Сибирского моря с преобладанием пузырьковой разгрузки газа преимущественно в свободной форме зафиксирован самый незначительный отклик системы на разгрузку метан-содержащих флюидов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Алексеенко В.А. Экологическая геохимия: учебник. М.:Логос, 2000. 627 с.
2. Арбузов С.И., Рихванов Л.П. Геохимия радиоактивных элементов. Томск: Изд-во ТПУ, 2011. 300 с.
3. Астахов А.С., Семилетов И.П., Саттарова В.В., Shi Xuefa, Hu Limin, Аксентов К.И., Василенко Ю.П., Иванов М.В. Редкоземельные элементы донных осадков восточно-арктических морей России как индикаторы терригенного сноса // Доклады Академии наук, 2018, том 482, № 4, с. 451–455.
4. Атлас Арктики / [редкол.: А. Ф. Трешников и др.]. – Москва : Главное управление геодезии и картографии, 1985.
5. Аутигенные минералы в донных осадках сиповых областей моря Лаптевых / А. С. Рубан, М. А. Рудмин, Е. В. Гершелис [и др.] // Известия Томского политехнического университета [Известия ТПУ]. Инжиниринг георесурсов / Национальный исследовательский Томский политехнический университет (ТПУ). – 2020. – Т. 331, № 7. – [С. 24-36].
6. Балашов Ю.А. Геохимия редкоземельных элементов. М.: Наука, 1976. 269 с.
7. Белкина Н. А. Фосфор в донных отложениях Онежского озера / Известия Российского государственного педагогического университета им. А. И. Герцена, по. 173, 2015, pp. 97-109.
8. Богоявленский В.И. Газогидродинамика в кратерах выброса газа в Арктике. // Арктика: экология и экономика, 1 (29) - 2018 - С.48-55.
9. Большаков А.М., Егоров А.В. Об использовании методики фазово-равновесной дегазации при газометрических исследованиях // Океанология. 1987. Т. 27. № 5. С. 861–862.
10. Бондур В.Г., Кузнецова Т.В. Выявление газовых сипов в акваториях Арктических морей с использованием данных дистанционного зондирования // Исследование Земли из Космоса. 2015. № 4. С. 30-43.



11. Верховцева Н.В., Осипов Г.А. 2008. Метод газовой хроматографии-массспектрометрии в изучении микробных сообществ почв агроценоза // Пробл. агрохимии и экологии. № 1.
12. Владыкин Н.В., Торбеева Т.С. // Геология и геофизика. 2005. Т. 46. №10. С. 1038–1049.
13. Влияние метановых сипов на морфологию аутигенного пирита в донных осадках континентального склона моря Лаптевых / А. С. Рубан, Я. В. Милевский, Д. В. Черных [и др.] // Известия Томского политехнического университета [Известия ТПУ]. Инжиниринг георесурсов / Национальный исследовательский Томский политехнический университет (ТПУ). – 2022 . – Т. 333, № 12 . – [С. 88-98]
14. Водяницкий Ю.Н. Методы последовательной экстракции тяжелых металлов из почв – новые подходы и минералогический контроль (аналитический обзор) // Почвоведение. 2006. №10. С. 1190-1199.
15. Водяницкий Ю.Н. Тяжелые металлы и металлоиды в почвах. – М.: ГНУ Почвенный институт им. В.В. Докучаева РАСХН. 2008.
16. Водяницкий, Ю.Н. Изучение фаз-носителей Zn, Pb в почвах методами химического фракционирования и синхротронного рентгеновского анализа // Агрохимия. 2010. №8. С. 77-86.
17. Гавриленко, Владимир Васильевич. Генетические основы геохимической изменчивости рудной минерализации оловоносных районов: диссертация ... доктора геолого-минералогических наук: 04.00.20.- Санкт-Петербург, 1998.- 392 с.: ил. РГБ ОД, 71 99-4/41-1.
18. Геохимические методы поисков нефтяных и газовых месторождений / Барташевич О.В., Зорькин Л.М., Зубайраев С.Л., Карус Е.В., Лопатин Н.В., Могилевский Г.А., Петухов А.В., Стадник Е.В., Старобинец И.С., Строганов В.А., Ягодкин В.В. // Недра, Москва, 1980 г., 300 стр.
19. Геохимические особенности донных осадков в областях разгрузки метан-содержащих флюидов на внешнем шельфе моря Лаптевых / А. С. Рубан, М. А. Рудмин, А. К. Мазуров [и др.] // Известия Томского политехнического

университета [Известия ТПУ]. Инжиниринг георесурсов / Национальный исследовательский Томский политехнический университет (ТПУ). – 2021. – Т. 332, № 12. – [С. 76-89].

20. Геоэкология шельфа и берегов морей России / под ред. Н. А. Айбулатова. – Москва: Ноосфера, 2001.

21. Гершелис Е.В. Геохимические особенности органического вещества донных осадков в морях Восточной Арктики: диссертация ... к.г.-м.н: 25.00.09 / Гершелис Е.В.; [Место защиты: ФГАОУ ВО «НИ ТПУ»], 2018. - 143 с.

22. Грамберг И.С. Система рифтогенных грабенов шельфа моря Лаптевых как недостающего звена рифтового пояса хребта Гаккеля-Момского рифта / И.С. Грамберг, Р.М. Деменицкая, С.Б. Секретов // Доклады Академии наук СССР. – 1990. – Т. 311. – №3. – с.689–694.

23. Григорьев Н.А. Среднее содержание химических элементов в горных породах, слагающих нижнюю часть континентальной коры // Геохимия. – 2003. – № 7. – С. 785 – 792.

24. Гринько А.А. Характерные особенности молекулярного состава органического вещества осадков моря Лаптевых в районах аномального выброса метана / А. А. Гринько, И. В. Гончаров, Н. Е. Шахова [и др.] // Геология и геофизика. - 2020. - Т. 61, № 4. - С. 560-585.

25. Гуров К. И., Котельянец Е. А. Распределение Cr, Cu, Ni, Pb, Zn, Sr, Ti, Mn, Fe в донных отложениях Севастопольской бухты (Черное море) // Морской гидрофизический журнал. 2022. Т. 38, № 5. С. 512–529. EDN IOYNEZ. doi:10.22449/0233-7584-2022-5-512-529

26. Дараган-Суцова Л.А., Петров О.В., Дараган-Суцов Ю.И., Рукавишников Д.Д. Новый взгляд на геологическое строение осадочного чехла моря Лаптевых // Региональная геология и металлогения. 2010. № 41. С. 5–16.

27. Даувальтер, В. А. Геоэкология донных отложений. Даувальтер. - Мурманск: Изд-во МГТУ, 2012.- 242 с.: ил.

28. Добровольский А. Д. Моря СССР : учебное пособие для студентов вузов / А. Д. Добровольский, Б. С. Залогин. – Москва : Издательство Московского университета, 1982.
29. Драчев С.С. Тектоника рифтовой системы дна моря Лаптевых // Геотектоника. 2000, № 6, с. 43-58.
30. Заварзина Г.А., Шапабаева Д.С., Мурзин Р.Р., Захарова О.А., Колчанов Д.А. Тектоническое районирование шельфа Восточно-Сибирского и Чукотского морей на основании комплексной интерпретации геолого-геофизических данных. PRONEFTЬ. Профессионально о нефти. 2017;(2):53-60.
31. Залогин Б. С. Моря / Б. С. Залогин, А. Н. Косарев. – Москва : Мысль, 1999. – (Природа мира).
32. Запивалов Н. П. Нефтегазоносность акваторий мира: Учебное пособие / Новосиб. гос. ун-т. Новосибирск, 2009. 260 с.
33. Злобина, А.Н., Рихванов, Л.П., Барановская, Н.В., Ванг, Н., & Фархутдинов, И.М. (2019). Распределение радиоактивных и редкоземельных элементов в почвах китайской провинции Гуандун. Почвоведение.
34. Игнатьева Н. В. Роль донных отложений в круговороте фосфора в озерной экосистеме // Ладожское озеро — прошлое, настоящее, будущее. СПб.: Наука, 2002. С. 148–156.
35. Истомина В.А. Метастабильные состояния газовых гидратов / В.А. Истомина, В.Г. Квон, В.А. Дуров // Газовая промышленность; спецвыпуск "Газовые Гидраты" – 2006. – с. 32 – 36.
36. Казанин Г. С. Континентальная окраина Восточно-Сибирского моря: геологическое строение и перспективы нефтегазоносности / Г. С. Казанин, Ю. Б. Барабанова, Т. А. Кириллова-Покровская // Разведка и охрана недр. – 2017. – № 10. – С. 51–55.
37. Карпухин М.М. Трансформация и фракционный состав соединений Ni, Zn, Cu, Pb в дерново-подзолистой почве и черноземе выщелоченном в модельном эксперименте. Автореф. дисс.. канд. биол. наук. М. 2009. 24 с
38. Косько М.К., Соколов Н.Н., Кораго Е.А., Проскурнин В.Ф., Столбов

Н.М. Геология Новосибирских островов – основа интерпретации геофизических данных по Восточно-Арктическому шельфу России // Нефтегазовая геология. Теория и практика. – 2013. - Т.8. - №2.

39. Лазарева Е.В., Жмодик С.М., Карманов Н.С. и др. Геология и минерагения Северной Евразии — материалы совещания, приуроченного к 60-летию Института геологии и геофизики СО РАН СССР. Новосибирск, 2017. С. 123–124.

40. Леин А.Ю., Пименов Н.В., Саввичев А.С., Павлова Г.А., Вогт П.Р., Богданов Ю.А., Сагалевич А.М., Иванов М. В. Метан как источник органического вещества и углекислоты карбонатов на холодном сипе в Норвежском море // Геохимия, 2000, № 3. с. 268 — 281.

41. Лукашин В.Н. Геохимия микроэлементов в процессах осадкообразования в Индийском океане. — М.: Наука, 1981. 183 с.

42. Мальцев А.Е., Леонова Г.А., Бобров В.А., Кривоногов С.К., Мирошниченко Л.В., Восель Ю.С., Мельгунов М.С. Геохимия карбонатных осадков малых озер юга западной сибиря на примере голоценового разреза оз. Иткуль // Геология и геофизика. - 2020. - Т.61. - № 3. - С.378-399.

43. Меленевский В.Н. и др. Диагенез органического вещества торфа по данным пиролиза Рок Эвал // Геохимия. 2019, Т. 64, № 2, с. 206–211.

44. Меленевский, В.Н. Диагенетическая трансформация органического вещества голоценовых осадков Черного моря по данным пиролиза / В.Н. Меленевский, С.В. Сараев, Е.А. Костырева, В.А. Каширцев // Геология и геофизика. – 2017. – Т.58. – №2. – С. 273 – 289.

45. Меленевский, В.Н. Результаты исследования органического вещества современных осадков озера Белое (Западная Сибирь) по данным пиролитических методов / В.Н. Меленевский, Г.А. Леонова, А.С. Коньшев // Геология и геофизика. – 2011. – Т.52. – №6. – С. 751 – 762.

46. Мельников П.И., Мельников В.П., Царев В.П. О генерации углеводородов в толщах многолетнемерзлых пород / Известия Академии наук СССР. Серия геологическая, 1989, 2, 118-128 с.

47. Мизандронцев И. Б. Химические процессы в донных отложениях водоемов. Новосибирск: Наука, 1990. 175 с.
48. Мирошников А. Ю., Флинт М. В., Асадулин Эн. Э., Кравчишина М. Д., Лукша В. Л., Усачева А. А., Рябчук Д. В., Комаров Вл. Б. / Экологическое состояние и минералого-геохимические характеристики донных осадков Восточно-Сибирского моря // Океанология, 2020, Т. 60, № 4, стр. 595-610.
49. Морская база углеводородного сырья России и перспективы ее освоения / Ю. Н. Григоренко, Е. А. Маргулис, Ю. Н. Новиков, В. С. Соболев // Нефтегазовая геология. Теория и практика. – 2007. – № 2.
50. Национальный атлас России в 4 т. / Министерство транспорта Российской Федерации, Федеральное агентство геодезии и картографии; гл. ред. В. В. Свешников / Т. 2. Природа. Экология / отв. ред. Г. Ф. Кравченко. – Калининград: Янтарный сказ, 2007. - 1 атл. ([13], 496 с.
51. Органическое вещество донных осадков моря Лаптевых и Восточно-Сибирского моря: обзор результатов пиролиза / Е.В. Гершелис, А.С. Рубан, Д.В. Черных, Н.А. Полтавская, И.П. Семилетов // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2023. – Т. 334. – № 4. – С.149-162.
52. Павлидис Ю.А., Щербаков Ф.А. Современные донные осадки арктических морей Евразии // Океанология. 2000. Т. 40, № 1. С. 137-147.
53. Перспективы поисков нефти и газа на шельфе Восточно-Сибирского моря / Г.А. Заварзина, Р.Р. Мурзин, Д.Ш. Шапабаева, О.А. Захарова // Труды VII Международной научно-практической конференции и выставки. СанктПетербург. 2016.
54. Петров В. В., Яковлев Д. В. Геохимические особенности природных вод Центральной экологической зоны Байкальской природной территории // Региональная геология и металлогения. – 2023. – № 95. – С. 42–53. DOI: 10.52349/0869-7892\_2023\_95\_42-53.
55. Полякова И.Д., Борукаев Г.Ч. Структура и нефтегазовый потенциал Лаптевоморского региона. / Литология и полезные ископаемые, 2017, № 4, с. 322–339.

56. Происхождение аутигенных карбонатных корок на поверхности дна внешнего шельфа моря Лаптевых / М.Д. Кравчишина, А.Ю. Леин, Б.В. Баранов, Е.О. Дубинина, О.М. Дара, А.С. Саввичев, А.Ю. Мирошников, М.В. Флинт // Геология морей и океанов: Материалы XXIV Международной научной конференции (Школы) по морской геологии. – М.: ИО РАН, 2021 – Т. IV. – С. 85-89.

57. Результаты структурно-тектонического районирования потенциальных полей Северного Ледовитого океана при составлении новой циркумполярной тектонической карты Арктики / В.Ю. Глебовский, А.А. Черных, В.Д. Каминский, В.А. Поселов //Геолого-геофизические характеристики литосферы Арктического региона. Труды ВНИИОкеаногелогия. – 2012. – Вып. 8. – С. 20-29.

58. Романкевич. Е.А. Цикл органического углерода в арктических морях России / Е.А. Романкевич, А.А. Ветров. – М.: Наука, 2001. – 302 с.

59. Романовский Н.Н. Состояние толщ многолетнемерзлых пород на шельфе морей восточного сектора Российской Арктики / Н. Н. Романовский, Г.-В. Хуббертен, А. Л. Холодов, Г. С. Типенко // Криосфера Земли, 2001, т. V, № 2, с. 3-10.

60. Савонина Е.Ю., Федотов П.С., Веннрих Р. (2006) Пятистадийное динамическое фракционирование форм меди, цинка и свинца в почвах, илах и донных отложениях с применением вращающихся спиральных колонок. Журнал аналитической химии. 61(7), 759-766.

61. Сафронов А.Ф., Сивцев А.И., Чалая О.Н. и др. Начальные геологические ресурсы углеводородов шельфа моря Лаптевых // Геология и геофизика. 2013. Т. 54. № 8. С. 1275–1279.

62. Севастьянов В.С., Федулова В.Ю., Кузнецова О.В., Наймушин С.Г., Душенко Н.В., Федулов В.С., Кривенко А.П., Малова А.И., Ткаченко Е.А. Особенности распределения  $\text{CH}_4$  и  $\text{CO}_2$  в осадках арктических морей // Геохимия. - 2023. - Т. 68. - №2. - С. 163-172. doi: 10.31857/S0016752523020085.

63. Севастьянов В.С., Федулова В.Ю., Стенников А.В., Кузнецова О.В., Наймушин С.Г., Душенко Н.В., Кривенко А.П. (2021) Особенности распределения

газов в верхнем слое осадков в системе континентальный шельф моря Лаптевых – Ледовитый океан. *Океанология*. 61(4), 472-487.

64. Сейсмостратиграфия и этапы геологической истории осадочных бассейнов Восточно-Сибирского и Чукотского морей и сопряженной части Американо-Сибирского бассейна / А. М. Никишин, К. Ф. Старцева, В. Е. Вержбицкий [и др.] // *Геотектоника*. – 2019. – № 6. – С. 3–26.

65. Семенов П.Б., Малышев С.А., Гусев Е.А. Уникальные особенности состава органического вещества донных осадков прибрежной акватории о-ва Комсомолец (по данным распределения n-алканов в донных осадках) // *Рельеф и четвертичные образования Арктики, Субарктики и Северо-Запада России*. Выпуск 5. 2019, с. 43-46.

66. Семилетов И.П. Разрушение мерзлых пород побережья как важный фактор в биогеохимии шельфовых вод Арктики // *Доклады академии наук, геофизика*, 1999, т. 368, № 5, с. 679 — 682.

67. Сергиенко В.И., Лобковский Л.И., Шахова Н.Е., Романовский Н.Н., Григорьев М.Н., Семилетов И.П., Дударев О.В., Кошурников А.В., Самаркин В.А., Тумской В.Е., Чаркин А.Н., Чувилин Е.М. Комплексные биогеохимические, геологические и геофизические исследования в системе р. Лена - море Лаптевых // *Семинар по проблемам эволюции природной среды в Арктической зоне*. 11 мая 2012 г.

68. Серебренникова О.В. Геохимические методы при поиске и разведке нефти и газа: Учебное пособие. – Ханты-Мансийск, РИЦ ЮГУ, 2008. – 172 с.

69. Скворцов М.Б., Дзюбло А.Д., Грушевская О.В., Кравченко М.Н., Уварова И.В. Качественная и количественная оценка перспектив нефтегазоносности шельфа моря Лаптевых // *Геология нефти и газа*. - 2020. - № 1 - С. 5-19. DOI: 10.31087/0016-7894-2020-1-5-19.

70. Слесарь Н.И. Методические основы анализа объектов. СПб.: Изд-во ВВМ, 2015. – 40 с.

71. Толстов А.В. // *Наука и техника в Якутии*. 2011. № 2 (21). С. 16–23.

72. Турова Е.С., Осипов Г.А. 1996. Изучение структуры микробного сообщества, активного в биотрансформации минералов железа в каолине // Микробиология. Т. 65. № 5. С. 682–689.

73. Ульяновцев А. С., Полякова Н. В., Трухин<sup>1</sup> И. С., Паротькина Ю. А. Сравнительная характеристика методов выделения поровой воды из донных отложений и многолетнемерзлых пород губы Буор-Хая (море Лаптевых)// Океанология, 2021, том 61, № 5, с. 831–837.

74. Формы нахождения урана в углях и торфах Северной Азии [Электронный ресурс] / С. И. Арбузов [и др.] // Известия Томского политехнического университета [Известия ТПУ] / Томский политехнический университет (ТПУ) . — 2011 . — Т. 319, № 1 : Науки о Земле . — [С. 109-115].

75. Хаин В.Е., Филатова Н.И., Полякова И.Д. Тектоника, геодинамика и перспективы нефтегазоносности Восточно-Арктических морей и их континентального обрамления. – М.: Наука, 2009. – С. 193-203.

76. Химический анализ в геологии и геохимии / науч. Ред. Г.Н. Аношин // Рос. Акад. Наук, Сибирское отделение, Ин-т геологии и минералогии им. В.С. Соболева. – Новосибирск: Академическое издательство «Гео», 2016. – 622

77. Цикл углерода в морях Восточной Арктики на рубеже XX–XXI веков. Книга 1. Транспорт и трансформация углерода в системе «суша–шельф»: монография / И.П. Семилетов, О.В. Дударев, И.И. Пипко и др.; Томский политехнический университет. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2017. – 536 с.

78. Шахова Н.Е., Алексеев В.А., Семилетов И.П. Прогноз эмиссии метана на Восточно-Сибирском шельфе // Доклады Академии Наук, 2010, т. 430., №4, с. 533 — 536. Шахова Н.Е., Никольский Д.Ю., Семилетов И.П. О современном состоянии подводной мерзлоты на Восточно-Сибирском шельфе: тестирование результатов моделирования данными натурных измерений // Доклады Академии Наук, 2009б, т. 429, №4, с. 541 — 544.

79. Шахова Н.Е., Сергиенко В.И., Семилетов И.П. Вклад Восточно-Сибирского шельфа в современный цикл метана // Вестник РАН, 2009а, т. 79, № 6,



с. 507 — 518.

80. Шварцев С.Л. Гидрогеохимия зоны гипергенеза. – 2-е изд., исправл. И доп. – М.: Недра, 1998. – 366 с.

81. Шварцев С.Л. Общая гидрогеология: Учебник для вузов. 2-е изд., перераб. и доп. М.: Издательство Альянс, 2012. - 601 с.

82. Шерышева Н.Г., Осипов Г.А., Лупкина Е.Г. (2009) Характеристика донного микробного сообщества озера Карымского (Восточная Камчатка) с применением метода газовой хромато-масс-спектрометрии // Сохранение биоразнообразия Камчатки и прилегающих морей: Материалы XI международной конференции, Петропавловск-Камчатский. С. 77-81.

83. Шкарубо С.И., Заварзина Г.А. Стратиграфия и характеристика сейсмических комплексов осадочного чехла западной части шельфа моря Лаптевых. / Нефтегазовая геология. Теория и практика. – 2011. -Т.6. - №2.

84. Acevedo-Figueroa D., Jiménez B. D., Rodríguez-Sierra C. J. Trace metals in sediments of two estuarine lagoons from Puerto Rico // Environmental Pollution. 2006. Vol. 141, iss. 2. P. 336– 342. doi:10.1016/j.envpol.2005.08.037

85. Aharon, P.; Fu, B. Microbial sulfate reduction rates and sulfur and oxygen isotope fractionations at oil and gas seeps in deepwater Gulf of Mexico. Geochim. Cosmochim. Acta 2000, 64, 233–246.

86. Algeo, T.J.; Tribovillard, N. Environmental analysis of paleoceanographic systems based on molybdenum-uranium covariation. Chem. Geol. 2009, 268, 211–225.

87. Aloisi, G., Bouloubassi N. V., Heijs S. K., Pancost R. D., Pierre C., Damste J.S.S., Gottschal J.C., Forney L.J. and Rouchy J.M. CH<sub>4</sub>-consuming microorganisms and the formation of carbonate crusts at cold seeps // Earth and Planetary Science Letters, 2002, v.203(1), p.195 — 203.

88. Andrews, T., Gregory, J. M., Webb, M. J., & Taylor, K. E. (2015). Forcing, feedbacks and climate sensitivity in CMIP5 coupled atmosphere-ocean climate models. Geophysical Research Letters, 39(9), L09712.

89. Bacon J. R., Hewitt I. J., Cooper P. Reproducibility of the BCR sequential extraction procedure in a long-term study of the association of heavy metals with soil

components in an upland catchment in Scotland // *Science of the Total Environment*. 2005. 337(1-3). P. 191-205.

90. Baranov B., Galkin S., Vedenin A. et al. Methane seeps on the outer shelf of the Laptev Sea: characteristic features, structural control, and benthic fauna // *Geo-Marine Letters*. 2020. <https://doi.org/10.1007/s00367-020-00655-7>.

91. Bayon, G.; Pierre, C.; Etoubleau, J.; Voisset, M.; Cauquil, E.; Marsset, T.; Sultan, N.; Le Drezen, E.; Fouquet, Y. Sr/Ca and Mg/Ca ratios in Niger Delta sediments: Implications for authigenic carbonate genesis in cold seep environments. *Mar. Geol.* **2007**, *241*, 93–109.

92. Behar F., Beaumont B., De B., Penteadó H.L. 2001. Rock-Eval 6 technology: performances and developments. *Oil & Gas Science and Technology, Revue IFP* **56**: 111–134.

93. Behavior of major and minor elements in a temperate river estuary to the coastal sea / S. Patra, C.Q. Liu, F.S. Wang, S.L. Li, B.L. Wang // *Int. J. Environ. Sci. Technol.* – 2012. – V. 9. – P. 647–654.

94. Bengtsson L. Phosphorus release from a highly eutrophic lake sediment // *Verh. Internat. Verein. Limnol.* 1975. № 19. P. 1107–1116.

95. Berner, R.A., 2002. Examination of hypotheses for the Permo-Triassic boundary extinction by carbon cycle modeling. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **99**, 4172–4177.

96. Blouidi M. K., Duplay J., Quaranta G. Heavy metal contamination of coastal lagoon sediments by anthropogenic activities: the case of Nador (East Morocco) // *Environmental Geology*. 2009. Vol. 56, iss. 5. P. 833–843. <https://doi.org/10.1007/s00254-007-1184-x>.

97. Boetius A, Wenzhöfer F. 2013. Seafloor oxygen consumption fuelled by methane from cold seeps. *Nature Geoscience*, **6**(9): 725–734. doi: 10.1038/ngeo1926.

98. Boetius, Antje; Ferdelman, Timothy G; Lochte, Karin (2000): Bacterial activity in sediments of the deep Arabian Sea. // *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, **47**(14), 2835-2875, [https://doi.org/10.1016/S0967-0645\(00\)00051-5](https://doi.org/10.1016/S0967-0645(00)00051-5).

99. Bostrom B., Jansson M. & Forsberg C. Phosphorus release from lake sediments // Arch. Hydrobiol. Beih. Ergebn. Limnol. 1982. № 18. P. 5–59.
100. Bovee, R.J. and Pearson, A. (2014), Strong influence of the littoral zone on sedimentary lipid biomarkers in a meromictic lake. *Geobiology*, 12: 529–541. <https://doi.org/10.1111/gbi.12099>.
101. Bray, E.E.; Evans, E.D. Distribution of n-paraffins as a clue to recognition of source beds. *Geochim. Cosmochim. Acta* 1961, 22, 2–15.
102. Bröder, L., Andersson, A., Tesi, T., Semiletov, I., & Gustafsson, Ö. 2019. Quantifying degradative loss of terrigenous organic carbon in surface sediments across the Laptev and East Siberian Sea. *Global Biogeochemical Cycles* 33: 85–99.
103. Bröder, L.; Tesi, T.; Salvadó, J.A.; Semiletov, I.P.; Dudarev, O.V.; Gustafsson, Ö. Fate of terrigenous organic matter across the Laptev Sea from the mouth of the Lena River to the deep sea of the Arctic interior. *Biogeosciences* **2016**, *13*, 5003–5019.
104. Budko, D.F., Demina, L.L., Lisitzin, A.P. et al. Occurrence forms of trace metals in recent bottom sediments from the White and Barents Seas. *Dokl. Earth Sc.* 474, 552–556 (2017). <https://doi.org/10.1134/S1028334X17050014>.
105. Campbell, K.A.; Francis, D.A.; Collins, M.; Gregory, M.R.; Nelson, C.S.; Greinert, J.; Aharon, P. Hydrocarbon seep-carbonates of a Miocene forearc (East Coast Basin), North Island, New Zealand. *Sediment. Geol.* 2008, 204, 83–105.
106. Capelle, D. W., Kuzyk Zou Zou, A., Papakyriakou, T., Guéguen, C., Miller, L. A., Macdonald, R. W. 2020. Effect of terrestrial organic matter on ocean acidification and CO<sub>2</sub> flux in an Arctic shelf sea. *Progress in Oceanography* 185: 102319.
107. Cassarini, C., Zhang, Y., & Lens, P. N. (2018). Pressure sensitivity of ANME-3 predominant anaerobic methane oxidizing community from coastal marine Lake Grevelingen sediment. *BioRxiv*.
108. Chapin, F. S., Torn, M., Tateno M. 1996. Principles of Ecosystem Sustainability. *American Naturalists* 148(6): 1016-1037.

109. Chappaz A., Lyons T.W., Gregory D.D., Reinhard C.T., Gill B.C., Li C., Large R.R. Does pyrite act as an important host for molybdenum in modern and ancient euxinic sediments? *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2014, vol. 126, pp. 112–122. 49.
110. Chen F. Evidence of intense methane seepages from molybdenum enrichments in gas hydrate-bearing sediments of the northern South China Sea / F. Chen, Y. Hu, D. Feng, X. Zhang, S. Cheng, J. Cao, H. Lu, D. Chen // *Chemical Geology*. – 2016. – V. 443. – P. 173–181.
111. Collins M., Sutherland M., Bouwer L., Cheong S.M., Frölicher T., Jacot Des Combes H., Koll Roxy M., Losada I., McInnes K., Ratter B., Rivera-Arriaga E., Susanto R.D., Swingedouw D., Tibig L. Extremes, Abrupt Changes and Managing Risk. In IPCC Special Report on the Ocean and Cryosphere in a Changing Climate. Cambridge University Press, Cambridge, 2019, pp. 589–655.
112. Cornwell J. C. The geochemistry of manganese, iron and phosphorus in an Arctic lake // *Diss. abst. int. pt. B.-Sci. & Eng.* 1985. 45(9). 249 p.
113. Cramer B., Franke D. Indications for an active petroleum system in the Laptev Sea, NE Siberia // *Jour. Petrol. Geology*. 2005. V. 28(4). P. 369–384.
114. Crémière A, Lepland A, Chand S, et al. 2016. Timescales of methane seepage on the Norwegian margin following collapse of the Scandinavian Ice Sheet. *Nature Communications*, 7(1): 11509.doi: 10.1038/ncomms11509.
115. Dallimore, S.R.; Collett, T.S. Interpermafrost gas hydrates from a deep core hole in the Mackenzie Delta, Northwest Territories, Canada. *Geology* 1995, 23, 527–530.
116. Damm E., Helmke E., Thoms S., Schauer U., Nöthig E., Bakker K., Kiene R.P., Methane production in aerobic oligotrophic surface water in the central Arctic Ocean, *Biogeosciences*, 2010, vol. 7, pp. 1099–1108.
117. Damm E., Thoms S., Beszczynska-Möller A., Nöthig E., Kattner G. Methane excess production in oxygen-rich polar water and a model of cellular conditions for this paradox. *Polar Science*, 2015, vol. 9, pp. 327–334.
118. de Angelis, M.A., Reysenback, A.-L., Baross, J.A. Surfaces of hydrothermal vent invertebrates: sites of elevated microbial methane oxidation activity. // *Limnology and Oceanography*, 1991, v.36, p.570 — 577.

119. Demina, L.L., Budko, D.F., Novigatsky, A.N., Alexceeva, T.N., Kochenkova, A.I. (2018). Occurrence Forms of Heavy Metals in the Bottom Sediments of the White Sea. In: Lisitsyn, A., Demina, L. (eds) Sedimentation Processes in the White Sea. The Handbook of Environmental Chemistry, vol 82. Springer, Cham.
120. Dickens G R. 2003. CLIMATE: a methane trigger for rapid warming?. *Science*, 299(5609): 1017–1017.doi: 10.1126/science.1080789.
121. Dickens G.R. Sulfate profiles and barium fronts in sediment on the Blake Ridge: present and past methane fluxes through a large as hydrate reservoir // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 2001. – V. 65. – P. 529–543.
122. Dickens, G.R., 2011. Down the rabbit hole: toward appropriate discussion of methane release from gas hydrate systems during the Paleocene-Eocene thermal maximum and other past hyperthermal events. *Clim. Past* 7, 831–846.
123. Dickens, G.R., O’Neil, J.R., Rea, D.K., Owen, R.M., 1995. Dissociation of oceanic methane hydrate as a cause of the carbon isotope excursion at the end of the Paleocene. *Paleoceanography* 10, 965–971.
124. Disnar, J.R., Guillet, B., Keravis, D., Di-Giovanni, C., Sebag, D., 2003. Soil organic matter (SOM) characterization by Rock-Eval pyrolysis: scope and limitations. *Organic Geochemistry* 34: 327–343.
125. Drachev S.S., Malyshev N.A., Nikishin A.M. Tectonic history and petroleum geology of the Russian Arctic Shelves: an overview // Geological society, London, petroleum geology conference series. – Geological Society of London, 2010. Vol. 7. No. 1. Pp. 591–619.
126. Dworkin M., Falkow S., Rosenberg E., Schleifer K-H., Stackebrandt E. The Prokaryotes / A Handbook on the Biology of Bacteria, Third Edition, Volume 2: Ecophysiology and Biochemistry, Springer, 2006, 1241 p.
127. Eglinton, G., & Hamilton, R. J. (1967). Leaf epicuticular waxes. *Science*, **156**(3780), 1322–1335.
128. Eglinton, T. I., Aluwihare, L. I., Bauer, J. E., Druffel, E. R. M., & McNichol, A. P. (1996). Gas chromatographic isolation of individual compounds from complex

matrices for radiocarbon dating. *Analytical Chemistry*, 68(5), 904–912.  
<https://doi.org/10.1021/ac9508513>

129. Eglinton, T. I., Benitez-Nelson, B. C., Pearson, A., McNichol, A. P., Bauer, J. E., & Druffel, E. R. M. (1997). Variability in radiocarbon ages of individual organic compounds from marine sediments. *Science*, 277(5327), 796–799.  
<https://doi.org/10.1126/science.277.5327.796>.

130. Ekpo B.O., Oyo-Ita O.E., Wehner H. Even-n-alkane/alkene predominances in surface sediments from the Calabar River, SE Niger Delta, Nigeria // *Naturwissenschaften* 2005. Vol. 92. P. 341-346.

131. Elias V.O., Simoneit B.R.T., Cardoso J.N. Even n-alkane predominances on the Amazon shelf and a Northeast Pacific hydrothermal system // *Naturwissenschaften*. 1997. Vol. 84. P. 415- 420.

132. Feely, R. A., Doney, S. C., & Cooley, S. R. (2009). Ocean acidification: Present conditions and future changes in a high-CO<sub>2</sub> world. *Oceanography*, 22(4), 36–47.

133. Feely, R. A., Sabine, C. L., Lee, K., Berelson, W., Kleypas, J., Fabry, V. J., & Millero, F. J. (2004). Impact of anthropogenic CO<sub>2</sub> on the CaCO<sub>3</sub> system in the oceans. *Science* (New York, N.Y.), 305(5682), 362–366.  
<https://doi.org/10.1126/science.1097329>

134. Feely, R.A., Sabine, C.L., Lee, K., Berelson, W., Kleypas, J., Fabry, V.J., Millero, F.J., 2004. Impact of anthropogenic CO<sub>2</sub> on the CaCO<sub>3</sub> system in the oceans. *Science* 305. – pp. 362–366.

135. Feng, X.; Gustafsson; Holmes, R.M.; Vonk, J.E.; Van Dongen, B.E.; Semiletov, I.P.; Dudarev, O.V.; Yunker, M.B.; MacDonald, R.W.; Montluçon, D.B.; et al. Multi-molecular tracers of terrestrial carbon transfer across the pan-Arctic: Comparison of hydrolyzable components with plant wax lipids and lignin phenols. *Biogeosciences* **2015**, *12*, 4841–4860.

136. Filgueiras A.V., Lavilla I. and Bendicho C., 2002. Chemical sequential extraction for metal partitioning in environmental solid samples. *Journal of Environmental Monitoring* 4, 823–857.

137. Freeman, K. H., Wakeham, S. G., & Hayes, J. M. (1994). Predictive isotopic biogeochemistry: Hydrocarbons from anoxic marine basins. *Organic Geochemistry*, 21(6-7), 629–644. [https://doi.org/10.1016/0146-6380\(94\)90009-4](https://doi.org/10.1016/0146-6380(94)90009-4).
138. Frieling, J., Svensen, H.H., Planke, S., Cramwinckel, M.J., Selnes, H., Sluijs, A., 2016. Thermogenic methane release as a cause for the long duration of the PETM. *Proc. Natl. Acad. Sci.* 113, 12059–12064.
139. Fritz, M., Vonk, J. E. & Lantuit, H. 2017. Collapsing Arctic coastlines. *Nature Climate Change* 7: 6–7.
140. Froelich, P. N., Klinkhammer, G. P., Bender, M. L., Luedtke, N. A., Heath, G. R., Cullen, D., et al. (1979). Early oxidation of organic matter in pelagic sediments of the eastern equatorial Atlantic: Suboxic diagenesis. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 43, 1075–1090.
141. Garcia-Tigreros, F. et al. Estimating the impact of seep methane oxidation on ocean pH and dissolved inorganic radiocarbon along the US mid-Atlantic Bight. *J. Geophys. Res. Biogeosci.* **126**, e2019JG005621 (2021).
142. Garcia-Tigreros, F., Leonte, M., Ruppel, C.D., Ruiz-Angulo, A., Joung, D.J., Young, B., Kessler, J.D., 2021. Estimating the impact of seep methane oxidation on ocean pH and dissolved inorganic radiocarbon along the U.S. mid-Atlantic bight. *J. Geophys. Res. Biogeosciences* 126 e2019JG005621.
143. Gershelis (Panova) E. V. , Kashapov R. S. , Ruban A. S. , Oberemok I. A. , Leonov A. A. , Chernykh D. V. , Dudarev O. V. , Semiletov I. P. Исследование состава органического вещества донных осадков моря Лаптевых с применением метода Rock-Eval // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов = Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering. - 2020 - Т. 331 - №. 8. - С. 189-198. doi: 10.18799/24131830/2020/8/2780.
144. Gershelis, E., Goncharov, I., Dudarev, O., Ruban, A., & Semiletov, I. 2019. Characterization of organic matter in bottom sediments of Ivashkina Lagoon, Laptev Sea. *E3S Web of Conferences* 98: 06006.
145. Gershelis, E.; Grinko, A.; Oberemok, I.; Klevantseva, E.; Poltavskaya, N.; Ruban, A.; Chernykh, D.; Leonov, A.; Guseva, N.; Semiletov, I. Composition of

Sedimentary Organic Matter across the Laptev Sea Shelf: Evidences from Rock-Eval Parameters and Molecular Indicators. *Water* 2020, 12, 3511. <https://doi.org/10.3390/w12123511>.

146. Gleyzes, C., Tellier, S., and Astruc, M.: Fractionation studies of trace elements in contaminated soils and sediments: a review of sequential extraction procedures, *TrAC-Trend. Anal. Chem.*, 21, 451–467, 2002.

147. Gobeil, C., Sundby, B., Macdonald, R. W., & Smith, J. N. (2001). Recent change in organic carbon flux to Arctic Ocean deep basins: Evidence from acid volatile sulfide, manganese, and rhenium discord in sediments. *Geophysical Research Letters*, 28, 1743–1746.

148. Gong, C., & Hollander, D. J. (1997). Differential contribution of bacteria to sedimentary organic matter in oxic and anoxic environments, Santa Monica Basin, California. *Organic Geochemistry*, 26(9-10), 545–563. [https://doi.org/10.1016/S0146-6380\(97\)00018-1](https://doi.org/10.1016/S0146-6380(97)00018-1).

149. Grinko A.A. Sediment Organic Matter in Areas of Intense Methane Release in the Laptev Sea: Characteristics of Molecular Composition. / A.A. Grinko, I.V. Goncharov, N.E. Shakhova, Ö. Gustafsson, N.V. Oblasov, E.A. Romankevich, A. G. Zarubin, R.S. Kashapov, D.V. Chernykh, E.V. Gershelis, O.V. Dudarev, A.K. Mazurov, I.P. Semiletov // *Russ. Geol. Geophys.* – 2020. – V. 61 (4). – PP. 456–477. doi: <https://doi.org/10.15372/RGG2019150>.

150. Günther, F., Overduin, P. P., Sandakov, A. V., Grosse, G., and Grigoriev, M. N. 2013. Short- and long-term thermo-erosion of ice-rich permafrost coasts in the Laptev Sea region. *Biogeosciences* 10: 4297 - 4318.

151. Guseva, N. V. Features of the Formation of Geochemical Types of Natural Waters in Certain Regions of Central Eurasia / N. V. Guseva // *Geochemistry International* . — 2020 . — Vol. 58, iss. 13 . — [P. 1443–1476].

152. Forstner U. Chemical forms of metal enrichment in recent sediments // *A m stutz G. et al. (Eds.). Ore genesis.* — N.Y.: Springer-Verlag, 1982. — P. 191-199.



153. Haley, B.A., Klinkhammer, G.P., McManus, J. (2004) Rare earth elements in pore waters of marine sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 68, 1265–1279. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2003.09.012>.
154. Hansen, H.P.; Koroleff, F. Determination of nutrients. In *Methods of Seawater Analysis: Third, Completely Revised and Extended Edition*; Wiley Blackwell: Hoboken, NJ, USA, 2007; pp. 159–228.
155. Hare A.A., Kuzyk Z.Z.A., Macdonald R.W., Sanei H., Barber D., Stern G.A., Wang F. 2014. Characterization of sedimentary organic matter in recent marine sediments from Hudson Bay, Canada, by Rock-Eval pyrolysis. *Organic Geochemistry* 68: 52–60.
156. Hartikainen H. Phosphorus and its reactions in terrestrial soils and lake sediments // *J. Sci. Agr. Soc. Finland* 1979. № 51. P. 535–624.
157. Helz, G.R.; Miller, C.V.; Charnock, J.M.; Mosselmans, J.F.W.; Patrick, R.A.D.; Garner, C.D.; Vaughan, D.J. Mechanism of molybdenum removal from the sea and its concentration in black shales: EXAFS evidence. *Geochim. Cosmochim. Acta* **1996**, 60, 3631–3642.
158. Himer, A. Metal-organic associations in sediments - I, comparison of unpolluted recent and ancient sediments and sediments affected by anthropogenic pollution / A. Himer, K. Kritsotakis, H. Tobschall // *Appl. Geochem.* 1990.-Vol. 5.-P. 491-506.
159. Hinrichs, K. U., & Boetius, A. (2002). The anaerobic oxidation of methane: new insights in microbial ecology and biogeochemistry. In *Ocean Margin Systems* (pp. 457-477). Springer, Berlin, Heidelberg.
160. Hoegh-Guldberg, O., & Bruno, J.F. (2010). The impact of climate change on the world's marine ecosystems. *Science*, 328(5985), 1523-1528. DOI: 10.1126/science.1189930.
161. Holmes, R. M., McClelland, J. W., Peterson, B. J., Shiklomanov, I. A., Shiklomanov, A. I., Zhulidov, A. V., Gordeev, V. V., Bobrovitskaya, N. N. 2002. A circumpolar perspective on fluvial sediment flux to the Arctic ocean. *Global Biogeochemical Cycles* 16(4): 14–45.

162. Holtvoeth J., Vogel H., Wagner B., and Wolff G. A. Lipid biomarkers in Holocene and glacial sediments from ancient Lake Ohrid (Macedonia, Albania). *Biogeosciences*, 7, 3473–3489, 2010.
163. Horowitz, A; Cronan, DS (1976): The geochemistry of basal sediments from the North Atlantic Ocean. *Marine Geology*, 20(3), 205-228, [https://doi.org/10.1016/0025-3227\(76\)90116-X](https://doi.org/10.1016/0025-3227(76)90116-X)
164. Hu Y. Impact of anaerobic oxidation of methane on the geochemical cycle of redox-sensitive elements at cold-seep sites of the northern South China Sea / Y. Hu, F. Dong, L. Qianyong, X. Zhen, C. Linying, C. Duofu // *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, Volume 122, 2015, pp. 84-94.
165. Hu Y. New insights into cerium anomalies and mechanisms of trace metal enrichment in authigenic carbonate from hydrocarbon seeps / Y. Hu, D. Feng, J. Peckmann, H. H. Roberts, D. Chen // *Chemical Geology*, Volume 381, 2014, pp. 55-66.
166. Hu, Y., Chen, L., Feng, D., Liang, Q., Xia, Z., Chen, D., 2017. Geochemical record of methane seepage in authigenic carbonates and surrounding host sediments: a case study from the South China Sea. *J. Asian Earth Sci.* 138, 51–61. <https://doi.org/10.1016/j.jseaes.2017.02.004>.
167. Huangfu Y., Essington M.E., Hawkins S.A., Walker F.R., Schwartz J.S., Layton A.C., Hull R.A. Evaluation of Nitric Acid Extraction of Elements from Soils and Sediments in Two watersheds in East Tennessee // *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 2019, vol. 50, no.11, pp.1358-1369.
168. Hugelius, G., Strauss, J., Zubrzycki, S., Harden, J. W., Schuur, E. A. G., Ping, C.-L., Schirrmeyer, L., Grosse, G., Michaelson, G. J., Koven, C. D., O'Donnell, J. A., Elberling, B., Mishra, U., Camill, P., Yu, Z., Palmtag, J., and Kuhry, P.: Estimated stocks of circumpolar permafrost carbon with quantified uncertainty ranges and identified data gaps, *Biogeosciences*, 11, 6573–6593, <https://doi.org/10.5194/bg-11-6573-2014>, 2014.
169. Hutchinson G. E. The phosphorus cycle in lakes // *A treatise of limnology*. NY, 1957. V. 1. C. 12. P. 727–752.

170. Impact of anaerobic oxidation of methane on the geochemical cycle of redox-sensitive elements at cold-seep sites of the northern South China Sea / Y. Hu, D. Feng, Q. Liang, Z. Xia, L. Chen, D. Chen // *Deep-Sea Research II*. – 2015. – V. 122. – P. 84–94.

171. IPCC, 2014: *Climate Change 2014: Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change* [Text] // IPCC. – 2014. – P. 151.

172. IPCC, 2019: *IPCC Special Report on the Ocean and Cryosphere in a Changing Climate* [H.-O. Pörtner, D.C. Roberts, V. Masson-Delmotte, P. Zhai, M. Tignor, E. Poloczanska, K. Mintenbeck, A. Alegría, M. Nicolai, A. Okem, J. Petzold, B. Rama, N.M. Weyer (eds.)]. Cambridge University Press, Cambridge, UK and New York, NY, USA, 755 pp. <https://doi.org/10.1017/9781009157964>.

173. IPCC, 2023: *Summary for Policymakers. In: Climate Change 2023: Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change* [Core Writing Team, H. Lee and J. Romero (eds.)]. IPCC, Geneva, Switzerland, pp. 1-34, doi: 10.59327/IPCC/AR6-9789291691647.001.

174. Istomin, V.A.; Kwon, V.G.; Rodger, P.M. Aspect of gas hydrates decomposition kinetics and their environmental impacts. *Gas Ind. Russ.* 2009, 113, 21–27.

175. Jacobs P., Lenssen N.J.L., Schmidt G.A., Rohde R.A. The Arctic is now warming four times as fast as the rest of the globe // AGU Fall Meeting. –December 2021. –A13E-02.2.

176. Jakobsson M. Hypsometry of the Arctic Ocean and its constituent seas // *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 2002, v. 3, no. 5.

177. Jensen, L. T., Wyatt, N. J., Twining, B. S., Rauschenberg, S., Landing, W. M., Sherrell, R. M., & Fitzsimmons, J. N. (2019). Biogeo-chemical cycling of dissolved zinc in the western Arctic (Arctic GEOTRACES GN01). *Global Biogeochemical Cycles*, 33.

178. Jiang, G., Kennedy, M.J., Christie-Blick, N., 2003. Stable isotopic evidence for methane seeps in Neoproterozoic postglacial cap carbonates. *Nature* 426, 822–826.
179. Joye S.B., Boetius A., Orcutt N.B., Montoya J. P., Schulz H.N., Erickson M.J., Lugo S.K. The anaerobic oxidation of methane and sulfate reduction in sediments from Gulf of Mexico cold seeps // *Chemical Geology*, 2004, v.205, p.219 — 238.
180. Kallmeyer, J., Pockalny, R., Adhikari, R. R., Smith, D. C., & D'Hondt, S. (2012). Global distribution of microbial abundance and biomass in subseafloor sediment. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 109(40), 16213–16216.
181. Karlsson, E.S.; Brüchert, V.; Tesi, T.; Charkin, A.; Dudarev, O.; Semiletov, I.; Gustafsson, O. Contrasting regimes for organic matter degradation in the East Siberian Sea and the Laptev Sea assessed through microbial incubations and molecular markers. *Mar. Chem.* 2015.
182. Ketzer M, Praeg D, Pivel MA et al (2019) Gas seeps at the edge of the gas hydrate stability zone on Brazil's continental margin. *Geosciences* 9(5):193. <https://doi.org/10.3390/geosciences9050193>.
183. Kim, B., Zhang, Y.G., 2022. Methane hydrate dissociation across the Oligocene-Miocene boundary. *Nat. Geosci.* 15, 203–209.
184. Kipp, L. E., Charette, M. A., Moore, W. S., Henderson, P. B., & Rigor, I. G. (2018). Increased fluxes of shelf-derived materials to the central Arctic Ocean. *Science Advances*, 4.
185. Kozina N.V., Reykhard L.Ye., Dara O.M., Gordeev V.V. Characteristic property of the formation of authigenic minerals in bottom sediments of the South Caspian Basin under hydrogen sulfide contamination conditions. *Oceanology*, 2021, Vol. 61, No. 6, pp. 1006–1015.
186. Krylov A.A., Novikov M.A., Kovachev S.A., Roginskiy K.A., Ilinsky D.A., Ganzha O.Y., Ivanov V.N., Timashkevich G.K., Samylina O.S., Lobkovsky L.I., Semiletov I.P. Features of Seismological Observations in the Arctic Seas. *Journal of Marine Science and Engineering*, 2023, vol. 11, no. 2221.

187. Kubeneck, L. J., Lenstra, W. K., Malkin, S. Y., Conley, D. J., & Slomp, C. P. (2021). Phosphorus burial in vivianite-type minerals in methane-rich coastal sediments. *Marine Chemistry*, 231 (February).
188. Kuzyk Z.Z.A., Gobeil C., Goñi M.A., Macdonald R.W. Early diagenesis and trace element accumulation in North American Arctic margin sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2017, vol. 203, pp. 175–200.
189. Lee C.-L., Fang M.-D., Hsieh M.-T. Characterization and distribution of metals in surficial sediments in Southwestern Taiwan // *Marine Pollution Bulletin*. 1998. Vol. 36, iss. 6. P. 464–471.
190. Leifer I. Validation of mobile in situ measurements of dairy husbandry emissions by fusion of airborne/surface remote sensing with seasonal context from the Chino Dairy Complex / I. Leifer, C. Melton, D.M. Tratt, K.N. Buckland, C.S. Chang, J. Frash, J.L. Hall, A. Kuze, B. Leen, L. Clarisse, T. Lundquist, M. Van Damme, S. Vigil, S. Whitburn, L. Yurganov / *Environ. Pollut.*, 242 (2018), pp. 2111-2134.
191. Lein A.Y., Ivanov M.V. Biogeochemical Methane Cycle in the Ocean. Nauka: Moscow, Russia, 2009, p. 464.
192. Li L., Wang X., Ren Y., Su H., Hu L., Yang G., Li Z., Bosin A.A., Astakhov A.S., Chen J., Liu Y., Shi X. Enrichment of trace metals (V, Cu, Co, Ni, and Mo) in Arctic sediments –from Siberian Arctic shelves to the basin. *Journal of Geophysical Research. Oceans*, 2021, vol. 126, e2020JC016960.
193. Li Y. Distribution patterns of the elements in the ocean: A synthesis // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1991, v. 55, p. 3223—3240.
194. Li, N.; Yang, X.; Peng, J.; Zhou, Q.; Chen, D. Paleo-cold seep activity in the southern South China Sea: Evidence from the geochemical and geophysical records of sediments. *J. Asian Earth Sci.* 2018, 168, 106–111.
195. Lin Z., Sun X., Strauss H., Lu Y., Gong J., Xu L., Lu H., Teichert B.M.A., Peckmann J. Multiple sulfur isotope constraints on sulfate-driven anaerobic oxidation of methane: Evidence from authigenic pyrite in seepage areas of the South China Sea. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2017, vol. 211, pp. 153–173.

196. Luchin V.A., Semiletov I.P., Weller G.E. Changes in the Bering Sea region: atmosphere – ice – water system in the second half of the twentieth century // *Progress in Oceanography*, 2002, v. 55, Issues1-2, p.23 — 44.
197. Łukawska-Matuszewska, K., & Graca, B. (2018). Pore water alkalinity below the permanent halocline in the Gdańsk Deep (Baltic Sea) - Concentration variability and benthic fluxes. *Marine Chemistry*, 204(May), 49–61.
198. Macdonald D. D. Development and evaluation of sediment quality guidelines for Florida coastal waters // *Ecotoxicology*. 1996. Vol. 5, iss. 4. P. 253–278.
199. Makou, M., Eglinton, T., McIntyre, C., Montluçon, D., Antheaume, I., & Grossi, V. (2018). Plant wax n-alkane and n-alkanoic acid signatures overprinted by microbial contributions and old carbon in meromictic lake sediments. *Geophysical Research Letters*, 45, 1049–1057.
200. Malakhova, V.V., & Golubeva, E. (2022). Model Study of the Effects of Climate Change on the Methane Emissions on the Arctic Shelves. *Atmosphere*. V. 6.
201. Martens C.S., Berner R.A. Methane production in the interstitial waters of sulfate-depleted marine sediments. *Science*, 1974, vol. 185, pp.1167–1169.
202. Marz, C., Poulton, S. W., Brumsack, H.-J., & Wagner, T. (2012). Climate-controlled variability of iron deposition in the Central Arctic Ocean (southern Mendeleev Ridge) over the last 130,000 years. *Chemical Geology*, 330–331, 116–126.
203. Marzi, R.; Torkelson, B.E.; Olson, R.K. A revised carbon preference index. *Org. Geochem.* 1993, 20, 1303–1306.
204. Matsumoto R. Vuggy Carbonate Crust Formed by Hydrocarbon Seepage on the Continental Shelf of Baffin Island Northeast Canada. *Geochemistry Journal*, 1990, vol. 24, pp. 143–58.
205. McLaren R.G., Crawford D.V. Studies on soil copper. I. The fractionation of copper in soils // *J. Soil Sci.* 1973. V. 24. № 2. P. 172-181.
206. McLennan S.M. Relationships between the trace element composition of sedimentary rocks and upper continental crust // *Geochemistry, Geophys. Geosystems*. – 2001. – V. 2. – 2000GC000109.

207. McQuay E.L. Contribution of cold seep barite to the barium geochemical budget of a marginal basin / E.L. McQuay, M.E. Torres, R.W. Collier, C.A. Huh, J. McManus // *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*. – 2008. – V. 55. – P. 801–811.
208. Meinhardt, A.-K., März, C., Stein, R., & Brumsack, H.-J. (2014). Regional variations in sediment geochemistry on a transect across the Mendeleev Ridge (Arctic Ocean). *Chemical Geology*, 369, 1–11.
209. Meng Jin, Fang Chen, Niu Li, Jörn Peckmann, Ryan Mathur, Linda Godfrey, Duofu Chen, Isotope evidence for the enrichment mechanism of molybdenum in methane-seep sediments: Implications for past seepage intensity, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Volume 373, 2024, Pages 282-291, ISSN 0016-7037, <https://doi.org/10.1016/j.gca.2024.04.003>.
210. Mestdagh T. The sensitivity of gas hydrate reservoirs to climate change: Perspectives from a new combined model for permafrost-related and marine settings Earth / T. Mestdagh, J. Poort, M. De Batist // *Sci. Rev.*, 169 (2017), pp. 104-131.
211. Meyers, P. A. and Ishiwatari, R.: Lacustrine organic geochemistry– an overview of indicators of organic matter sources and diagenesis in lake sediments, *Org. Geochem.*, 20, 867–900, 1993.
212. Meyers, P. A.: Organic geochemical proxies of paleoceanographic, paleolimnologic, and paleoclimatic processes, *Org. Geochem.*, 27, 213–250, 1997.
213. Miller, C. M., Dickens, G. R., Jakobsson, M., Johansson, C., Koshurnikov, A., O'Regan, M., Muschitiello, F., & Stranne, C. (2017). Pore water geochemistry along continental slopes north of the East Siberian Sea: Inference of low methane concentrations. *Biogeosciences*, 14(12), 2929–2953.
214. Moiseeva, Y., Purgina, D., Pipko, I., Guseva, N., Gershelis, E., Khvaschevskaya, A., Pugach, S., Yakushev, E., & Semiletov, I. (2024). Distribution of dissolved trace elements in the Laptev Sea affected by the Lena River discharge. *Marine pollution bulletin*, 202, 116397.

215. Morford, Jennifer L. and Steven R. Emerson. "The geochemistry of redox sensitive trace metals in sediments." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 63 (1999): 1735-1750.
216. Murphy, J.; Riley, J.P. A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters. *Anal. Chim. Acta* 1962, 27, 31–36.
217. Nemati K., Abu Bakar N.K., Abas M.R., Sobhanzadeh E. Speciation of heavy metals by modified BCR sequential extraction procedure in different depths of sediments from Sungai Buloh, Selangor, Malaysia // *Journal of Hazardous Materials*, 2011, vol. 192, no. 1, pp. 402-410.
218. New insights into cerium anomalies and mechanisms of trace metal enrichment in authigenic carbonate from hydrocarbon seeps / Y. Hu, D. Feng, J. Peckmann, H.H. Roberts, D. Chen // *Chemical Geology*. – 2014. – V. 381. – P. 55–66.
219. Nöthen, K.; Kasten, S. Reconstructing changes in seep activity by means of pore water and solid phase Sr/Ca and Mg/Ca ratios in pockmark sediments of the Northern Congo Fan. *Mar. Geol.* **2011**, 287, 1–13.
220. Nürnberg D., Fütterer D. K., Niessen F., Nørgaard-Pedersen N., Schubert C. J., Spielhagen R. F., & Wahsner M. (1995). The depositional environment of the Laptev Sea continental margin: preliminary results from the R/V Polarstern ARK IX-4 cruise. *Polar Research*, 14(1), 43-54. <https://doi.org/10.3402/polar.v14i1.6650/>
221. Orr JC, Fabry VJ, Aumont O, Bopp L, Doney SC, Feely RA et al. (2005). Anthropogenic ocean acidification over the twenty-first century and its impact on calcifying organisms. *Nature* 437: 681–686.
222. Orr, J.C., Fabry, V.J., Aumont, O., Bopp, L., Doney, S.C., Feely, R.A., Gnanadesikan, A., Gruber, N., Ishida, A., Joos, F., Key, R.M., Lindsay, K., Maier-Reimer, E., Matear, R., Monfray, P., Mouchet, A., Najjar, R.G., Plattner, G.-K., Rodgers, K.B., Sabine, C.L., Sarmiento, J.L., Schlitzer, R., Slater, R.D., Totterdell, I.J., Weirig, M.-F., Yamanaka, Y., Yool, A., 2005. Anthropogenic ocean acidification over the twenty- f irst century and its impact on calcifying organisms. *Nature* 437, 681–686.



223. Osadchiev A, Kuskova E and Ivanov V (2024) The roles of river discharge and sea ice melting in formation of freshened surface layers in the Kara, Laptev, and East Siberian seas. *Front. Mar. Sci.* 11:1348450. doi: 10.3389/fmars.2024.1348450.

224. Peters, K.E.; Walters, C.C.; Moldowan, J.M. *The Biomarker Guide, Biomarkers and Isotopes in Petroleum Exploration and Earth History*; Cambridge University Press: Cambridge, UK, 2005.

225. Pierre C. Origin of the authigenic gypsum and pyrite from active methane seeps of the southwest African Margin. *Chem. Geol.*, 2017, vol. 449, pp. 158–164.

226. Proshutinsky A., Timmermans M.-L., Ashik I., Beszczynska-Moeller A., Carmack E., Frolov I., Ingvaldsen R., Itoh M., Kikuchi T., Krishfield R., McLaughlin F., Loeng H., Nishino S., Puickart R., Rabe B., Rudels B., Semiletov I., Schauer U., Shakhova N., Shimada K., Sokolov V., Steele M., Toole J., Weingarther T., Williams W., Woodgate R., Yamamoto-Kawai M., Zimmermann S. [The Arctic] Ocean [in “State of the Climate in 2011”] // *Bulletin of the American Meteorological Society*, 2012, v.93 (7), S142 — S145.

227. Rachold, V., Grigoriev, M.N., Are, F.E., Solomon, S., Reimnitz, E., Kassens, H., Antonow, M. 2000. Coastal erosion vs riverine sediment discharge in the Arctic Shelf seas. *International Journal of Earth Sciences* 89: 450–459.

228. Rachold, V., Grigoriev, M. N. and Bauch, H. A. (2002): An Estimation of the Sediment Budget in the laptev Sea during the Last 5000 Years , *Polarforschung*, Bremerhaven, Alfred Wegener Institute for Polar and Marine Research & German Society of Polar Research, 70 , pp. 151-157 .

229. Rainville, L., & Woodgate, R. A. (2009). Observations of internal wave generation in the seasonally ice-free Arctic. *Geophysical Research Letters*, 36, L23604.

230. Rantanen M. The Arctic has warmed nearly four times faster than the globe since 1979 // M. Rantanen, A. Y. Karpechko, A. Lipponen, K. Nordling, O. Hyvärinen, K. Ruosteenoja, T. Vihma, A. Laaksonen // *COMMUNICATIONS EARTH & ENVIRONMENT* – 2022. – V. 3 (168) – PP. 1-11.

231. Rauret G., Lopez-Sanchez J. F., Sahuquillo A., Rubio R., Davidson C., Ure A. Quevauviller Ph. Improvement of the BCR three-step sequential extraction procedure

prior to the certification of new sediment and soil reference materials. *Journal of Environmental Monitoring*, 1999, vol. 1, pp. 57–61.

232. Reeburgh, W. S. (2007). Oceanic methane biogeochemistry. *Chemical Reviews*, 107(2), 486-513.

233. Romanovskii N. N., Hubberten H.-W., Gavrilov A. V., Eliseeva A. A. & Tipenko G. S. 2005 Offshore permafrost and gas hydrate stability zone on the shelf of East Siberian Seas. *Geo-Mar. Lett* 25: 167–182.

234. Ruban A. S., Rudmin M. A., Mazurov A. K. Cold-seep carbonates of the Laptev Sea continental slope: Constraints from fluid sources and environment of formation. *Chemical Geology*, 2022, vol. 610, 121103, p. 13.

235. Ruban, A.; Dudarev, O.; Rudmin, M.; Semiletov, I. Rare Earth Elements in Sediments from the Laptev Sea Shelf: Insight into Sources and Distribution Factors. *Quaternary* 2024, 7, 12. <https://doi.org/10.3390/quat7010012>.

236. Ruffine, L., Deusner, C., Haeckel, M., Kossel, E., Toucanne, S., Chéron, S., Boissier, A., Schmidt, M., Donval, J.-P., Scholz, F., Guyader, V., Ker, S., & Riboulot, V. (2021). Effects of postglacial seawater intrusion on sediment geochemical characteristics in the Romanian sector of the Black Sea. *Marine and Petroleum Geology*, 123, 104746.

237. Salvadó, J. A., Tesi, T., Sundbom, M., Karlsson, E., Kruså, M., Semiletov, I. P., Panova, E., and Gustafsson, Ö. 2016. Contrasting composition of terrigenous organic matter in the dissolved, particulate and sedimentary organic carbon pools on the outer East Siberian Arctic Shelf. *Biogeosciences* 13: 6121–6138.

238. Samylina O. S., Rusanov I. I., Tarnovetskii I. Yu., Yakushev E. V., Grinko A. A., Zakharova E. E., A. Yu. Merkel, Kanapatskiy T. A., Semiletov I. P. and Pimenov N. V. On the possibility of aerobic methane production by pelagic microbial communities of the Laptev Sea. *Microbiology*, 2021, vol. 90, no. 2, pp. 145–157.

239. Sánchez-García, L., Alling, V., Pugach, S., Vonk, J., Van Dongen, B., Humborg, C., Dudarev, O., Semiletov, I., and Gustafsson, Ö. 2011. Inventories and behavior of particulate organic carbon in the Laptev and East Siberian seas. *Global Biogeochem* 25: GB2022.

240. Sapart, C.J.; Shakhova, N.; Semiletov, I.; Jansen, J.; Szidat, S.; Kosmach, D.; Dudarev, O.; van der Veen, C.; Egger, M.; Sergienko, V.; et al. The origin of methane in the East Siberian Arctic Shelf unraveled with triple isotope analysis. *Biogeosciences* 2017, 14, 2283–2292.
241. Sato H. Geochemistry of deep sea sediments at cold seep sites in the Nankai Trough: insights into the effect of anaerobic oxidation of methane / H. Sato, K.I. Hayashi, Y. Ogawa, K. Kawamura // *Marine Geology*. – 2012. – V. 323–325. – P. 47–55.
242. Savvichev A.S., Kadnikov V.V., Kravchishina M.D., Galkin S.V., Novigatskii A.N., Sigalevich P.A., Merkel A.Yu., Ravin N.V., Pimenov N.V., Flint M.V. Methane as an Organic Matter Source and the Trophic Basis of a Laptev Sea Cold Seep Microbial Community. *Geomicrobiology Journal*, 2018, vol. 35, no. 5, pp. 411–423.
243. Saxby, J. Metal-organic chemistry of the geochemical cycle // *Reviews of Pure Applied Chemistry*. - 1969. - Vol. 19. - P. 131—150.
244. Schlitzer, R., Ocean Data View, <https://odv.awi.de>, 2018.
245. Scholz F., Hensen C., Noffke A., Rohde A., Liebetrau V. and Wallmann K. (2011) Early diagenesis of redox-sensitive trace metals in the Peru upwelling area: response to ENSO-related oxygen fluctuations in the water column. *Geochim. Cosmochim. Acta* 75, 7257–7276.
246. Sekretov S.B. Structure and tectonic evolution of the Southern Eurasia Basin, Arctic Ocean // *Tectonophysics*. 2002. Vol. 351. Is. 3. P. 193–243. [https://doi.org/10.1016/S0040-1951\(01\)00278-5](https://doi.org/10.1016/S0040-1951(01)00278-5)
247. Semiletov I., Dudarev O., Luchin V., Charkin A., Shin K.H., Tanaka N. The East Siberian Sea as a transition zone between Pacific-derived waters and Arctic shelf waters. *Geophysical Research Letters*, 2005, vol. 32, pp. 1–5.
248. Semiletov I., Shakhova N., Romanovsky V. Methane Climate Forcing and Methane Observations in the Siberian Arctic Land-Shelf System // *World Resource Review*, 2004, v.16 (4), p.503 — 541.
249. Semiletov I., Shakhova N., Romanovsky V. Methane Climate Forcing and Methane Observations in the Siberian Arctic Land-Shelf System // *World Resource Review*, 2004, v.16 (4), p.503 — 541.

250. Semiletov, I., Pipko, I., Gustafsson, Ö., Anderson, L.G., Sergienko, V., Pugach, S., Dudarev, O., Charkin, A., Gukov, A., Bröder, L., Andersson, A., Spivak, E., Shakhova, N., 2016. Acidification of East Siberian Arctic Shelf waters through addition of freshwater and terrestrial carbon. *Nature Geoscience* 9: 361–365.
251. Semiletov, I.P. On aquatic sources and sinks of CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> in the Polar Regions. *J. Atmos. Sci.* 1999, 56, 286–306.
252. Serreze, M. C., Holland, M. M., and Stroeve, J.: Perspectives on the Arctic's shrinking sea ice cover, *Science*, 315, 1533–1536, 2007.
253. Shakhova N., Semiletov I., Salyuk A., Yusupov V., Kosmach D., Gustafsson O. 2010. Extensive methane venting to the atmosphere from sediments of the East Siberian Arctic Shelf. *Science* 327: 1246–1250.
254. Shakhova, N. E., Semiletov, I. P., Leifer, I., Sergienko, V., Salyuk, A., Kosmach, D., Chernykh, D., Stubbs, C., Nicolsky, D., Tumskoy, V., & Gustafsson, Ö. 2014. Ebullition and storm-induced methane release from the East Siberian Arctic Shelf. *Nature Geoscience* 7(1): 64-70.
255. Shakhova, N., Semiletov, I., Gustafsson, O., Sergienko, V., Lobkovsky, L., Dudarev, O., Tumskoy, V., Grigoriev, M., Mazurov, A., Salyuk, A., Ananiev, R., Koshurnikov, A., Kosmach, D., Charkin, A., Dmitrevsky, N., Karnaukh, V., Gunar, A., Meluzov, A., & Chernykh, D. 2017. Current rates and mechanisms of subsea permafrost degradation in the East Siberian Arctic Shelf. *Nature Communications* 8, [15872].
256. Shakhova, N.; Semiletov, I.; Chuvilin, E. Understanding the Permafrost–Hydrate System and Associated Methane Releases in the East Siberian Arctic Shelf. *Geosciences* 2019, 9, 251. <https://doi.org/10.3390/geosciences9060251>.
257. Shakhova, N.E., Semiletov, I. P., Sergienko, V., Lobkovsky, L., Yusupov, V., Salyuk, A., Salomatin, A., Chernykh, D., Kosmach, D., Panteleev, G., Nicolsky, D., Samarkin, V., Joye, S., Charkin, A., Dudarev, O. V., Meluzov, A., & Gustafsson, O. 2015. The East Siberian Arctic Shelf: Towards further assessment of permafrost-related methane fluxes and role of sea ice. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* 373(2052).

258. Shiller, A. M., & Alperin, T. J. (1988). Aerobic methane oxidation in the northern Gulf of Mexico: Rates, stoichiometry, and isotopic fractionation. *Global Biogeochemical Cycles*, 2(4), 353-365.
259. Shotykhin W., Cheburkin A.K., Appleby P.G., Fankhauser A., Kramers J.D. Two thousand years of atmospheric arsenic, antimony and lead deposition in an ombrotrophic bog profile, Jura Mountains, Switzerland // *Earth and Planetary Science Letters*. 1966. V.145. P. 1—7.
260. Sklyarov, E. V., Gladkochub, D. P., Mazukabzov, A. M., Donskaya, T. V., Stanevich, A. M. (2003) Geologic complexes of the southern marginal part of the Siberian Craton as indicators of the Neoproterozoic supercontinent evolution. *Russian Journal of Earth Sciences*, 5 (5) 347-359 doi:10.2205/2003es000125
261. Smrzka D.J., Zwicker Y.Lu, Sun Y., Feng D., Monien P., Bohrmann G., Peckmann J. Trace element distribution in methane-seep carbonates: The role of mineralogy and dissolved sulfide. *Chemical Geology*, 2021, vol. 580, 120357.
262. Sorokhtin N., Lobkovsky L., Semiletov I., Shipilov E., Nikiforov S., Kozlov N., Shakhova N., Ananiev R., Alekseev D. Late Mesozoic and Cenozoic Geodynamics of the Arctic Region: Implications for Abiogenic Generation of Hydrocarbons. *Geosciences*, 2023, vol. 13, no. 3:68.
263. Stapel, J.G.; Schwamborn, G.; Schirrmeister, L.; Horsfield, B.; Mangelsdorf, K. Substrate potential of last interglacial to Holocene permafrost organic matter for future microbial greenhouse gas production. *Biogeosciences* 2018, 15, 1969–1985.
264. Stein, R. and Macdonald, R. W. (Eds.). 2004. *The organic carbon cycle in the Arctic Ocean*. Springer Verlag. 2004. 363 p.
265. Stein, R.; Fahl, K. The Laptev Sea: Distribution, Sources, Variability and Burial of Organic Carbon. In *The Organic Carbon Cycle in the Arctic Ocean*; Stein, R., Macdonald, R.W., Eds.; Springer: Berlin, Germany, 2004; pp. 213–237.
266. Steinbach, J., Holmstrand, H., Scherbakova, K., Kosmach D., et al. 2021. Source apportionment of methane escaping the subseapermafrost system in the outer Eurasian Arctic Shelf. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 118(10). DOI:10.1073/pnas.2019672118.

267. Stroh, J. N., Pantelev G., Kirillov S., Makhotin M., Shakhova N. Sea-surface temperature and salinity product comparison against external in situ data in the Arctic Ocean // *Journal of geophysical research: Oceans*, 2015, v.120, p.7223 — 7236.
268. Suess E. 2018. Marine cold seeps: background and recent advances. In: Wilkes H, ed. *Hydrocarbons, Oils and Lipids: Diversity, Origin, Chemistry and Fate*. Cham: Springer, 1–21.
269. Summons, R. E., Bird, L. R., Gillespie, A. L., Pruss, S. B., Roberts, M., & Sessions, A. L. (2013). Lipid biomarkers in ooids from different locations and ages: Evidence for a common bacterial flora. *Geobiology*, 11(5), 420–436. <https://doi.org/10.1111/gbi.12047>.
270. Sundby, B., Martinez, P., & Gobeil, C. (2004). Comparative geochemistry of cadmium, rhenium, uranium, and molybdenum in continental margin sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68, 2485–2493.
271. Swanson, W. Metal sorption by northwest Florida humate / W. Swanson et al. // *U.S. Geological Survey Professional Paper 550-C*. -1966. - P. 174-177.
272. Taylor S. R. Abundance of chemical elements in the continental crust: A new table // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1964. Vol. 28, iss. 8. P. 1273–1285.
273. Templeton, D. M., Ariese, F., Cornelis, R., Danielsson, L.-G., Muntau, H., van Leeuwen, H. P., & Lobinski, R. (2000). Guidelines for terms related to chemical speciation and fractionation of elements. Definitions, structural aspects, and methodological approaches (IUPAC Recommendations 2000). *Pure and Applied Chemistry*, 72(8), 1453–1470. doi:10.1351/pac200072081453
274. Tesi, T., Semiletov, I., Dudarev, O., Andersson, A., Gustafsson, Ö., 2016. Matrix association effects on hydrodynamic sorting and degradation of terrestrial organic matter during cross-shelf transport in the Laptev and East Siberian shelf seas. *J. Geophys. Res.: Biogeosciences* 121: 731–752.
275. Tessier A., Campbell P.G.C., Bisson M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals // *Analytical chemistry*. 1979. V. 51, N. 7. P. 844-850.

276. The Impact of Methane Seepage on the Pore-Water Geochemistry across the East Siberian Arctic Shelf / N. V. Guseva, Yu. A. Moiseeva, D. V. Purgina [et al.] // *Water* . — 2021 . — Vol. 13, iss. 4 . — [397, 14 p.] .
277. Thornton, B.F.; Geibel, M.C.; Crill, P.M.; Humborg, C.; Mörtz, C.-M. Methane fluxes from the sea to the atmosphere across the Siberian shelf seas. *Geophys. Res. Lett.* 2016, 43, 5869–5877.
278. Tlustos P., Szakova J., Starkova A., Pavlikova D. A comparison of sequential extraction procedures for fractionation of arsenic, cadmium, lead, and zinc in soil // *Central European Journal of Chemistry*. 2005. V. 3(4). P. 830-851.
279. Trabelsi K., Espitalié J., Huc A.-Y. 1994. Characterization of Extra Heavy Oils and Tar Deposits by modified Pyrolysis Methods. *Proceedings of the “Heavy Oil Technologies in a Wider Europe” Thermie EC Symposium, Berlin*: 30-40.
280. Tribovillard, N.; Algeo, T.J.; Lyons, T.; Riboulleau, A. Trace metals as paleoredox and paleoproductivity proxies: An update. *Chem. Geol.* 2006, 232, 12–32.
281. Ure A. M., Quevauviller Ph., Muntau H., Griepink B. Speciation of heavy metals in soils and sediments - an account of improvement and harmonization of extraction techniques undertaken under the auspices of the BCR of the Commission of the European Communities. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 1993, vol. 51, pp. 135.
282. Valentine, D. L., & Reeburgh, W. S. (2000). New perspectives on anaerobic methane oxidation. *Environmental Microbiology*, 2(5), 477-484.
283. Vanneste, H.; James, R.H.; Kelly-Gerreyn, B.A.; Mills, R.A. Authigenic barite records of methane seepage at the Carlos Ribeiro mud volcano (gulf of Cadiz). *Chem. Geol.* 2013, 354, 42–54.
284. Volkman, J. K., Burton, H. R., Everitt, D. A., & Allen, D. I. (1988). Pigment and lipid compositions of algal and bacterial communities in Ace Lake, Vestfold Hills, Antarctica. *Hydrobiologia*, 165(1), 41–57. <https://doi.org/10.1007/BF00025573>.
285. Vonk J.E., Sánchez-García L., Van Dongen B.E., Alling V., Kosmach D., Charkin A., Semiletov I.P., Dudarev O.V., Shakhova N., Roos P., Eglinton T.I.,

Andersson A., Gustafsson Ö. 2012. Activation of old carbon by erosion of coastal and subsea permafrost in Arctic Siberia. *Nature* 489(7414): 137–140.

286. Vonk, J. E., Semiletov I. P., Dudarev O. V., Eglinton T. I., Andersson A., Shakhova N., Charkin A., Heim B., Gustafsson O. Preferential burial of permafrost derived organic carbon in Siberian Arctic shelf waters // *Journal of geophysical research: Oceans*, 2014, v.119 (12), p.8410 — 8421.

287. Vonk, J.E.; Van Dongen, B.E.; Gustafsson, Ö. Selective preservation of old organic carbon fluvially released from sub-Arctic soils. *Geophys. Res. Lett.* **2010**, *37*, L11605.

288. Wali A., Colinet G., Ksibi M. (2015) Speciation of Heavy Metals by Modified BCR Sequential Extraction in Soils Contaminated by Phosphogypsum in Sfax, Tunisia *Environmental Research, Engineering and Management* 4(70): 14–26.

289. Wang, X., Li, L., Liu, J., Wu, Y., Gao, J., Cao, P., et al. (2019). Early diagenesis of redox-sensitive trace metals in the northern Okinawa Trough. *Acta Oceanologica Sinica*, 38, 14–25.

290. Whalley C., Grant. A. (1994) Assessment of the phase selectivity of the European Community Bureau of Reference (BCR) sequential extraction procedure for metals in sediment. *Anal. Chim. Acta.* 61, 2211-2221.

291. Whitmore, L. M., Morton, P. L., Twining, B. S., & Shiller, A. M. (2019). Vanadium cycling in the Western Arctic Ocean is influenced by shelf-basin connectivity. *Marine Chemistry*, 216, 103701.

292. Williams J. D.H. & Mayer T. Effect of sediment diagenesis and regeneration of phosphorus with special reference to lakes Erie and Ontario // *Nutrients in natural waters*. NY, 1972. P. 281–316.

293. Xianrong Zhang, Jianming Gong, Zhilei Sun, Jing Liao, Bin Zhai, Libo Wang, Xilin Zhang, Cuiling Xu, Wei Geng. Pore-water geochemistry in methane-seep sediments of the Makran accretionary wedge off Pakistan: Possible link to subsurface methane hydrate[J]. *Acta Oceanologica Sinica*, 2021, 40(9): 23-32. doi: 10.1007/s13131-021-1899-7.



294. Xu, W., Germanovich, L.N., 2006. Excess pore pressure resulting from methane hydrate dissociation in marine sediments: A theoretical approach. *J. Geophys. Res.* 111, B01104.
295. Xu, W., Ruppel, C., 1999. Predicting the occurrence, distribution, and evolution of methane gas hydrate in porous marine sediments. *J. Geophys. Res. Solid Earth* 104, 5081–5095.
296. Yakushev, V.S.; Chuvilin, E.M. Natural gas and hydrate accumulation within permafrost in Russia. *Cold Reg. Sci. Technol.* 2000, 31, 189–197.
297. Yershov, E.D.; Lebedenko, Y.R.; Chuvilin, E.M.; Istomin, V.S. Features of gas hydrate occurrence in permafrost. *USSR Acad. Sci.* 1991, 321, 788–791.
298. Zhang L. Heavy metal contamination in western Xiamen Bay sediments and its vicinity, China / L. Zhang [et al.] // *Marine Pollution Bulletin.* 2007. Vol. 54, iss. 7. P. 974–982. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2007.02.010>.