

**ТОМСКИЙ
ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ**



На правах рукописи

Оберемок Ирина Андреевна

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

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата геолого-минералогических наук

1.6.4 – Минералогия, кристаллография. Геохимия, геохимические
методы поисков полезных ископаемых

Томск – 2025

Работа выполнена в федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»

Научный руководитель: **Гусева Наталья Владимировна**

доктор геолого-минералогических наук, доцент, заведующий кафедрой – руководитель отделения геологии на правах кафедры Инженерной школы природных ресурсов, Национальный исследовательский Томский политехнический университет

Официальные оппоненты: **Борзенко Светлана Владимировна**

доктор геолого-минералогических наук, заведующий лабораторией, главный научный сотрудник лаборатории геоэкологии и гидрогеохимии, Институт природных ресурсов, экологии и криологии СО РАН (г. Чита)

Шакиров Ренат Белалович

доктор геолого-минералогических наук, заместитель директора по научной работе, Тихоокеанский океанологический институт им. В.И. Ильичева ДВО РАН (г. Владивосток)

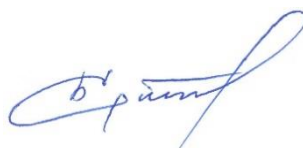
Защита состоится 17 марта 2025 г. в 10 часов 00 мин. на заседании диссертационного совета ДС.ТПУ.26 Национального исследовательского Томского политехнического университета по адресу: 634028, г. Томск, проспект Ленина, дом 2а, строение 5 (учебный корпус № 20, аудитория 504)



С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке Томского политехнического университета и на сайте dis.tpu.ru при помощи QR-кода

Автореферат разослан « ____ » _____ 2025 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета ДС.ТПУ.26
к.г.-м.н.



Булат Ринчинович Соктоев

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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 массивированной 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 и др., 1989), а изучение эмиссии метана (растворенного CH_4 в водах) на шельфе МВА в контексте вклада в климатические изменения впервые началось в 1994 г. (Shakhova 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 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 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 карбонато- 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, органическое вещество донных осадков 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 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-Т ТПУ.

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. 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 г.

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 гг.), International Forum-Contest of Students and Young Researchers «Topical Issues of Rational Use of Natural Resources» (г. Санкт-Петербург, 2020-2021 гг.), Международной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов» (г. Москва, 2020 г., 2023 г.), International Youth scientific and practical Congress «OIL & GAS HORIZONS» (г. Москва, 2020 г.), Всероссийской конференции-конкурсе студентов и аспирантов «Актуальные проблемы недропользования» (г. Санкт-Петербург, 2021 г.), Международной научно-практической конференции «Изучение водных и наземных экосистем: история и современность», (г. Севастополь, 2024 г.), Международной научно-практической конференции «Морские исследования и образование (MARESEDU – 2024)» (г. Москва, 2024 г.).

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 исследования, реализуемого в рамках государственной программы федеральной территории «Сириус» «Научно-технологическое развитие федеральной территории «Сириус» (Соглашение № 18-03 от 10.09.2024 г.).

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.

Во **введении** обоснована актуальность темы исследования, сформулированы цель и задачи, приведены основные результаты, представлена научная новизна, теоретическая и практическая значимость, а также обозначены апробация работы и личный вклад автора. В **первой** главе диссертации приведен краткий обзор истории исследования эмиссии метана на шельфе МВА, представлен обзор литературы по исследованию влияния разгрузки метан-содержащих флюидов на геохимические особенности среды, рассмотрены основные факторы формирования химического состава донных осадков и ценность понимания форм нахождения химических элементов в комплексе геохимических методов. **Вторая** глава посвящена описанию района исследования. **Третья** глава описывает фактический материал, методы и методические аспекты работы. В **четвертой** главе представлены результаты пиролитического и биомаркерного анализа ОВ донных осадков. В **пятой** главе рассмотрена распространенность химических элементов в донных осадках. **Шестая** глава посвящена анализу форм нахождения химических элементов в донных осадках. В **седьмой** главе приведено описание химического состава поровых вод. В **восьмой** главе проанализированы процессы перераспределения химических элементов в системе «донные осадки – поровые воды». В **заключении** приводятся основные выводы по диссертационной работе.

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.

ОСНОВНЫЕ ЗАЩИЩАЕМЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ

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.

Пробы донных осадков и поровых вод отобраны с восточной и северо-восточной части моря Лаптевых и западной части Восточно-Сибирского моря с участков документированной по гидроакустическим исследованиям разгрузки газовых флюидов, а также на фоновых участках (рис. 1). Опробование проводилось в пределах прибрежной зоны (ст. 6977), срединного (ст. 6981, 6984) и внешнего шельфов (ст. 6991, 6948, 6958) моря Лаптевых и в пределах среднего шельфа Восточно-Сибирского моря (ст. 6964, 6966).

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 прибрежной зоне – биогенным, подпираемым газовым фронтом (Sapart et al., 2017). Усредненные данные по содержанию общего метана в донных осадках получены по методике равновесной экстракции «headspace» (Большаков, Егоров, 1987). Среднее содержание общего метана в донных осадках в зонах разгрузки метан-содержащего флюида составляет от 0,11 до 44,1 $\mu\text{M/l CH}_4$ (рис. 1), а на фоновых станциях – от 0,005 до 0,028 $\mu\text{M/l CH}_4$. Кроме того, на рассматриваемой территории прослеживаются различия не только в концентрации метана, но и по 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 (рис. 1). Столь мощный поток свободного газа свидетельствует о преобладании пузырькового (конвективного) переноса газа над диффузионным, это способствует снижению скорости протекания биогеохимических процессов в зоне разгрузки. В море Лаптевых на исследуемых станциях эмиссия метана осуществляется преимущественно за счет диффузионного переноса, что способствует интенсификации биохимических процессов и приводит к формированию, в частности, сульфат-метановой транзитной зоны (СМТЗ).

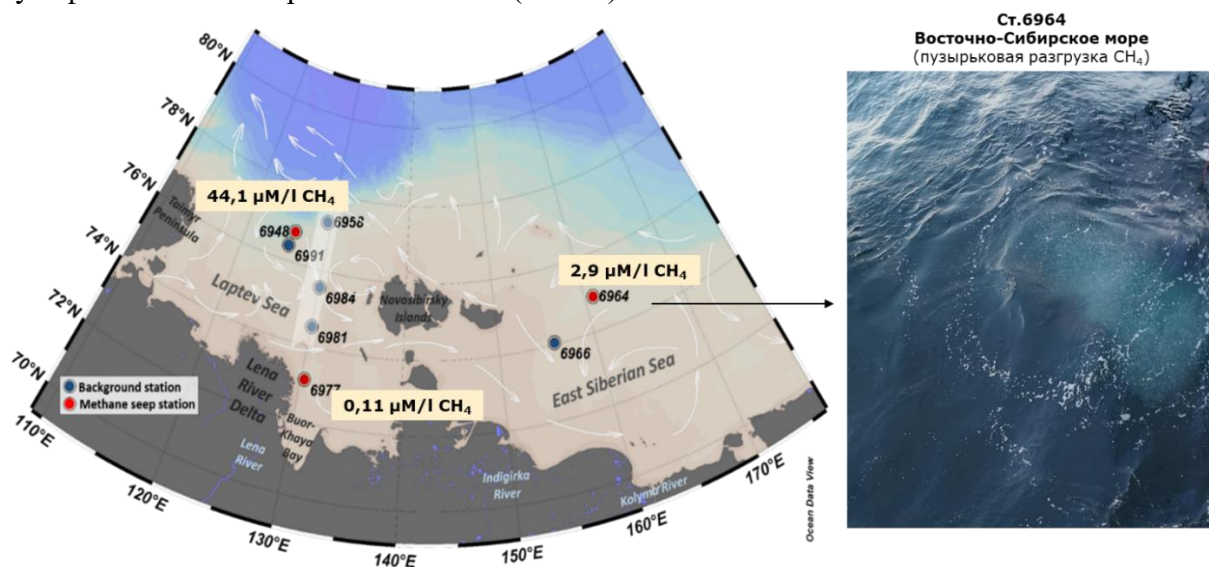


Рисунок 1 – Расположение станций отбора образцов донных осадков и поровых вод

Примечание: 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 дрейфт р. Лена

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 и др., 2023; Bröder et al. 2016; Salvadó et al., 2016). Максимальные значения ТОС, водородного индекса (HI) и параметров S₁, S₂, S₃ (S₁, S₂ характеризуют свежее и преобразованное липидное морское ОВ, соответственно; пик S₃ является маркером аллохтонного терригенного ОВ, обогащенного окисленными кислородсодержащими соединениями (Гершелис и др., 2020; Меленевский и др., 2011, 2017, 2019)) зафиксированы для донных осадков прибрежной зоны моря Лаптевых близ дельты р. Лены (ст. 6977) (Рисунок 2А, 3).

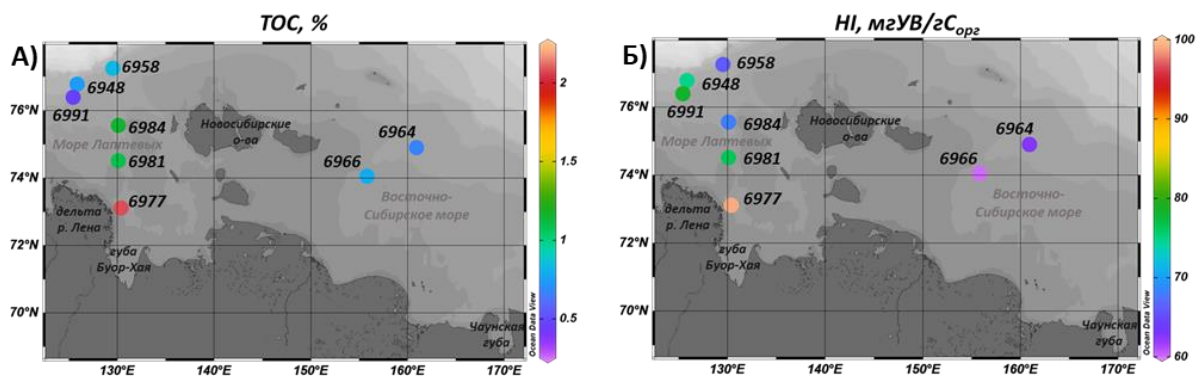


Рисунок 2 – Усредненное по горизонтам распределение параметра ТОС, % (А) и HI, мг УВ/г C_{орг} (Б)

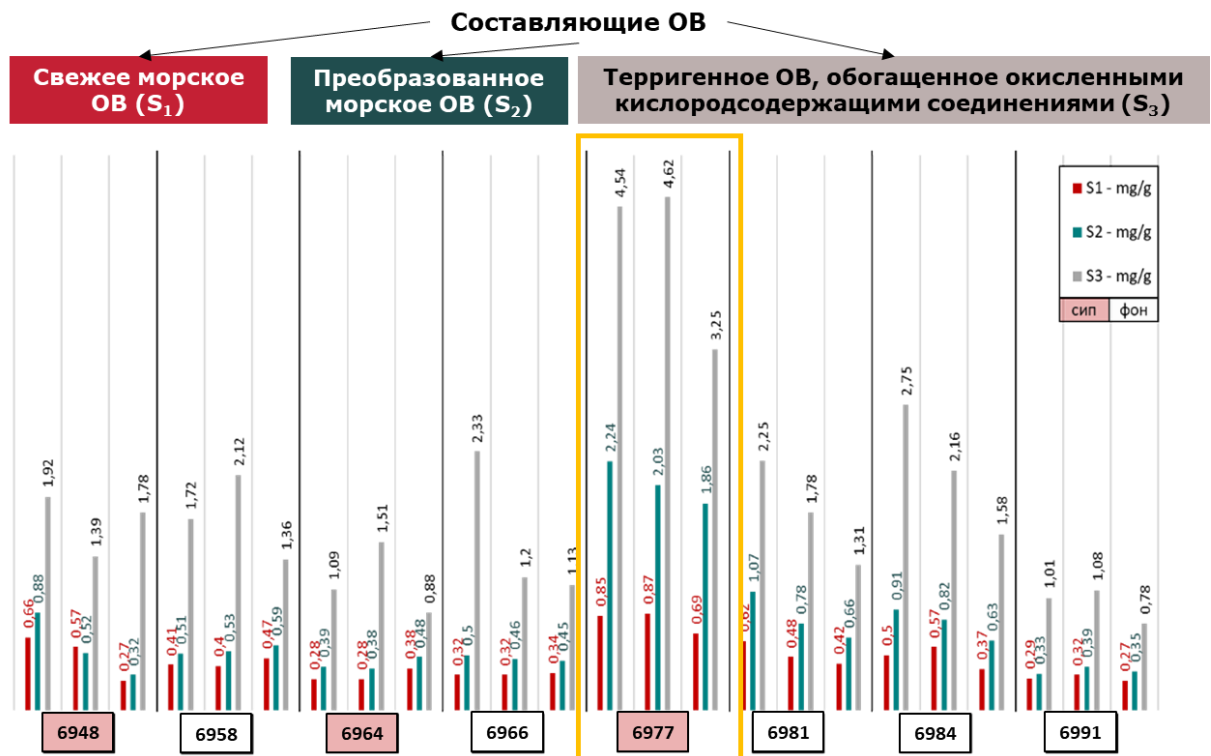


Рисунок 3 – Распределение параметров S₁, S₂, S₃ в донных осадках по горизонтам

Среднее значение НИ для осадков моря Лаптевых составляет 77 мг/г, для осадков Восточно-Сибирского моря – 61 мг/г. Соответственно, для осадков Восточно-Сибирского моря отмечается снижение величины НИ на 26 % (рис. 2Б). По кислородному индексу (ОИ) отличия не существенные, усредненные значения составляют 201 мг/г и 185 мг/г для моря Лаптевых и Восточно-Сибирского моря, соответственно. В распространенности рассмотренных параметров прослеживается широтная зональность – от прибрежной зоны к внешнему шельфу происходит снижение указанных параметров (рис. 4, 5).

Для уточнения источника ОВ использована модифицированная диаграмма Ван-Кревелена (отношение кислородного и водородного индексов НИ/ОИ), на которой показано, что в подавляющем числе точек преобладает терригенное ОВ (Рисунок 4А).

Температура максимального выхода углеводов (T_{peak}) в изученных образцах принимает значения от 357 до 446 °С. Принято, что для ОВ современных осадков T_{peak} составляет меньше 425 °С (Меленевский и др., 2011, 2017; Nare et al., 2014; Гершелис, 2018). Для образцов донных осадков, находящихся под непосредственным влиянием р. Лены и эродирующего берегового комплекса, характерно $T_{peak} > 425$ °С, что

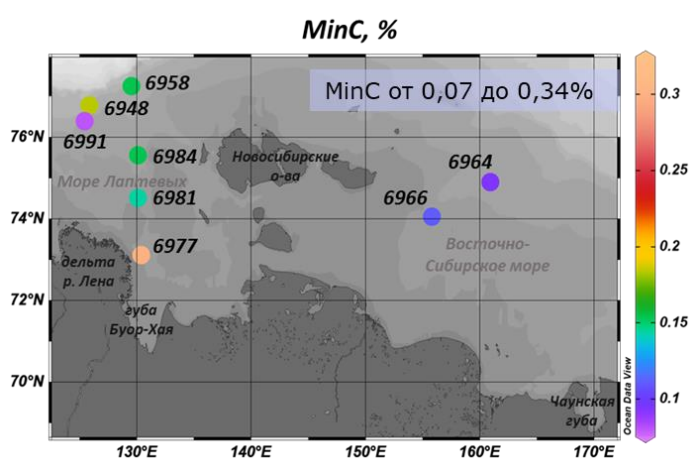


Рисунок 5 – Усредненные значение неорганического углерода MinC, %

свидетельствует о ремобилизации древнего ОВ с более термически устойчивыми гумусовыми соединениями в составе (Bröder et al. 2016; Гершелис и др., 2023). На диаграмме T_{peak} –НИ показано, что в рассматриваемых донных осадках прослеживается разная степень влияния речного стока и береговой эрозии (рис. 4Б). Для ОВ донных осадков Восточно-Сибирского моря характерны значения T_{peak} от 357 до 375 °С, для моря Лаптевых – от 357 до 446 °С.

Максимальные содержания неорганического углерода отмечаются в донных осадках (MinC), приуроченных к прибрежной части (ст. 6977) моря Лаптевых, что также согласуется с поведением органических маркеров. Это может быть обусловлено привнесом частиц карбонатного состава с речным стоком, не исключая и вклад береговой термоабразии (рис. 5).

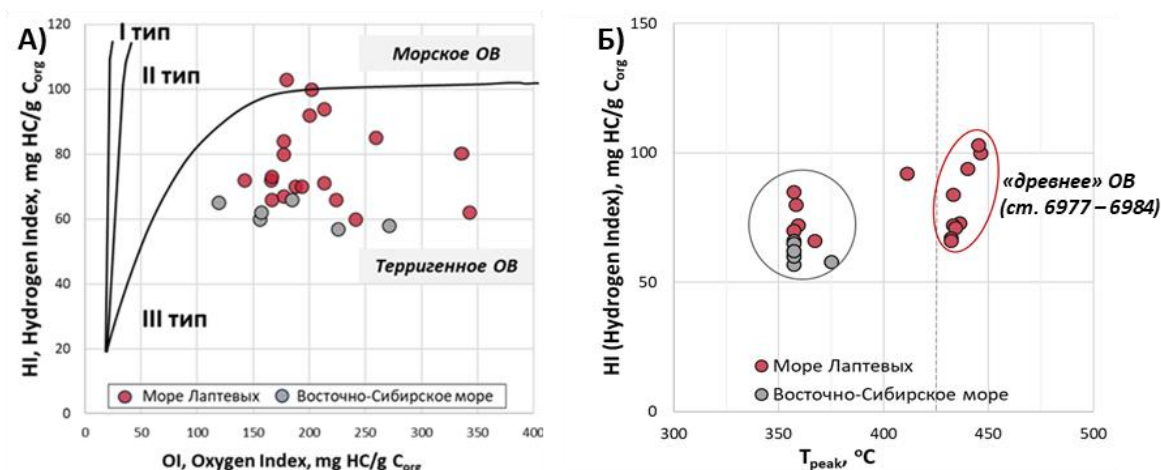


Рисунок 4 – Модифицированная диаграмма Ван-Кревелена (А) и диаграмма T_{peak} –НИ (Б) с нанесением данных по органическому веществу исследуемых донных осадков

При сопоставлении усредненных пиролизических значений и индексов, полученных по данным биомаркерного анализа, для зон разгрузки метан-содержащего флюида и фоновых станций было выявлено, что для органического вещества рассматриваемых донных осадков в большей степени характерна естественная пространственная изменчивость, нежели отклик системы на разгрузку метан-содержащих флюидов (табл. 1, 2).

Таблица 1 – Усредненные значения пиролизических параметров для сиповых и фоновых станций

	S ₁ , мг/г	S ₂ , мг/г	S ₃ , мг/г	T _{peak} , °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	0,86	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 $\Delta rel = (X_{сип} - X_{фон}) / X_{фон} * 100\%$

Классическими маркерами значительного вклада наземной растительности в состав органического вещества донных отложений являются нечетные молекулярные n-алканы C₂₅₊. На рис. 6 показано распределение n-алканов в донных осадках рассматриваемых морей в сравнении с опубликованными данными по осадкам Карского моря. Для органического вещества донных осадков моря Лаптевых характерно одномодальное распределение с доминирование n-алканов C₂₅₊ (рис. 6 – А, Б, В). Это наблюдается как в прибрежной зоне, так и в точках среднего и внешнего шельфов, что свидетельствует об устойчивом переносе аллохтонного органического вещества (рис. 6 – А, Б, В). В донных осадках же точек среднего шельфа Восточно-Сибирского моря (рис. 6Д) отмечается бимодальный характер распределения n-алканов. Это свидетельствует о сопоставимом вкладе наземного и автохтонного вещества (низкомолекулярные n-алканы C₁₅-C₁₉), что соотносится с опубликованными исследованиями по Карскому морю (рис. 6 – Г, Е, Ж) (Семенов и др., 2019).

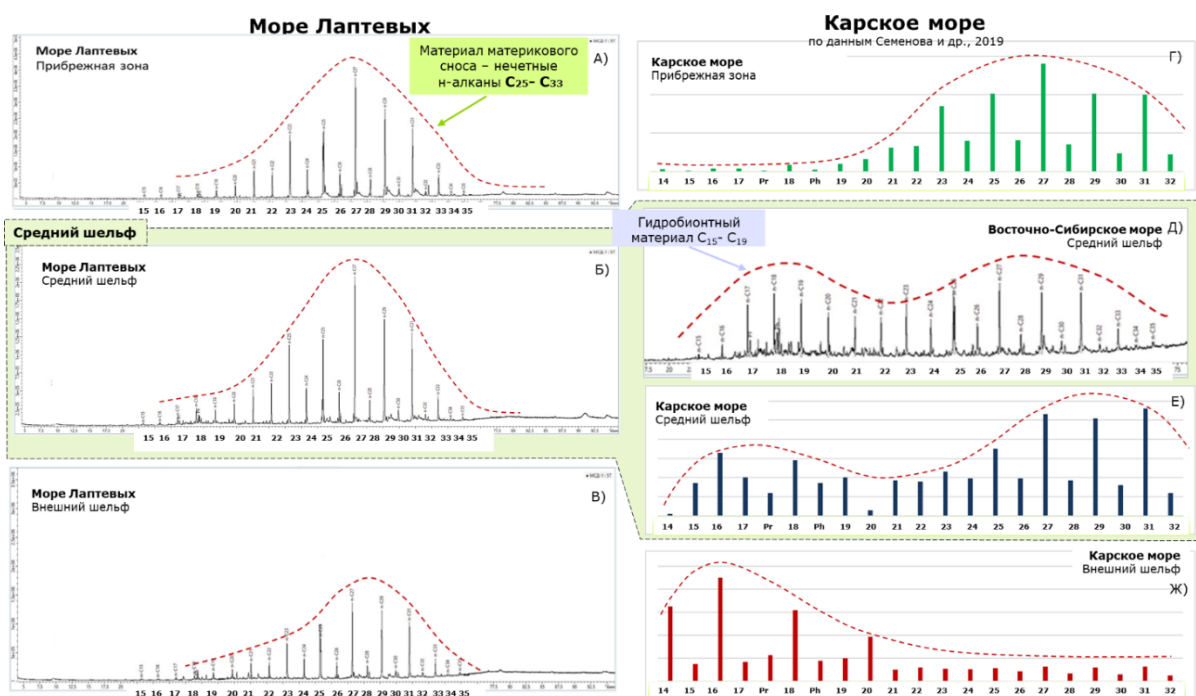


Рисунок 6 – Распределение n-алканов в хлороформных экстрактах

Примечание: 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 n-алканов.

В таблице 2 представлены геохимические индексы, позволяющие делать вывод о генезисе ОВ, степени его деградации и об окислительно-восстановительных условиях среды осадконакопления. Различия ОВ донных осадков моря Лаптевых и Восточно-Сибирского моря по вкладу аллохтонной компоненты прослеживается по индексу СРІ (Carbon preference index). Величина индекса СРІ свидетельствует о степени диагенетической преобразованности и происхождении ОВ. Для ОВ донных осадков Восточно-Сибирского моря СРІ на 35 % ниже, чем для образцов моря Лаптевых (рис. 7А). Влияние тихоокеанских вод на геохимический режим Восточно-Сибирского моря прослеживается по двукратному увеличению соотношения Pr/Ph_{ср} (рис. 7Д), а также по увеличению вклада водных макрофитов (водорослей) по индексу Раq (рис. 7Г) относительно моря Лаптевых. Индекс TAR (terrigenous to aquatic ratio) (рис. 7Б), характеризующий насколько терригенное ОВ преобладает над автохтонным. Максимальные значения индекса TAR приурочены к прибрежной зоне и к зоне близ о. Котельный с активным поступлением терригенного (в т.ч. ремобилизованного) ОВ как с речным стоком, так и в результате термоабразии берегового ледового комплекса (едомы) (ст. 6977, 6984). Изопреноидный коэффициент (Кі) растет с увеличением зрелости ОВ осадков (рис. 7Е). Ожидаемо, что самое зрелое ОВ характерно для самой отдаленной от берега станции внешнего шельфа близ континентального склона (ст. 6958), что согласуется с тем, что скорость осадконакопления на внешнем шельфе моря Лаптевых на порядок ниже, чем в придельтовой зоне р. Лена (Nürnberg et al., 1995; Rachold et al., 2002).

Таблица 2 – Молекулярные маркеры ОВ изученных донных осадков

Станция	Горизонт, см	LMW n-Alkanes, мг/г	HMW n-Alkanes, мг/г	Коэффициенты (SIM)							
				Pr/Ph	Ki	CPI	TAR	OEP ₁₇	OEP ₁₉	Ra _q	HMW/LMW
Море Лаптевых											
6948 сип	8	0,17	0,1	0,16	0,54	4,75	0,22	н.д.	н.д.	0,32	н.д.
	12	0,03	0,14	0,23	0,41	3,78	3,4	0,96	0,95	0,43	7,34
6958 фон	1	0,02	0,18	0,15	0,75	4,48	8,52	1	1,05	0,4	3,57
	6	0,01	0,1	н.д. *	н.д.	5,23	15,44	0,97	1,04	0,33	16,7
	13	0,01	0,14	н.д.	н.д.	5,1	13,64	0,76	0,89	0,35	27,41
6977 сип	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	0,4	38,45
	15	0,01	0,27	0,4	0,36	5,48	17,17	1,02	1,21	0,43	29,75
6981 фон	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	0,9	0,87	0,41	16,95
6991 фон	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	0,4	4,21	5,48	0,81	0,7	0,39	8,72
	16	0,01	0,07	0,4	0,4	4,73	6,49	0,79	0,79	0,36	10,76
6984 фон	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	0,3	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	16,3	0,98	0,94	0,29	25,25
Восточно-Сибирское море											
6964 сип	1	0,07	0,18	0,69	0,5	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	0,7	0,58	3,7	3,28	1,1	0,86	0,41	6,69
6966 фон	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	0,3	0,43	3,66	6,2	0,82	0,87	0,45	12,2
	13	0,03	0,24	0,49	0,37	3,74	5,62	0,85	0,84	0,44	11,3
Сип				0,41	0,44	4,37	7,92	0,94	0,93	0,39	15,9
Фон				0,36	0,52	4,33	10,31	0,88	0,9	0,39	17,3
Δrel ^{*,} %				15%	-15%	1%	-23%	7%	4%	2%	8%

* н.д. – нет данных; ** Относительное отклонение Δrel = (X_{сип}-X_{фон})/X_{фон}*100%

Более того, влияние терригенного сноса на геохимический облик донных осадков моря Лаптевых отражается не только на органической компоненте, но и на элементном составе донных осадков. При сопоставлении концентраций химических элементов (по данным ИНАА) в донных осадках разных пространственных зон рассматриваемых морей установлено, что донные осадки прибрежной зоны моря Лаптевых обогащены следующими элементами Ca, As, Sr, La Ce, Nd, Sm, Tb, Au, и Th (рис. 8, 9).

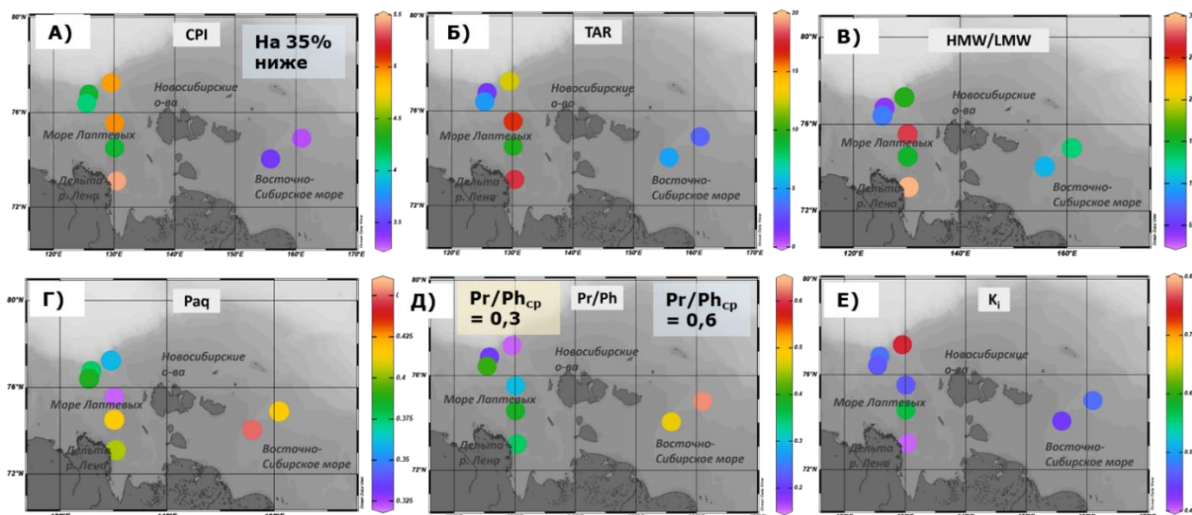


Рисунок 7 – Распределение усредненных по горизонтам геохимических индексов ОБ донных осадков (А – CPI; Б – TAR; В – HMW/LMW; Г – Paq; Д – Pr/Ph; Е – K_i)

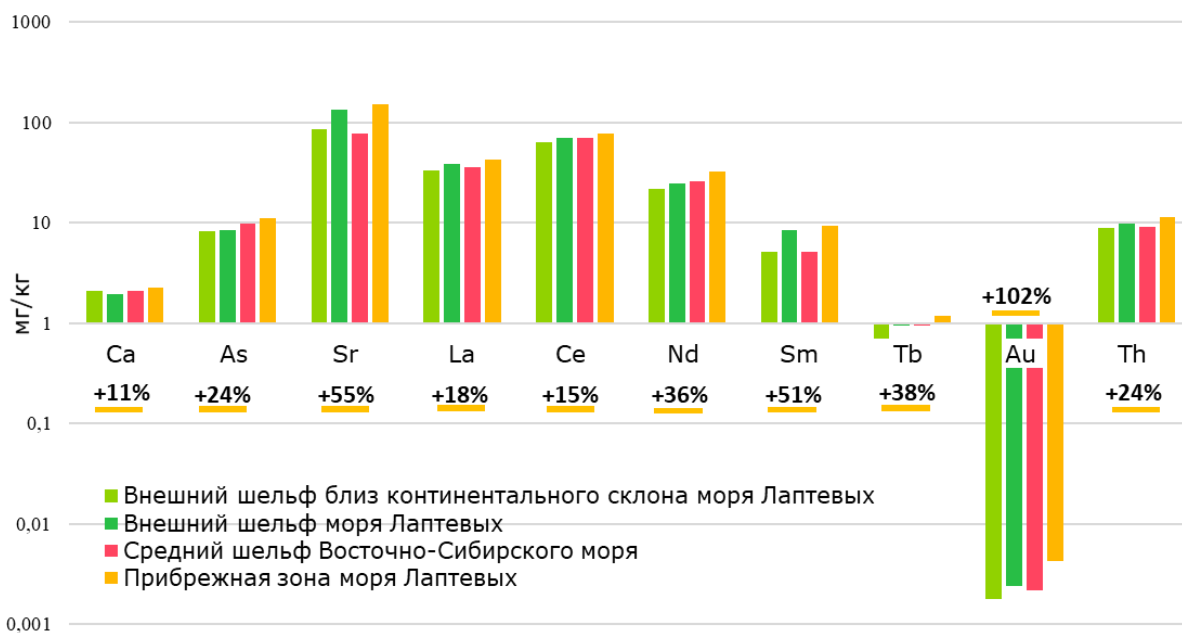


Рисунок 8 – Диаграммы средних концентраций химических элементов по пространственным зонам (шкала логарифмическая)

Согласно анализу пространственной изменчивости (рис. 8) 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 (рис. 9). Торий-урановое отношение является чувствительным индикатором изменчивости

окислительно-восстановительных условий, а для донных осадков акваторий определяется особенностями терригенной составляющей выпадающих водотоков (Страховенко, 2011). В изученных донных осадках Th/U меняется от 3 до 5 (рис. 9Г), что соответствует стандартным значениям для геологических образований (Рихванов, 1996), и принимает максимальное значение в прибрежной зоне, тем самым повторяя тенденции распределения параметров ОВ и иллюстрируя влияние терригенного сноса.

Ранее в исследовании (Астахов и др., 2018) подтверждалось повышенное содержание РЗЭ 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 РЗЭ во взвеси р. Лена определяются наличием в её водосборном бассейне Алданского кристаллического щита с многообразными проявлениями обогащённых лантаноидами карбонатитов, фторидов и лампроитов (Астахов и др., 2018). Кроме этого, в водосборном бассейне р. Лены находятся такие крупные месторождения как Селигдарское (РЗЭ, Р) и Катугинское (Zr, Та, Nb, РЗЭ). 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 (Астахов и др., 2018). Более того, выявленные по данным пиролиза повышенные содержания неорганического углерода могут косвенно подтверждать снос карбонатитов с продуктами речного стока (рис. 5).

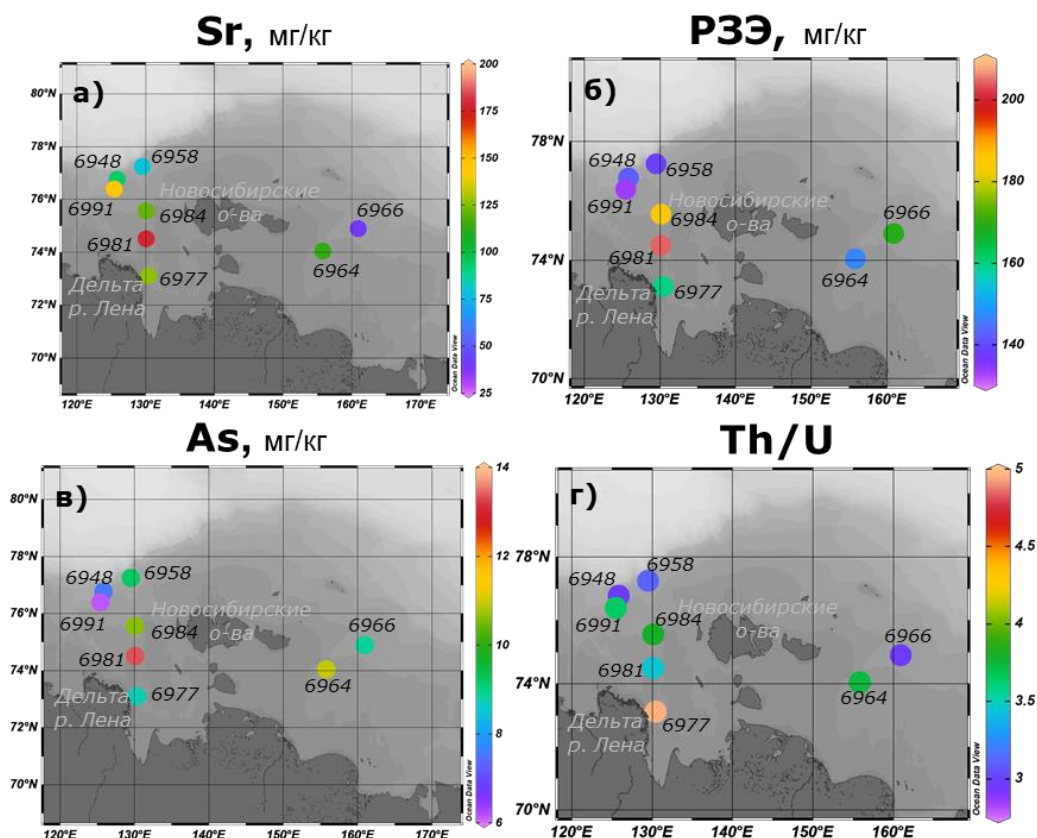


Рисунок 9 – Распределение средних содержаний Sr, РЗЭ, As, Th/U в донных осадках

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, РЗЭ, 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.

Поровые воды в рассматриваемых точках характеризуются разнообразными кислотно-щелочными и окислительно-восстановительными условиями. 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), что отражает влияние речного стока.

Концентрации Cl^- и 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 Mg^{2+} в пределах 0,86-1,55 г/л и для Ca^{2+} – 0,2-3,46 г/л. Концентрации 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 сиповых и фоновых станций 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, что также демонстрирует различия двух морей.

В целом, ионный состав поровых вод существенно не отличается от состава морских вод и характеризуется преобладание ионов Cl^- и Na^+ . Для зон разгрузки метан-содержащих флюидов не выявлено также значимых изменений в соотношении основных ионов в поровых водах (HCO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- , Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+) (Таблица 3, Рисунок 10), что говорит о том, что эмиссия метана не приводит к изменению химического типа поровых вод.

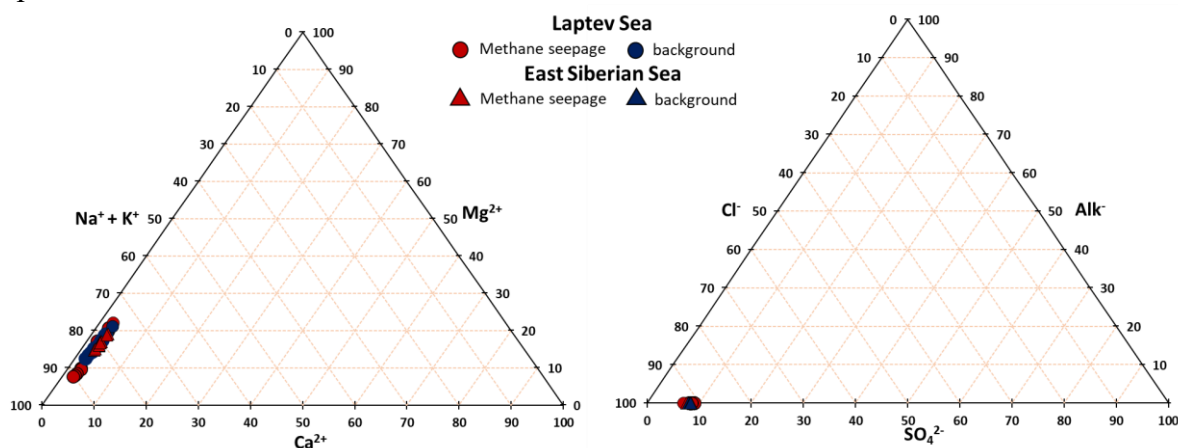


Рисунок 10 – Макрокомпонентный состав поровых вод донных осадков изученных станций моря Лаптевых и Восточно-Сибирского моря

Таблица 3 – Основные параметры и ионный состав поровых вод, г/л

Станция	pH, ед.	Eh, мВ	M^*_{cp}	Alk, ммоль/л	SO_4^{2-}	Cl^-	Na^+	Mg^{2+}	K^+	Ca^{2+}
Море Лаптевых										
6948	$\frac{7,29 - 8,37}{7,87}$	$\frac{-265 - +28}{-144}$	$\frac{31,8 - 37,3}{34,2}$	5,8 – 12,6	$\frac{1,76 - 2,33}{2,04}$	17,6 – 19,6	9,11 – 9,88	1,37 – 1,55	0,37 – 0,44	0,2 – 0,32
Сип				8,6		18,5	9,5	1,46	0,4	0,26

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

*M – минерализация, сумма

Разгрузка метан-содержащих флюидов оказывает влияние на микроэлементный состав рассматриваемых поровых вод. На рис. 11 показано соотношение концентраций химических элементов в поровых водах на фоновых и сиповых станциях. 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).

В окислительных условиях в процессе формирования оксидов и гидроксидов железа и марганца происходит сосаждение многих химических элементов, однако в восстановительных условиях эти соединения являются нестабильными (Аношин, 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 (Sn, Pb) высвобождаются в поровую воду. Такие элементы как Mo, V, Sb, Zn, Pb, PЗЭ, обладая сродством к сульфидам, вовлекаются в аутигенное сульфидообразование как элементы-примеси (Scholz et al., 2011; Smrzka et al., 2021). Для молибдена и урана восстановительные условия не благоприятны к их миграции. Механизм перехода растворенного Mo в твердую фазу при восстановительных условиях остается дискуссионным (Chappaz et al., 2014; Kuzuk 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 рис. 11 показано отношение коэффициентов геохимической подвижности на сиповых и фоновых станциях. Коэффициент геохимической подвижности (K_n) – условная величина, которая характеризует не вынос элемента из горных пород, а связывание минеральными фазами (Шварцев, 1998), 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. 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 P, W, Ba, B, 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 (рис. 11, табл. 4). Линия тренда рассматриваемого отношения (черная линия) для всех химических элементов повторяет тенденцию к понижению K_c .

При сопоставлении коэффициентов обогащения донных осадков (EF_{Al}), коэффициентов концентрации донных осадков и поровых вод с коэффициентами геохимической подвижности в зонах разгрузки метан-содержащего флюида и на фоновых станциях также были выявлены обозначенные выше особенности перераспределения химических элементов в системе «поровая вода – донный осадок». Значения рассматриваемых коэффициентов ($K_{п\text{сип}}/K_{п\text{фон}}$, K_c поровых вод $> 1,5$ при одновременном $EF_{Al}_{\text{сип}}/EF_{Al}_{\text{фон}}$, K_c донных осадков $< 0,5$ и в обратную сторону для противонаправленного потока) свидетельствуют, что разгрузка метан-содержащих флюидов способствует удалению Au, Ca, Mo, Sr и Ti 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 U, Ti, Sb и Co из поровых вод с обогащением ими донных осадков и обратные процессы для Au и Fe (табл. 4).

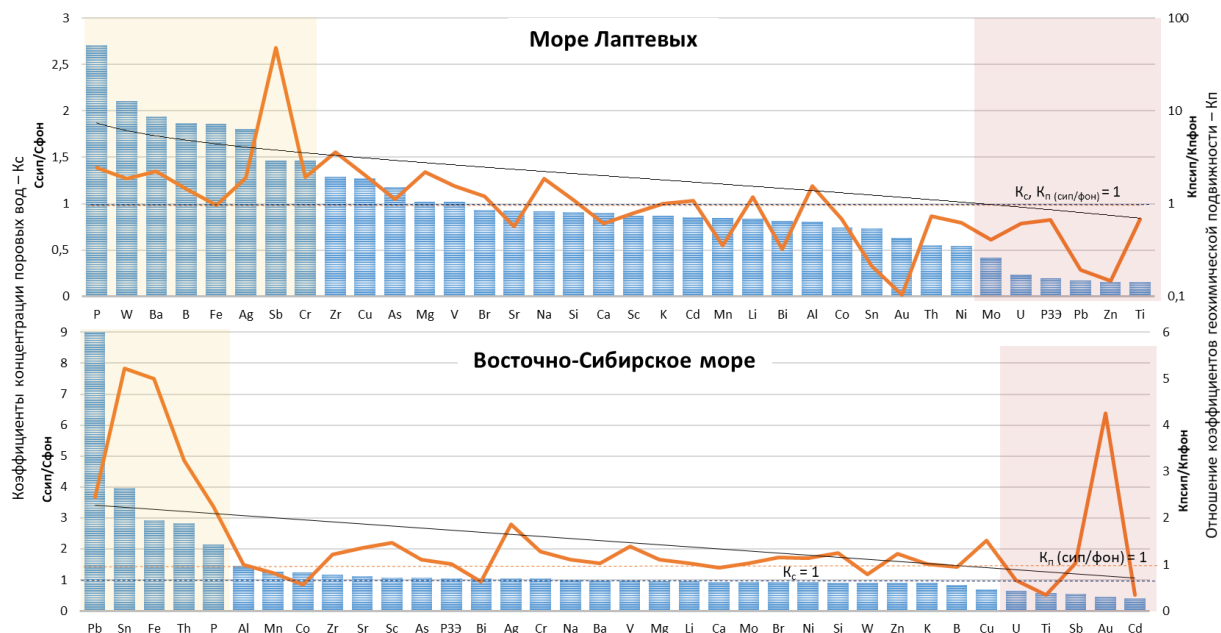


Рисунок 11 – Влияние разгрузки метан-содержащих флюидов на перераспределение химических элементов в системе «поровая вода – донный осадок»

Примечание: синие гистограммы – коэффициент концентрации (K_c), оранжевая линия – отношение коэффициентов геохимической подвижности (K_n) 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

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

*Жирным выделены повторяющиеся элементы, имеющиеся выделяющиеся значения коэффициентов как в аспекте обогащения, так и удаления

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.

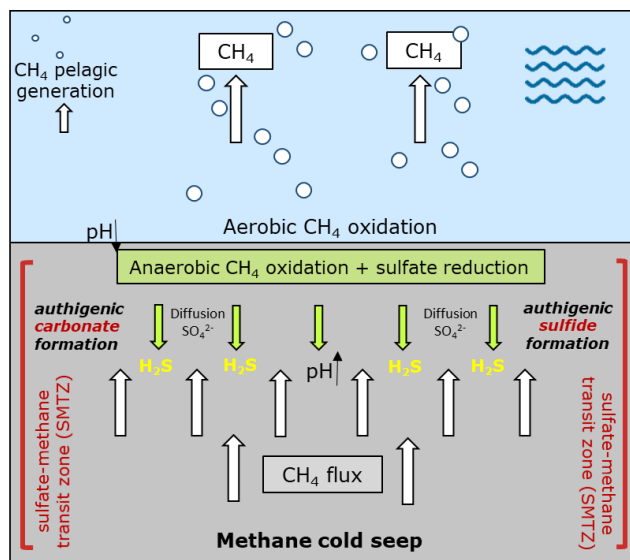


Рисунок 12 – Схематическая иллюстрация процессов, протекающих в зонах разгрузки метан-содержащих флюидов

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, 2016). Формы нахождения элементов представляют ценную геохимическую информацию для оценки процессов аутигенного минералообразования в СМТЗ, а также о степени трансформации среды в ответ на разгрузку метан-содержащих флюидов (рис. 12).

В ходе селективного выщелачивания по методике BCR (Ure et al., 1993; Rauret et al., 1999) были определены формы нахождения элементов в донных осадках:

- 1) обменная, водо- и кислоторастворимая, связанная с карбонатами и обменными катионами (далее – I фракция);
- 2) восстанавливаемая, связанная с оксидами/гидроксидами Fe и Mn (далее – II фракция);
- 3) окисляемая, связанная с ОВ и сульфидами (далее – III фракция);
- 4) остаточная, прочно связанная с несиликатным скелетом породы (далее – IV фракция).

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.

При анализе усредненных данных выявлено, что 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 (рис. 13).

В условиях разгрузки метан-содержащего флюида отмечается изменение в соотношении фракций некоторых химических элементов. В донных осадках зон разгрузки метан-содержащих флюидов на шельфе моря Лаптевых наблюдается увеличение I фракции для Mg (от +11,9 до +17,5 отн. %), Sr (до +15,7 отн. %), Ca (до +11,3 отн. %) и Mn (до +11,6 отн. %) (рис.

14). Положительные приращения указанной фракции обуславливаются протеканием процесса аутигенного карбонатообразования. По данным минералогического анализа донных осадков внешнего шельфа моря Лаптевых были выявлены проявления аутигенного минералообразования в виде микрокристаллического карбонатного цемента с рассеянным пиритом различной конфигурации (Рубан и др., 2020, 2021, 2022; Ruban et al., 2022, 2024; Кравчишина и др., 2021). Для Co, Ni, Zn, U отмечается прирост карбонатной формы на уровне +5-10 отн. % (рис. 14), что может говорить об их примесном участии при аутигенном карбонатообразовании. Кроме этого, в сиповых донных осадках на шельфе моря Лаптевых наблюдается увеличение и III фракции для Mn (+14 отн. %), Fe (+11,8 отн. %) и Cu (+24,7 отн. %) с вероятно примесным включением P, Cr, As (+5-10 отн. %) (рис. 14), что, скорее всего, обусловлено процессами аутигенного сульфидообразования.

Однако, лишь на внешнем шельфе моря Лаптевых в сиповых осадках отмечается резкий рост II фракции для Sn (-43,9 отн. %), а также существенный рост восстанавливаемой фракции для Si (+16,8 отн. %), P (+10,9 отн. %) и As (+10,6 отн. %). В донных осадках на «метановой» станции срединного шельфа Восточно-Сибирского моря изменения в соотношении форм химических элементов незначительны. Отмечается

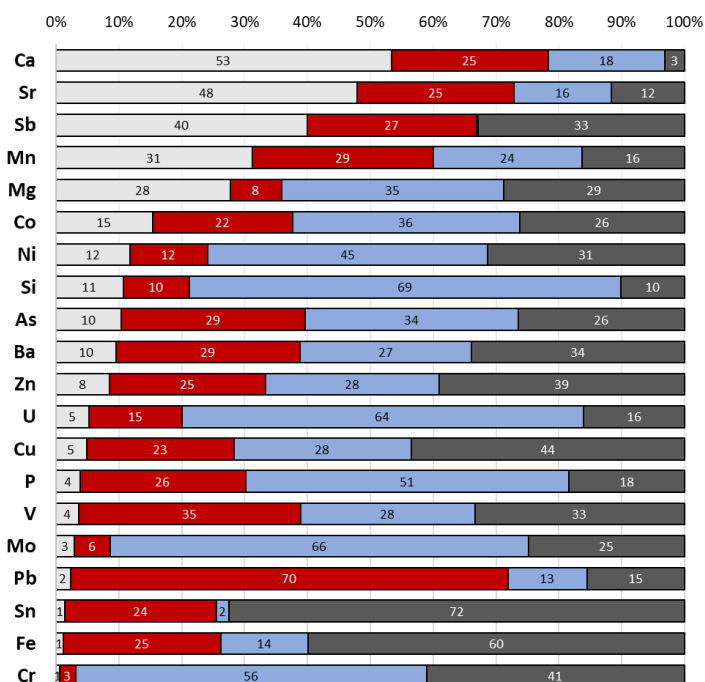


Рисунок 13 – Усредненное соотношение фракций химических элементов в донных осадках

рост окисляемой фракции для Ва (+11,8 отн. %) и U (+17,2 отн. %), что может быть обусловлено образованием органо-минеральных комплексов, о чем свидетельствует тесная микроассоциация {S₂ – S₁ – Ва – U – Cu}, выявленная по данным кластерного анализа.

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	
Зона	Фракция	Mg	Si	P	Ca	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni
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	
Зона	Фракция	Mg	Si	P	Ca	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni
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	1,8	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 14 – Изменения вклада фракций при сравнении «метановых» и фоновых станций с цветовыми акцентами: синий – положительное приращение, красный – отрицательное

Для выявления роли разгрузки метан-содержащих флюидов на перераспределение химических элементов в результате различных гипергенных процессов проведена оценка изменения соотношения подвижных и инертных форм химических элементов в донных осадках зоны внешнего шельфа и прибрежной зоны моря Лаптевых и среднего шельфа Восточно-Сибирского моря (рис. 15). 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). В зависимости от геоморфологических условий дна отмечается значительные отличия в соотношении подвижной и инертной форм нахождения химических элементов в донных осадках «метановых» станций моря Лаптевых. Для зоны внешнего шельфа (ст. 6948) отмечается рост подвижной составляющей для большинства рассматриваемых элементов (Sn, Cu, Fe, Mn, Zn, Cr, Ni и др.), за исключением Sb, Mo, As в виду их инертности в бескислородных условиях, создаваемых эмиссией метана (рис. 15А). При анализе «метановых» донных осадков прибрежной зоны (ст. 6977) моря Лаптевых обнаружен преимущественный рост инертной фракции (рис. 15Б). Предположительно, для осадков прибрежной зоны характерно перераспределение подвижных фракций между собой (рис. 15). Для Co, Ba, As, Mo и Mg «метановой» станции Восточно-Сибирского моря характерно незначительное увеличение вклада подвижных форм и рост инертной составляющей для Sb, U, Cu (рис. 15В).

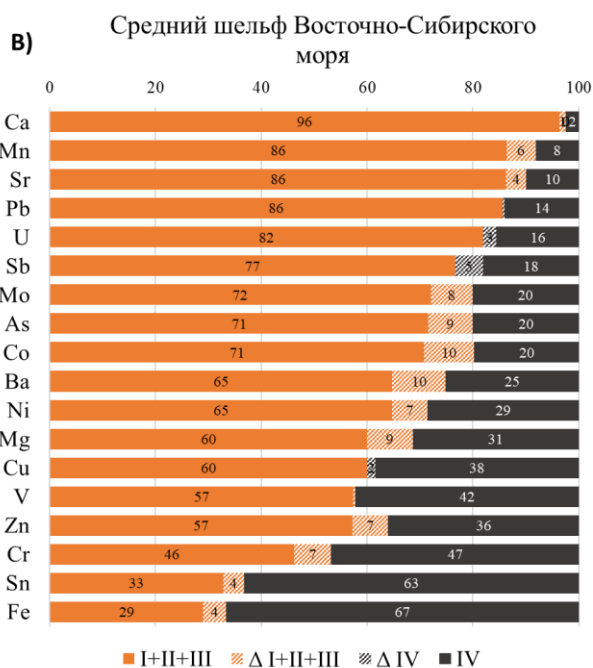
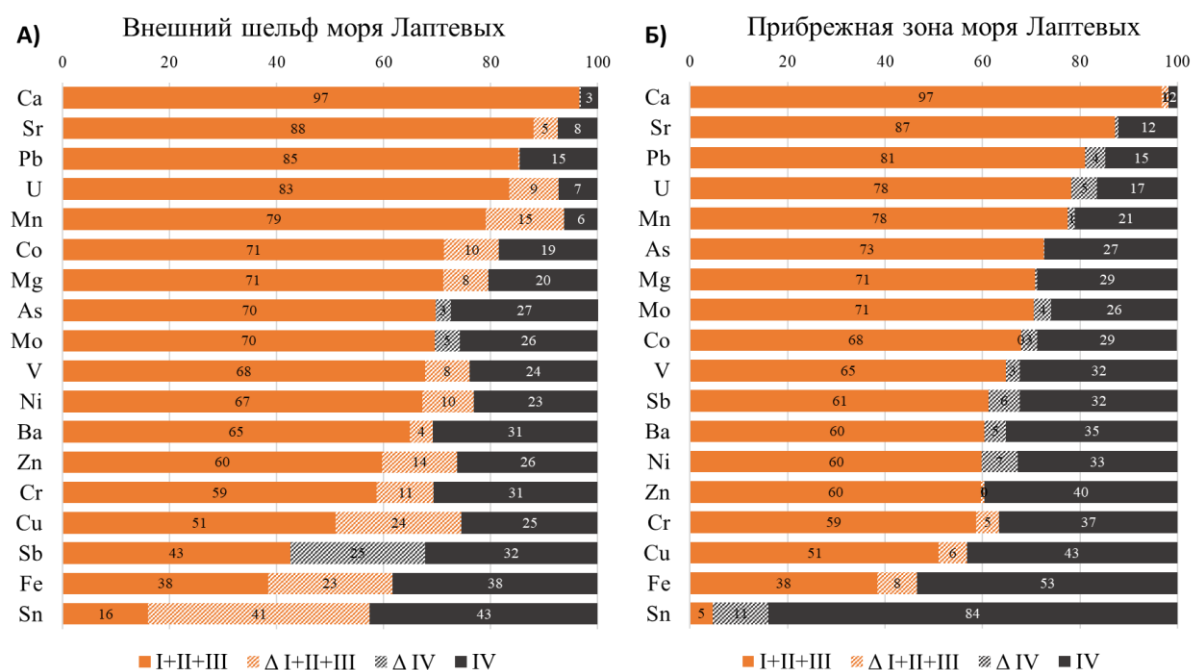


Рисунок 15 – Динамика изменения подвижной и инертной форм нахождения химических элементов в условиях эмиссии метана

Примечание: 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). Оранжевая и серая штриховка отражают рост вклада подвижной и инертной составляющей для донных осадков зон эмиссии метана относительно фоновых, соответственно

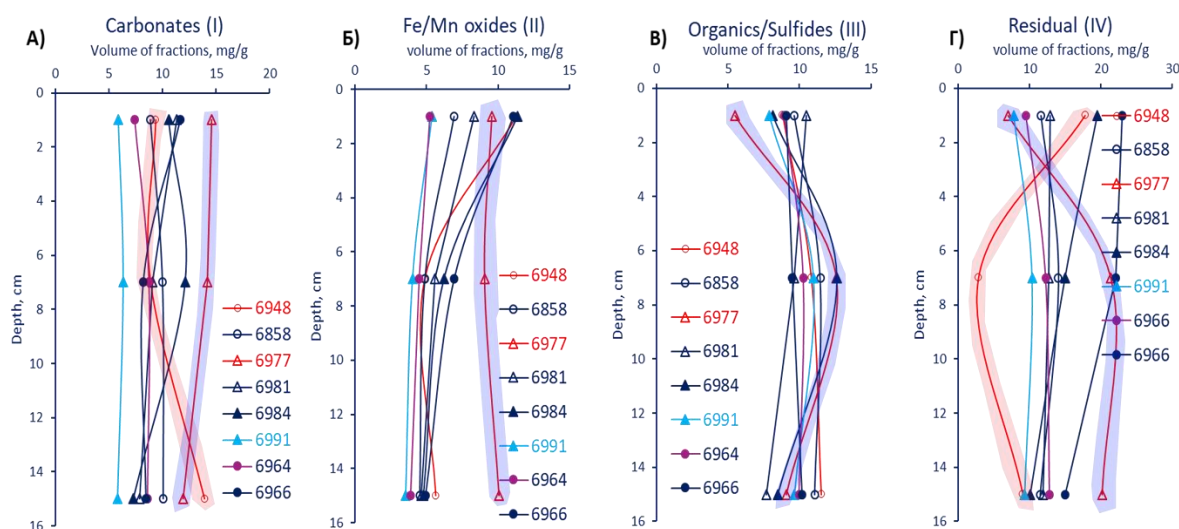


Рисунок 16 – Динамика поведения с глубиной общего количества извлеченных элементов по фракциям

Примечание: красным и фиолетовым выделены «сиповые» станции

При анализе изменчивости соотношения форм нахождения элементов с глубиной (общее количество извлеченных элементов по каждой из фракций) (рис. 16А), 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 (рис. 16Б). 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 (рис. 16 – А, Б). 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 (рис. 16В). Закономерного поведения с глубиной для IV фракции не установлено (рис. 16Г). 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.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ органической компоненты донных осадков с использованием пиролитического и хромато-масс-спектрометрического метода показал высокую информативность ОВ донных осадков при выявлении естественной пространственной изменчивости. 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). 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».

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). 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 (истощение донных осадков и обогащение поровых вод, амплитудные изменения форм нахождения химических элементов), 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 ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Основные публикации в рецензируемых изданиях, индексируемых в наукометрических базах Scopus и (или) Web of Science, и из перечня ВАК Минобрнауки России

1. **Оберемок И.А.**, Гусева Н.В., Моисеева Ю.А., Пургина Д.В., Полтавская Н.А., Гершелис Е.В., Семилетов И.П. Формы нахождения химических элементов в донных осадках в зонах разгрузки метан-содержащих флюидов на шельфе моря Лаптевых // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2024. – Т. 335. – № 3. – С. 108 – 123.
2. Полтавская Н.А. Гершелис Е.В., **Оберемок И.А.** и др. Особенности состава органического вещества донных осадков Чаунской Губы (Восточно-Сибирское Море) // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2023. – Т. 334. – № 2. – С. 130 – 146.
3. **Oberemok I.A.**, Gershelis, E.V. The hydrocarbon compounds sources in surface sediments of the Laptev Sea shelf // E3S Web of Conferences. Topical Issues. – V. 266 (08006) – 2021.
4. Gershelis (Panova) E.V., Grinko A.A., **Oberemok I. A.**, Klevantseva E. V., Poltavskaya (Zhvotova) N. A., Ruban A. S., Chernykh D. V., Leonov A. A., Guseva N. V., Semiletov I. P. Composition of sedimentary organic matter across the Laptev sea shelf: Evidences from rock-eval parameters and molecular indicators (Article number 3511) // Water. – 2020. – Vol. 12 – №. 12. – p. 1 – 21.
5. 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. – 2020 – Т. 331. – №. 8. – С. 189 – 198.

Статьи в материалах и сборниках конференций

1. **Оберемок И. А.** Механизмы накопления органического вещества в юго-восточной части шельфа моря Лаптевых: применение метода Rock-Eval // Проблемы геологии и освоения недр: Труды XXIV Международного симпозиума имени академика М.А. Усова студентов и молодых учёных, посвященного 75-летию Победы в Великой Отечественной войне, Томск, 6-10 Апреля 2020. – Томск: Изд-во ТПУ. – 2020. – Т. 1. – С. 229 – 231.
2. EGU General Assembly 2020; Characteristics of organic carbon in surface sediments of Laptev Sea shelf; **Irina Oberemok**, Elena Gershelis, etc.; EGU2020-13305 (<https://meetingorganizer.copernicus.org/EGU2020/EGU2020-13305.html>).
3. **Oberemok I. A.**, Gershelis E.V. The hydrocarbon compounds sources in surface sediments of the Laptev Sea shelf // Topical issues of rational use of natural resources: Scientific Conference Abstracts. Volume II. Saint-Petersburg Mining University. St. Petersburg. – 2020. – С. 270 – 271.
4. **Oberemok, I. A.** The sources and characteristics of organic matter in surface sediments of the Laptev Sea shelf // Abstract Book of the XII International Youth Scientific and Practical Congress «Oil and Gas Horizons». – Moscow: Publishing Center of the National State University of Oil and Gas «Gubkin University». – 2020. – С. 7.
5. **Оберемок И.А.**, Гринько А.А. Источники углеводородных соединений в донных осадках на Юго-Восточной части шельфа моря Лаптевых // Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2020». Второе издание: переработанное и дополненное / Отв. ред. И.А. Алешковский, А.В. Андриянов, Е.А. Антипов. – М.: МАКС Пресс. – 2020.
6. **Оберемок И.А.** Транспорт и трансформация органического углерода на восточной части шельфа моря Лаптевых // Актуальные проблемы недропользования. Санкт-Петербургский горный университет. – Т. 6. – 2021.
7. **Oberemok I.A.**, Gershelis E.V. Transport and transformation of organic carbon in the Eastern part of the Laptev sea shelf // Topical Issues of Rational Use of Natural Resources. XVII International Forum-Contest of Students and Young Researchers. Scientific conference abstracts. Санкт-Петербург. – 2021. С. 189 – 191.
8. **Oberemok I.A.** Spatial variability of organic matter in surface sediments of the Laptev sea shelf (eastern part) // Problems of Geology and Subsurface Development. Труды XXV Международного симпозиума имени академика М.А. Усова студентов и молодых ученых, посвященного 120-летию горно-геологического образования в Сибири, 125-летию со дня основания Томского политехнического университета. Томск. – 2021. С. 537 – 539.
9. **Oberemok I.A.** Gas hydrate deposit development in the Arctic: geocological and technical challenges // Творчество юных – шаг в успешное будущее. Арктика и её освоение. Материалы IX Всероссийской научной молодежной конференции с международным участием с элементами научной школы имени профессора М.К. Коровина. Национальный исследовательский Томский политехнический университет. – 2016. – С. 569 – 571.
10. **Оберемок И. А.** Литолого-геохимический анализ эволюции осадконакопления четвертичных отложений губы Буор-Хая с привлечением метода пиролиза Rock-Eval // Проблемы геологии и освоения недр: труды XXVI Международного симпозиума имени академика М.А. Усова студентов и молодых учёных, посвященный 90-летию со дня рождения Н.М. Рассказова, 120-летию со дня рождения Л.Л. Халфина, 50-летию научных молодежных конференций имени академика М.А. Усова. Том 1 /

- Томский политехнический университет. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета – 2022. – С. 133 – 135.
11. **Оберемок И.А.** Смещение форм нахождения химических элементов в очагах фокусированной разгрузки метан-содержащих флюидов на шельфе морей Восточной Арктики // Материалы Международного молодежного научного форума «Ломоносов-2023» / Отв. Ред. И.А. Алешковский, А.В. Андриянов, Е.А. Антипов, Е.И. Зимакова. [Электронный ресурс] – М.: МАКС Пресс, 2023.
 12. **Оберемок И.А.** Изменение форм нахождения химических элементов в донных осадках в местах фокусированной разгрузки метан-содержащих флюидов на шельфе морей Восточной Арктики // Проблемы геологии и освоения недр: труды XXVII Международного молодежного научного симпозиума имени академика М.А. Усова, посвященного 160-летию со дня рождения академика В.А. Обручева и 140-летию академика М.А. Усова, основателям Сибирской горно-геологической школы. Том 1 / Томский политехнический университет. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета. – 2023. – С. 40 – 42.
 13. **Оберемок И.А.** Влияние разгрузки метан-содержащих флюидов на химический состав поровых вод шельфа морей Восточной Арктики // Проблемы геологии и освоения недр: труды XXVIII Международного молодежного научного симпозиума имени академика М.А. Усова. Том 1 / Томский политехнический университет. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета. – 2024. – С. 162 – 163.
 14. **Оберемок И. А.,** Пургина Д. В., Моисеева Ю. А., Гершелис Е. В. Влияние разгрузки метан-содержащих флюидов на соотношение форм нахождения химических элементов в донных осадках на шельфе моря Лаптевых // Изучение водных и наземных экосистем: история и современность : тезисы докладов III Международной научно-практической конференции, 2 – 7 сентября 2024 г., Севастополь, Российская Федерация. Севастополь: ФИЦ ИнБЮМ. – 2024. – С. 345 – 347.
 15. **Оберемок И.А.,** Пургина Д. В., Моисеева Ю. А., Гершелис Е. В. Изменение соотношения форм нахождения химических элементов в донных осадках в ответ на разгрузку метан-содержащих флюидов на шельфе Восточно-Сибирского моря // Изучение водных и наземных экосистем: история и современность : тезисы докладов III Международной научно-практической конференции, 2 – 7 сентября 2024 г., Севастополь, Российская Федерация. Севастополь: ФИЦ ИнБЮМ. – 2024. – С. 348 – 349.